

влечет за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн.руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Этот материал можно использовать для размещения в составе ЭБС № 2011620088 по адресу www.kitbook.ru. **Нарушение авторских прав**



© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

Нарушение авторских прав влечет за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн.руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146 лишение свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессна», 2014. Все права защищены.

C.E. Wilkes
J.W. Summers
C.E. Daniels (Eds.)

PVC Handbook

With contributions by:

Mark T. Berard, A. William Coaker, Joseph A. Cowfer, Carlos Cruz, Charles Daniels, Rabeh Elleithy, Allen Godwin, Marcelo M. Hirschler, Thomas C. Jennings, Ronald C. Kaminski, Fred Krause, Leonard G. Krauskopf, James Lewis, Laurent Matuana, Andy Olah, John Patterson, Virgil Percec, David J. Poledna, Ella Rebinovitch, Ashok Shah, David Smalley, William H. Starnes, Jr., James W. Summers, James Throne, D'Lane Wisner, Donald E. Witenhafer, Joel Zazyczny.

HANSER

Hanser Publishers, Munich • Hanser Gardner Publications, Cincinnati

Этот текст можно использовать для размещения в интернете © В © № 2011620088 по адресу www.kimbook.ru. **Нарушение** авторских прав

Нельзя использовать данную книгу не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца авторских прав. Электронная книга доступна

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

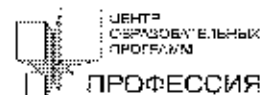
Ч. Уилки (ред.)
Дж. Саммерс (ред.)
Ч. Даниэлс (ред.)

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД

Справочник

Авторы разделов: Марк Т. Берард, Уильям Кокер, Джозеф А. Кауфер, Карлос А. Круз, Чарльз А. Даниэлс, Ребе Эплеити, Ален Годвин, Марсело М. Хиршлер, Томас К. Дженнингс, Рональд Камински, Фред Крауз, Леонард Г. Краускопф, Джеймс Льюис, Лоурен М. Матуана, Энди Олах, Джон Паттерсон, Верджил Персек, Дэвид Дж. Поледна, Элла Рабинович, Ашок Шах, Дэвид Смолли, Уильям Х. Старнс, Джеймс У. Саммерс, Джеймс Л. Трон, Дилэйн Уиснер, Дональд Е. Витенхафер, Джоел М. Зазыны

*Перевод с английского
под редакцией д-ра хим. наук, проф. Г.Е. Заикова*



Санкт-Петербург
2012

Зуєтка мисцопечення для розміщення в електронній версії: ISBN № 2011620088 по адресу www.e-library.ru. **Надруковано автором за власні кошти.**

Низкакак читать данную книгу не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца авторских прав. Электронная книга является

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

УДК 678.01;53
ББК 35.71 Англ

П50 **Поливинилхлорид.** Справочник / Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. (ред).
Пер. с англ. подред. Г.Е. Заикова. — СПб: ЦОП «Профессия», 2012 г. — 728 с., ил.

ISBN 978-5-93913-153-7
ISBN 1-53990-379-4 (англ.)

В русском переводе уникального справочника дан полный обзор важнейших аспектов, связанных с производством, переработкой и применением поливинилхлорида. Рассмотрена история получения ПВХ, уникальные характеристики данного полимера, производство мономера и его полимеризация. Несколько глав посвящены добавкам к ПВХ, которые расширяют области применения последнего — это стабилизаторы, смазки, пластификаторы, технологические добавки, наполнители, армирующие наполнители, а также присадки к смесям и сплавам. Наряду со специальными ПВХ-смолами, рассмотрен хлорированный ПВХ. В книге описывается получение сополимеров, их свойства и процессы производства изделий на их основе. Также подробно рассмотрены такие важные свойства как воспламеняемость, возгораемость, стойкость к воздействию атмосферных условий, а также вопросы конструирования и эксплуатации изделий. Одна из глав посвящена вопросам защиты окружающей среды, здоровья и безопасности жизни людей.

Большой объем информации и универсальность справочника оценят как опытные технологи, конструкторы и инженеры, так и начинающие специалисты.

УДК 678.01;53
ББК 35.71 Англ

All right reserved. Carl Hanser Verlag, Munich/FRG
Authorized translation from the original English language edition published by Carl Hanser Verlag,
Munich/FRG

Все права защищены
Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена
в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 1-53990-379-4 (англ.)
ISBN 978-5-93913-153-7

© Carl Hanser Verlag, Munich, 2007
Изд-во «Профессия», 2007
© ЦОП «Профессия», 2012
© Перевод, оформление: ЦОП «Профессия», 2012

Судебная экспертиза № 101/16/2008 по адресу www.kniprook.ru в соответствии с постановлением № 101/16/2008 от 12.08.2012 г. Судебная экспертиза № 101/16/2008 от 12.08.2012 г.

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. © ЦОП «Профессия» и издательство «Профессия»

Содержание

Предисловие к русскому изданию	19
Предисловие	21
1. Введение	22
1.1. Химия и физическая структура	22
1.1.1. Сырье	22
1.1.2. Содержание хлора и устойчивость к сгоранию	23
1.1.3. Морфология полимеризации	24
1.1.4. Уникальность ПВХ при плавлении	24
1.1.5. Свойства, которые зависят от состава и предыдущей переработки	25
1.1.6. Винил – термопластичный эластомер (ТПЭ)	25
1.1.7. Параметр растворимости ПВХ и легкость компаундирования	25
1.2. История поливинилхлорида	27
1.2.1. Потребности общества	27
1.2.2. Индустрия ПВХ – ответственность перед обществом	28
1.2.3. Исторические события	28
1.2.3.1. Хлор	28
1.2.3.2. Винилхлорид	28
1.2.3.3. Полимеризация	29
1.2.3.4. Начало производства ПВХ	29
1.2.3.5. Пластифицированный ПВХ как термопластичный эластомер	29
1.2.3.6. Провод и кабель	30
1.2.3.7. Трубопроводы и фитинги	30
1.2.3.8. Материалы для наружной обшивки, окон и упаковки	31
1.2.3.9. Международное общество инженеров по производству, переработке и применению пластмасс	31
1.2.3.10. Устойчивость к атмосферным воздействиям	32
1.2.3.11. Воздействие винилхлорида и осторожное обращение с ним	32
1.2.3.12. Переработка отходов	32
1.3. Экономическая значимость	33
1.3.1. Развитие промышленности ПВХ	33
1.3.2. ПВХ как главный термопластичный материал	34
1.3.3. ПВХ как термопластичный эластомер	36
1.3.4. ПВХ как технический термопласт	37
Литература	37
2. Мономер винилхлорид	40
2.1. Общая информация	40
2.2. Введение	40
2.3. Физические свойства	41
2.4. Реакции винилхлорида	42
2.4.1. Полимеризация	42
2.4.2. Реакции замещения по связи углерод–хлор	42
2.4.3. Окисление	44
2.4.4. Реакции присоединения	45
2.4.5. Фотохимия	46
2.4.6. Пирролиз	47
2.5. Производство	48

6	Содержание
2.5.1.	Прямое хлорирование этилена 48
2.5.2.	Оксихлорирование этилена 51
2.6.	Очистка этилендихлорида перед пиролизом 55
2.7.	Пиролиз этилендихлорида до винилхлорида 56
2.8.	Удаление побочных продуктов 58
2.9.	Экономические аспекты 59
2.10.	Экологические факторы 62
2.11.	Направления развития технологии 64
2.12.	Технические требования 68
2.13.	Факторы здоровья и безопасности 68
	Литература 70
3.	Полимеризация 77
3.1.	Основные положения 77
3.2.	Общее представление о процессе в суспензии 81
3.2.1.	Полимеризация 81
3.2.2.	Отпаривание 86
3.2.3.	Центрифугирование 87
3.2.4.	Сушка и сортировка 88
3.3.	Общие сведения о процессе в массе 88
3.4.	Специальные понятия 91
3.4.1.	Кинетика полимеризации 91
3.4.2.	Структура и формирование частицы полимера 93
3.4.3.	Перемешивание и дисперсанты 95
3.4.4.	Регенерация винилхлорида 97
3.4.5.	Увеличение производительности реактора 98
3.4.6.	Дефекты цепи и термостойкость 101
3.4.7.	Расширение диапазона молекулярных масс 102
3.4.8.	Сополимеризация 103
3.5.	Выводы 104
3.6.	Микросуспензионная и эмульсионная полимеризации 105
3.6.1.	Микросуспензионная полимеризация винилхлорида в сравнении с полимеризациями в эмульсии и суспензии 106
3.6.2.	Методика эксперимента и различные варианты 106
3.6.3.	Эмульсионная полимеризация винилхлорида в сравнении с микросуспензионной или суспензионной полимеризацией ПВХ 107
3.7.	Процесс периодической полимеризации 108
3.8.	Другие аспекты микросуспензионной и эмульсионной полимеризаций ПВХ 108
3.8.1.	Системы ПАВ 108
3.8.2.	Инициаторы 109
3.8.3.	Вода 109
3.8.4.	Сополимеры 109
3.9.	Микросуспензия первичных частиц 110
3.9.1.	Эмульсия первичных частиц 110
3.10.	Молекулярная масса 112
3.11.	Оборудование полимеризации 112
3.11.1.	Гомогенизатор 112
3.11.2.	Корпус реактора 112
3.11.3.	Смещение 113
3.11.4.	Отвод тепла 114

Содержание	7
3.12. Оборудование для последующей переработки	115
3.12.1. Удаление остаточного винилхлорида (отпаривание)	116
3.12.2. Сушка	117
3.12.3. Измельчение	118
3.12.4. Упаковка	118
3.13. Качество продукта	118
3.14. Безопасность и окружающая среда	119
Литература	120
4. Стабилизаторы и смазочные материалы ПВХ	121
4.1. Введение	121
4.2. Мировой рынок стабилизаторов и смазок ПВХ	122
4.3. Структура и деградация ПВХ	123
4.4. Общие положения о стабилизации ПВХ	126
4.5. Общие положения о смазывании ПВХ	128
4.6. Свинцовые стабилизаторы	129
4.6.1. История стабилизаторов на основе свинца	129
4.6.2. Производство свинцовых стабилизаторов	131
4.6.3. Механизм стабилизации свинцом	132
4.6.4. Наиболее широко применяющиеся свинцовые стабилизаторы	133
4.6.5. Сильные и слабые стороны свинцовых стабилизаторов	133
4.6.6. Уровни использования свинцового стабилизирующего/смазочного материала	135
4.7. Оловоорганические стабилизаторы	135
4.7.1. История оловоорганических стабилизаторов	136
4.7.2. Производство оловоорганического стабилизатора	139
4.7.3. Механизм стабилизации оловоорганическими соединениями	140
4.7.4. Коммерческое значение оловоорганических стабилизаторов	141
4.7.5. Синергетические добавки для оловоорганических стабилизаторов	142
4.7.6. Смазывающая способность оловоорганических стабилизаторов	143
4.7.7. Преимущества и недостатки оловоорганического стабилизатора	144
4.7.8. Уровни использования оловоорганического стабилизатора/смазки	144
4.8. Смешанные металлические стабилизаторы	145
4.8.1. История стабилизаторов на основе смешанных металлов	145
4.8.2. Производство соединений смешанных металлов	147
4.8.3. Механизм стабилизации смешанными металлами	148
4.8.4. Синергетические добавки стабилизаторов на основе смешанных металлов	151
4.8.4.1. Сложные эпоксиэфир	153
4.8.4.2. Фосфитные сложные эфиры	153
4.8.4.3. Второстепенные органические синергетические добавки	156
4.8.4.4. Неорганические поглотители кислоты	156
4.8.5. Преимущества и недостатки смешанных металлов	156
4.8.6. Уровень использования стабилизатора на основе смешанных металлов/смазки	157
4.9. Смазки для ПВХ	158
4.9.1. Внутренние и внешние смазки	159
4.9.2. Трехразрядная классификация смазок	160
4.9.3. Взаимодействие между смазками	162
4.9.4. Взаимодействие между стабилизатором и смазкой	165

8	Содержание
49.5.	Смазывающие стабилизаторы 166
49.7.	Стабилизатор и смазка в одном составе 166
49.8.	Источники получения смазок 168
49.8.1.	Нефтяные воски 168
49.8.2.	Синтетические углеводородные воски 168
49.8.3.	Минеральные воски 169
49.8.4.	Натуральные триглицериды 170
410.	Испытания стабилизаторов и смазок 171
410.1.	Испытания стабильности в печи 172
410.2.	Влияние прессования на прозрачность и цвет 173
410.3.	Динамическое измельчение 173
410.4.	Испытание стабильности в реометре с крутящим моментом 174
410.5.	Тест на плакирование 174
410.6.	Тест на летучесть 175
410.7.	Тесты на совместимость 176
410.8.	Несовместимости стабилизатор–стабилизатор 177
411.	Поставщики стабилизаторов и смазок для ПВХ 177
412.	Влияние стабилизаторов ПВХ на окружающую среду 177
412.1.	Общие проблемы окружающей среды 179
412.2.	Защита окружающей среды при использовании свинца 180
412.3.	Защита окружающей среды при использовании кадмия 181
412.4.	Защита окружающей среды при использовании бария 182
412.5.	Защита окружающей среды при использовании оловоорганических соединений 183
412.6.	Стабилизаторы, основанные на пицевых добавках 184
413.	Химия процессов деградации и стабилизации 187
414.	Механизм термического дегидрохлорирования 188
414.1.	Термически нестабильные структурные дефекты 188
414.2.	Гипотетические лабильные структуры 190
414.3.	Удлинение полиеновых последовательностей 191
414.3.1.	Ионные пары/квазиионный механизм 191
414.3.2.	Другие возможные механизмы 192
414.3.3.	Автокатализ 193
415.	Термическая стабилизация 195
415.1.	Общие механизмы 195
415.2.	Стабилизаторы, содержащие металлы 195
415.3.	Органические стабилизаторы 196
415.3.1.	Состабилизаторы 196
415.3.2.	Ведущие стабилизаторы (тиолы сложных эфиров) 197
	Литература 200
5.	Пластификаторы 204
5.1.	Введение 204
5.2.	Экскурс в историю 204
5.3.	Механизмы пластификации 205
5.4.	Типы пластификаторов 207
5.5.	Действие пластификатора 214
5.6.	Эффективность пластификатора 218
5.7.	Низкая температура 220
5.8.	Действие (скоротечность) пластификаторов 221

Содержание	9
5.9. Растворяющая способность, смешиваемость или совместимость	224
5.10. Технологичность	225
5.11. Рынок пластификаторов	225
5.12. Влияние пластификаторов на здоровье человека	227
5.13. Будущее пластификаторов	230
Литература	231
6. Технологические добавки и эластификаторы	233
6.1. Технологические добавки	233
6.1.1. Введение	233
6.1.2. Развитие	233
6.1.3. Роль технологических добавок в ПВХ	235
6.1.3.1. Повышение гомогенности расплава	235
6.1.3.2. Гомогенность расплава	237
6.1.3.3. Прочность, растяжимость и эластичность расплава	239
6.1.4. Преимущества технологических добавок в ПВХ	240
6.1.4.1. Экструзия	240
6.1.4.2. Экструзия вспененных материалов	241
6.1.4.3. Каландрование/термоформование	241
6.1.4.4. Литье под давлением	242
6.1.4.5. Выдувное формование	244
6.1.5. Поставщики технологических добавок	245
6.2. Эластификаторы	245
6.2.1. Введение	245
6.2.2. Развитие	246
6.2.3. Испытание жесткости и ударпрочности	247
6.2.3.1. Метод	247
6.2.3.2. Роль плавления (гелеобразование)	251
6.2.4. Теория эластификации	254
6.2.5. Эластификаторы – функционирование, особенности, типы	259
6.2.5.1. Модификаторы с predetermined размером частиц	260
6.2.5.2. Промежуточные модификаторы	262
6.2.5.3. Модификаторы с непредetermined размером частиц	263
6.2.5.4. Другие типы модификации	264
6.2.6. Выбор эластификаторов	264
6.2.7. Источники коммерческой информации	266
Литература	267
7. Наполнители и армирующие добавки	270
7.1. Минеральные наполнители матрицы ПВХ	270
7.1.1. Введение	270
7.1.2. Свойства минералов	270
7.1.3. Свойства частицы	271
7.1.3.1. Распределение частиц по размеру	271
7.1.3.2. Площадь поверхности	272
7.1.3.3. Оптические характеристики	273
7.1.3.4. Цвет	273
7.1.3.5. Соотношение геометрических размеров	274
7.1.3.6. Удельная масса / плотность	274
7.1.3.7. Твердость по Моосу	275

10	Содержание
7.1.3.8.	Упаковочная фракция частиц 275
7.1.4.	Промышленные минеральные наполнители и армирующие агенты..... 276
7.1.4.1.	Карбонат кальция (CaCO_3)..... 276
7.1.4.2.	Каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)..... 276
7.1.4.3.	Тальк [$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$]..... 277
7.1.4.4.	Слюда [$\text{K}_2\text{M}(\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{20})(\text{OH})_4$] (где M – Al, Fe, или Mg)..... 277
7.1.4.5.	Барит (BaSO_4)..... 278
7.1.4.6.	Волластонит [CaSiO_3]..... 279
7.1.4.7.	Сульфат кальция [$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$]..... 279
7.1.4.8.	Сеннит нефелина/полевошпат..... 279
7.1.4.9.	Стеклянные микросферы..... 279
7.1.5.	Использование и разработка для смесей ПВХ..... 280
7.1.6.	Обработка поверхности и технология связующих составов 282
7.1.6.1.	Стеараты 283
7.1.6.2.	Цирконаты, титанаты и циркоалюминаты..... 283
7.1.6.3.	Силаны..... 283
	Литература 284
7.2.	Натуральные наполнители для матрицы ПВХ..... 284
7.2.1.	Введение..... 284
7.2.2.	Характеристики натуральных волокон..... 286
7.2.2.1.	Структура древесины..... 286
7.2.2.2.	Химический состав древесины..... 287
7.2.3.	Композиты ПВХ с натуральными волокнами..... 288
7.2.3.1.	Влияние технологических условий переработки..... 290
7.2.3.2.	Влияние добавок, присутствующих в составах..... 291
7.2.3.3.	Вспенивание композитов ПВХ/натуральные волокна..... 302
7.2.3.4.	Износостойкость композитов ПВХ с натуральными волокнами..... 307
	Литература 310
8.	Смеси и сплавы на основе ПВХ..... 314
8.1.	Введение 314
8.2.	Смеси ПВХ с высокой термостойкостью..... 316
8.2.1.	Сополимеры глутаримида..... 316
8.2.2.	Акрилонитрил-Бутадиен-Стирольные (АБС) смеси..... 317
8.2.3.	Suprel..... 317
8.2.4.	Смеси сополимера стирола и малеинового ангидрида (СМА)..... 318
8.3.	Эластичные смеси ПВХ..... 318
8.3.1.	Смеси сополимеров бутадиена и акрилонитрила..... 319
8.3.2.	Смеси поликетонов..... 323
8.4.	Агенты, улучшающие совместимость (компабилизатор)..... 323
8.5.	Выводы..... 324
	Литература 325
9.	Процессы приготовления смесей..... 326
9.1.	Введение 326
9.2.	Связь между полимеризацией и приготовлением смеси..... 327
9.3.	Смешение компонентов в форме порошков..... 328
9.3.1.	Роль высокоскоростного смешения..... 328
9.3.2.	Проблемы агломерации при высокоскоростном смешении..... 331
9.3.3.	Решения проблемы агломерации при высокоскоростном смешении..... 331

Содержание	11
9.3.4. Течение и упаковка порошка.....	332
9.3.5. Удаление мономера винилхлорида.....	333
9.3.6. Добавление пластификатора.....	333
9.4. Распределение и дисперсия ингредиентов.....	335
9.4.1. Эффективное диспергирование.....	336
9.4.1.1. Межфазное натяжение при диспергировании.....	336
9.4.1.2. Совместимость материалов при дисперсии.....	336
9.4.1.3. Работа по удлинению при дисперсии.....	337
9.4.2. Температурные требования.....	340
9.4.3. Предотвращение сдвигового нагрева.....	342
9.5. Переработка порошка двухшнековой экструзией.....	344
9.6. Переработка порошка в композицию с помощью закрытого порционного смесителя (смеситель Бенбери) и вальцов.....	345
9.7. Переработка порошка в композицию в закрытом смесителе непрерывного действия и на вальцах.....	346
9.8. Переработка порошка в композицию в ходе одношнекового смешения.....	348
9.9. Переработка порошка в композицию на одношнековом экструдере с возвратно-поступательным движением шнека.....	349
9.10. Переработка порошка в композицию смешением в двухшнековом экструдере.....	351
9.11. Выводы.....	352
Литература.....	353
10. Эластичный ПВХ.....	354
10.1. Источники.....	354
10.2. Типы полимеров ПВХ, используемых в эластичных приложениях.....	355
10.3. Строение частиц ПВХ, используемых в производстве эластичных изделий.....	358
10.4. Предпочтительные способы производства эластичного ПВХ.....	361
10.5. Составление смесей эластичного ПВХ.....	364
10.5.1. Разработка рецептуры.....	364
10.5.2. Общие проблемы разработки рецептуры.....	364
10.5.3. Свойства, обычно определяемые для полужестких и эластичных продуктов из ПВХ.....	367
10.6. Добавки, используемые в композициях эластичных ПВХ.....	370
10.6.1. Жидкие пластификаторы и твердые пластификаторы.....	370
10.6.2. Стабилизаторы на основе свинца.....	374
10.6.3. Смешанные металлические стабилизаторы.....	376
10.6.4. Наполнители.....	377
10.6.5. Смазки.....	381
10.6.6. Светостабилизаторы.....	381
10.6.7. Ингибиторы горения и присадки, снижающие дымность.....	384
10.6.8. Другие добавки.....	385
10.7. Изделия из эластичных и полужестких ПВХ.....	385
10.8. Технические требования и контроль качества изделий из эластичных ПВХ.....	404
10.8.1. Прочность на растяжение после старения в печи.....	404
10.8.2. Термостабильность, измеряемая крутильным вискозиметром.....	406
10.8.3. Вязкость расплава.....	406
10.8.4. Твердость.....	407
10.8.5. Низкотемпературная хрупкость.....	407
10.8.6. Совместимость пластификаторов.....	408
10.8.7. Влага.....	408

12	Содержание
10.8.8.	Грубая дисперсия, загрязнение и смоляные гели 409
10.8.9.	Небольшие дефекты и поверхностные явления 409
10.9.	Нормативные вопросы 409
10.10.	Тенденции дальнейшего развития 409
	Литература 410
11.	ПВХ специального назначения 412
11.1.	Дисперсионные и смешанные смолы 413
11.2.	Порошковые смолы 420
11.2.1.	ПВХ для порошковых покрытий и пресс-порошок 420
11.3.	Специальные суспензионные смолы на основе ПВХ 421
11.3.1.	Смолы сверхвысокой молекулярной массы 422
11.3.2.	Сверхвысокоабсорбирующие смолы 423
11.3.3.	Магирующие смолы 426
11.3.4.	Специальный класс эмульсионных смол 426
11.4.	Сополимерные смолы 428
11.4.1.	Традиционные ВХ/ВАц сополимеры 429
11.4.2.	Полимеры, полимеризуемые в растворе 429
11.4.3.	Эластомерные смолы 430
11.5.	Обзор хлорированных ПВХ-материалов и областей их применений 431
11.5.1.	Введение 431
11.5.2.	Процесс хлорирования 432
11.5.3.	Хлорированные поливинилхлоридные композиции 434
11.5.4.	Применение хлорированных полихлорвиниловых композиций 434
11.5.4.1.	Водоснабжение при повышенных температурах 435
11.5.4.2.	Обращение с коррозионно-опасными жидкостями при повышенных температурах 439
11.5.4.3.	Системы пожаротушения на основе изделий ХПВХ 440
11.5.4.4.	Другие изделия на основе ХПВХ 442
11.5.5.	Заключение 442
	Литература 442
12.	Физические свойства ПВХ 444
12.1.	Введение 444
12.2.	Характеристика на молекулярном уровне 444
12.3.	Характеристика на уровне частиц 448
12.4.	Характеристика ПВХ-компаундов 453
12.5.	Типичные лабораторные требования к определению характеристик 463
12.6.	Другие свойства 464
12.7.	Заключение 466
	Литература 466
13.	Горючесть и термоустойчивость 468
13.1.	Введение 468
13.2.	Тепловое разрушение и термическое разложение 468
13.3.	Термическое разложение и термоустойчивость 473
13.4.	Поведение при горении: общие положения 473
13.5.	Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний 475
13.5.1.	Воспламеняемость 475
13.5.2.	Простота тушения 490

Содержание	13
13.5.3. Горючесть	492
13.5.4. Распространение пламени	494
13.5.5. Выделение тепла	499
13.5.6. Задымленность	508
13.6. Ингибирование горения и подавление дыма	514
13.6.1. Токсичность дыма	517
13.6.2. Моделирование пожаров и оценка опасности пожара	520
Литература	520
Приложение 1. Определения пожарной безопасности	526
Приложение 2. Значение основных пожарных свойств для конического калориметра	530
14. Разрушение ПВХ под влиянием атмосферных воздействий	531
14.1. Введение	531
14.2. Механизм атмосферного воздействия	531
14.3. Сравнение влияния атмосферных явлений на ПВХ и другие полимеры	535
14.4. Методы испытаний устойчивости к воздействию атмосферных явлений	537
14.4.1. Подвергание внешнему воздействию вне помещений	537
14.4.2. Ускоренная лабораторная экспозиция	538
14.4.3. Стандарты на основе испытаний на воздействие атмосферных явлений ...	539
14.5. Факторы, воздействующие на эксплуатационные свойства ПВХ при работе вне помещений	539
14.5.1. Стабильность цвета	539
14.5.1.1. Стабилизаторы	540
14.5.1.2. Красители	542
14.5.1.3. Влияние карбоната кальция на устойчивость к воздействию атмосферных явлений	545
14.5.1.4. Влияние условий переработки на устойчивость цвета к воздействию атмосферных явлений	545
14.5.2. Сохранение ударной прочности	547
14.5.2.1. Смола ПВХ	547
14.5.2.2. Эластификатор	547
14.5.2.3. Стабилизатор	548
14.5.2.4. Наполнитель	548
14.5.2.5. Условия переработки смеси	550
14.5.3. Стабильность геометрических размеров	550
14.5.3.1. Свойства материала	551
14.5.3.2. Влияние конструкции изделия	553
14.6. Современные тенденции в промышленности	554
14.7. Заключение	556
Литература	556
15. Переработка ПВХ	558
15.1. Введение	558
15.2. Производство изделий на основе жесткого ПВХ	560
15.2.1. Экструзия	560
15.2.1.1. Одношнековый экструдер	560
15.2.1.2. Двухшнековый экструдер	564
15.2.1.3. Сравнение цилиндрических и конических двухшнековых экструдеров	567

15.2.1.4.	Движение расплава к экструзионной головке	568
15.2.1.5.	Экструдер с шестеренчатым насосом	569
15.2.1.6.	Общие понятия о конструкции экструзионной головки	570
15.2.1.7.	Экструзия вспененных изделий	576
15.2.1.8.	Калибровка и отвод	579
15.2.2.	Каландрование	580
15.2.3.	Литье под давлением	588
15.2.3.1.	Термопластавтомат	584
15.2.3.2.	Конструкция литейной формы	588
15.2.4.	Раздувное формование	592
15.2.4.1.	Экструзионно-раздувное формование	592
15.2.4.2.	Литье с раздувом	598
15.2.5.	Термоформование	599
15.2.5.1.	Термоформование тонкого листа	599
15.2.5.2.	Термоформование толстого листа	608
15.2.6.	Прессование с высокочастотным нагревом	612
15.3.	Переработка композиционных полимерных материалов на основе ПВХ	614
15.3.1.	Наполнители	614
15.3.2.	Вспененный ПВХ	617
15.3.3.	Влияние наполнителей и армирующих агентов на вязкость	620
15.3.4.	Влияние растворенных газов на вязкость	628
15.3.5.	Роль добавок	628
15.4.	Переработка ПВХ-содержащих полимеров	624
15.4.1.	Хлорированный ПВХ	624
15.4.2.	ПВХ-АБС	625
15.4.3.	ПВХ-ПММА	626
15.5.	Переработка пластифицированного ПВХ	626
15.5.1.	Переработка в жидком состоянии	627
15.5.1.1.	Нанесение покрытий	627
15.5.1.2.	Формование полых изделий заливкой и медленным вращением формы	629
15.5.1.3.	Центробежное формование	629
15.5.2.	Переработка мягких материалов	638
15.5.3.	Переработка полужестких материалов	634
15.5.3.1.	Экструзия	634
15.5.3.2.	Раздувное формование	634
15.5.3.3.	Литье под давлением	635
15.6.	Способы соединения деталей	635
15.6.1.	Ультразвуковая сварка	635
15.6.2.	Сварка растворителем	635
15.6.3.	Сварка нагретым инструментом	636
15.6.4.	Механическое крепление	637
	Литература	637
16.	Конструирование изделий	642
16.1.	Введение	642
16.2.	Производство хорошего изделия	642
16.3.	Конструирование изделий для литья под давлением	644
16.4.	Влияние технологических параметров переработки	646
16.5.	Свойства материалов отлитых изделий	650

Содержание	15
16.6. Влияния условий эксплуатации	655
16.7. Заключение	656
Литература	657
17. Области применения ПВХ: стандарты и нормы, составы исходных композиций	659
17.1. Введение	659
17.1.1. Источники информации в различных областях применения	661
17.1.1.1. Организации	661
17.1.1.2. Стандарты и нормативы	662
17.2. Трубы	668
17.2.1. Организации	668
17.2.2. Системы водоснабжения	668
17.2.3. Дренаж, слив и вентиляция	664
17.2.4. Составы исходных композиций	664
17.3. Строительство	665
17.3.1. Сайдинг	665
17.3.2. Окна и двери	667
17.3.2.1. Заборы и перила	668
17.3.2.2. Настилы	668
17.3.3. Напольные покрытия	669
17.3.4. Однослойные кровельные материалы	669
17.3.5. Другие строительные изделия	670
17.3.5.1. Настенные покрытия	670
17.3.5.2. Прокладочный материал для захоронений отходов	670
17.3.5.3. Расширительные соединения	670
17.4. Потребительские товары и предметы домашнего обихода	670
17.4.1. Эластичные изделия	672
17.5. Упаковочные материалы	673
17.6. Электротовары/электроника	673
17.6.1. Кабель-каналы	676
17.7. Транспорт/автомобили	676
17.8. Другие приложения	676
17.8.1. Медицинские изделия	676
17.8.2. Покрытия	677
17.9. Организации	677
Литература	680
18. ПВХ: безопасность, охрана окружающей среды и здоровья	681
18.1. Введение	681
18.1.1. Размер производства и показатели безопасности	681
18.2. Обзор нормативных документов по мономерам и полимерам (ДХЭ, МВХ, ПВХ)	682
18.2.1. Выбросы в окружающую среду в США	683
18.2.2. Допустимые концентрации в воздухе вблизи предприятий	683
18.2.3. Содержание в рабочей зоне	683
18.2.4. Диоксины	684
18.3. Процессы компаундирования	686
18.3.1. Исходные материалы	686
18.3.1.1. ПВХ смолы: безопасное обращение	686

16	Содержание
18.3.1.2.	ХПВХ 688
18.3.1.3.	Стабилизаторы 689
18.3.1.4.	Пластификаторы 691
18.3.2.	Технологические операции 692
18.3.2.1.	Производство и материалы: смола и компаундирование 692
18.3.2.2.	Содержание вредных веществ и выбросы в рабочей зоне 697
18.3.2.3.	Безопасность 697
18.3.2.4.	Пыль ПВХ 698
18.3.3.	Изготовление изделий 698
18.3.3.1.	Общие сведения 698
18.3.3.2.	Факторы опасности, связанные с оборудованием 699
18.4.	Применение 700
18.4.1.	Строительство 701
18.4.1.1.	Трубы и фитинги 701
18.4.1.2.	Сайдинг, окна и эбры/настилы/перила 708
18.4.2.	Упаковка 708
18.4.3.	Медицинские изделия 710
18.4.4.	Автомобили 711
18.4.5.	Игрушки 718
18.4.6.	Безопасность и токсичность при сгорании 714
18.5.	Завершение срока эксплуатации 717
18.5.1.	Сокращение отходов, повторное использование и переработка 717
18.5.2.	Сжигание 721
18.5.3.	Захоронение 721
	Литература 721

Сведения об авторах

Чарльз Уилкс
President, Pilgrim Group
2141 Pilgrim Way Akron, OH 44313
(330) 864-7978
wilkes@epicpoly.org

Джеймс Саммерс
P3 Consultants
29751 Wolf Road
Bay Village, OH 44140-1865
(440) 835-1966
jws1966@ameritech.net

Чарльз Даниэльс
Materials Performance Consulting
242 Sunset Road
Avon Lake, OH 44012
(440) 933-2146
danielc@comcast.net

Марк Берард
DuPont Dow Elastomers, LLC
Bldg. 2307, LA Highway 1
Plaquemine, LA 70765
(225) 353-8418
mark.t.berard@dupont-dow.com

Уильям Коуер
6726 Chadbourne Drive
North Olmsted, OH 44070
(440) 235-4101
wcoaker@att.net

Джозеф Кауфер
CPC Cowfer Consulting
522 Rockwood Court Avon Lake,
OH 44012
(440) 930-5834
jcowfer@comcast.net

Карлос Круз
Rohm & Haas Company
727 Norristown Road
P.O. Box 904
Spring House, PA 19477
(215) 641-7378
ccruz@rohmmaas.com

Ребе Эллентх
Elastollan TPU BASF Corporation
1609 Biddle Ave Wyandotte, MI 48192
rheleithy@yahoo.com

Ален Годвин
ExxonMobil Chemical
5200 Bayway Drive Baytown,
TX 77520-2101
(281) 834-1015
allend.godwin@exxonmobil.com

Марсело Хиршлер
GBH International
2 Friar's Lane
Mill Valley, CA 94941
(415) 388-8278
ghbhint@aol.com

Томас Дженингс
18200 South Park Boulevard
Shaker Heights, OH 44120
(216) 921-7990
TomCJennings@aol.com

Рональд Каммерон
P3 Consultants
32386 Brandon Place Avon Lake, OH 44012
(440) 933-8942
buckaron@msn.com

Фред Краус
6384 Gale Drive Seven Hills, OH 44131
(216) 524-8936
fkrause7@compuserve.com

Леонард Краускопф
Vinyl Consulting Co., Inc.
13919 Woodland Ridge Avenue Baton Rouge, LA
70816-2734
(225) 752-7675
lenkrauskopf@cox.net

Джеймс Льюис
PolyOne Corporation
PolyOne Center Avon Lake, OH 44012
(440) 930-3032
James.Lewis@polyone.com

Лоурен Матуана
College of Agriculture and Natural Resources
Department of Forestry
26 Natural Resources
Michigan State University
East Lansing, MI 48824-1222
(517) 353-4616
matuana@msu.edu

Энди Олах
Novcon, Inc.
9911 Brecksville Road Brecksville, OH 44141
(216) 447-7381
andyolah@novconinc.com

Джон Паттерсон
Consultant
3126 Fairfield Street
Philadelphia, PA 19136
(215) 464-2450
j_patt@verizon.net

Дэвид Полюдна
PolyOne Corporation
PolyOne Center Avon Lake, OH 44012
(440) 930-1533
david.poledna@polyone.com

Элла Рабинович
P3 Consultants
31925 Tracy Lane
Solon, OH 44139 (440) 248-2739
ella.rabinovitch@adelphia.net

Ашок Шах
12181 Park Cliff Rd Strongsville, OH 44136
(440) 572-3794
Ashok.shah@sbcglobal.net

Дэвид Смолли
Management Consultant
5719 Havenwoods Houston, TX 77066
(281) 580-3310
smalleys@swbell.net

Уильям Старк
College of William & Mary
Department of Chemistry
Williamsburg, VA 23187-8795
(757) 221-2552
whstar@wm.edu

Джеймс Саммерс
P3 Consultants
29751 Wolf Road
Bay Village, OH 44140-1865
(440) 895-1966
jws1966@ameritech.net

Джеймс Трон
Sherwood Technologies, Inc.
1797 Santa Barbara Drive Dunedin,
FL 34698-3347
(727) 734-5081
throne@foamandform.com

Дилэйни Уизнер
D'Lane Wisner & Associates, LLC
3407 Antony Drive
Broadview Heights, OH 44147
(440) 717-9594
dlwisner@cox.net

Дональд Витенхафер
Donald E. Witenhafer, Ph.D., Inc.
6045 Glennbart Place Dublin, OH 43017
(614) 761-8308
Witenhaferd@cs.com

Джоел Зазычны
Imerys Performance Minerals
100 Mansell Court, Suite 300
Roswell, GA 30076
(770) 645-3664
jzazyчны@imerys.com

Предисловие к русскому изданию

Изучать что-либо и не задумываться над выученным —
абсолютно бесполезно.
Задумываться над чем-либо, не изучив предмета раздумий,
опасно.
Конфуций

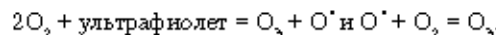
Поливинилхлорид (ПВХ) — один из самых многотоннажных полимеров, который производится во всем мире. Большое производство ПВХ обусловлено рядом факторов, в том числе: доступностью исходного сырья, относительной легкостью и дешевизной его производства, хорошими физико-механическими свойствами, огромными возможностями по его применению в технике, сельском хозяйстве и быту.

Однако у ПВХ в последние два десятилетия появился «недруг» — это движение «зеленых» за охрану окружающей среды. Представители этого движения утверждают: «В ПВХ есть хлор, а если он есть, то рано или поздно он попадет в стратосферу и разрушит озоновый слой, который предохраняет человечество от жесткого ультрафиолета солнца».

Сторонники ПВХ парируют: «ПВХ очень стабильный полимер и его разложение (с выделением хлористого водорода — соляной кислоты) идет очень медленно, а значит и влияние продуктов разложения ПВХ будет минимальным».

Противники ПВХ — сторонникам: «Да, это так, но изделий из ПВХ много, а поэтому эффект от его разложения будет значительным».

Это долгий спор, где каждая сторона выдвигает весомые аргументы. Я сторонник ПВХ и поэтому постараюсь объяснить противникам, что их волнения беспочвенны и неуместны. Прежде всего, о разложении озонового слоя в стратосфере соединениями хлора. Нет сомнений, что хлор вступает в фотохимические реакции в стратосфере и разлагает озон, но для создания озона вновь нужны лишь две вещи: кислород и ультрафиолет. Вот и все. А это значит, что озон вновь возрождается как «птица Феникс»:



Итак, довод тех, кто считает, что озона не будет в стратосфере из-за хлора, который туда «закачивает» человечество, противоречит основам химии. Противники могут сказать: «А как же насчет озоновых дыр?» Я думаю, что такие дыры были в стратосфере всегда, только люди раньше не умели их замерять, а потому и не знали об их существовании.

Хуже другое: при горении ПВХ образуются диоксины, которые вызывают у людей (и животных) массу различных заболеваний, в том числе и онкологических. Однако эта проблема решается, то есть будет решена. Для этого в изделия из ПВХ следует добавлять антипирены (вещества, снижающие горючесть полимерных материалов) на основе нанокompозитов из глин. На поверхность глин следует прививать катализаторы разложения хлорорганических соединений. Диоксины — это не одно соединение, но сотня химических соединений. Одни из них более токсичны, а другие менее токсичны. А это значит, что нам с помощью катализаторов нужно

включает за собой гражданско-правовую (ПК РФ Ст.12,125,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать материалы, опубликованные в электронном виде, для воспроизведения, распространения, перепродажи, копирования, модификации, создания производных произведений, а также для любых других целей, не связанных с личным использованием.

направить процесс термоокислительного разложения ПВХ по пути образования малотоксичных диоксинов. Итак, диоксинов нам не избежать, но получать малотоксичные диоксины вместо высокотоксичных — это сделать можно.

Это реабилитирует ПВХ и изделия из него, что очень важно для прогресса в области полимерного материаловедения.

Настоящий сборник достаточно полно освещает проблему ПВХ от науки до практики (*Research – Development – Production*). Он будет полезен широкому кругу читателей: студентам и аспирантам, специализирующимся в области ПВХ и материалов на его основе, инженерам и техникам, научным сотрудникам, работающим в области фундаментальной и прикладной науки о высокомолекулярных соединениях.

Эта книга интересна и потому, что за последние годы в нашей стране не было опубликовано ничего существенного по ПВХ (по синтезу, изучению свойств и применению). Последние монографии, известные редактору русского перевода, были опубликованы у нас в стране в 1982 г. (Минскер К. С., Колесов С. В., Заиков Г. Е. Старение и стабилизация полимеров на основе винилхлорида. — М.: Наука, 1982. — 286 с.) и в 1990 г. (Заиков Г. Е. Деструкция и стабилизация полимеров. — М.: МИТХТ, 1990. — 251 с.).

Недостатком этого сборника является то, что его организаторы не пригласили к написанию глав книги российских ученых, что неправильно, так как в нашей стране есть большое число ученых по ПВХ и его применению. Советские (российские) ученые внесли и вносят достойный вклад в общемировую науку и практику по ПВХ. Тут следует упомянуть прежде всего школу ученых, руководителем которой был проф. Карл Самойлович Минскер (Башкирский государственный университет, г. Уфа), а также группы ученых под руководством проф. Валентина Васильевича Гусева (Институт полимеров им. В. А. Каргина, г. Дзержинск), проф. Бориса Борисовича Троицкого (Институт меллоорганической химии им. Г. А. Разуваева, Нижний Новгород), академика Александра Александровича Берлина (Институт химической физики им. Н. Н. Семенова, Москва) и к. х. н. Владимира Степановича Пудова (Институт биохимической физики им. Н. М. Эммануэля). В нашей стране имеется очень большое число групп ученых в институтах прикладного профиля, где занимаются ПВХ и его применением.

Надеюсь, что читатели найдут для себя в этой книге много интересного.

Редактор русского перевода книги
д-р. х. н., профессор, заслуженный деятель науки России
Г. Е. Заиков

Предисловие

Это большая честь, что книга «ПВХ. Справочник» переведена на русский язык. Мы уверены, что специалисты с многолетним опытом подготовят заслуживающий внимания перевод. Авторы книги имеют опыт работы с лабораториями компании *BFGoodrich*, где было разработано большое количество промышленных технологий, с фирмами-поставщиками, где были реализованы многие достижения в области производства поливинилхлорида, а также с Академией, которая внесла значительный вклад в более глубокое понимание ПВХ.

Мы выражаем особую благодарность профессору Геннадию Ефремовичу Заикову из Института биохимической физики им. Н.М. Эммануэля Российской Академии наук за его участие и содействие в подготовке перевода справочника.

Я также благодарю своих соредакторов Чака Уилки и Чака Дэниелса, которые значительно упростили задачу превращения книги в единое целое.

В данный справочник мы включили различные аспекты, связанные с поливинилхлоридом. Мы рассмотрели историю ПВХ, уникальные характеристики данного полимера, производство мономера и его полимеризацию. Несколько глав справочника посвящены присадкам к поливинилхлориду, которые расширяют области применения последнего и позволяют рассматривать его как наиболее легко компаундируемый полимер в мире. Такими присадками являются стабилизаторы, смазки, пластификаторы, технологические добавки, наполнители, армирующие наполнители, а также присадки к смесям и сплавам. Наряду со специальными ПВХ смолами, рассмотрен хлорированный ПВХ. В справочнике представлены технологические главы, описывающие приготовление рассматриваемого соединения и процессы производства товарных продуктов на его основе. Описаны свойства соединения, в том числе эластичного и жесткого ПВХ. Мы также подробно обсудили такие важные свойства, как воспламеняемость, возгораемость, способность переносить атмосферные условия, а также рассмотрели вопросы разработки конструктивных изделий. Одна из глав описывает физические свойства и характеристики ПВХ. Часто ПВХ несправедливо критикуют с точки зрения вреда окружающей среде, здоровью и безопасности жизни людей, и одна из глав содержит достоверную информацию по данным вопросам, которая показывает, что промышленность предпринимает необходимые меры для обеспечения экологической безопасности.

Мы надеемся, что информация и мнения, представленные в данном справочнике помогут в развитии и расширении областей применения ПВХ во всем мире.

Джеймс У. Саммерс
Бэй Виллидж, Огайо
апрель 2006

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

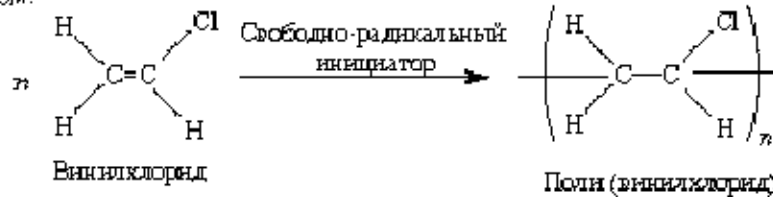
Настоящая часть является частью книги и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного согласия автора. Любое использование этой книги без разрешения автора является нарушением авторских прав.

1. ВВЕДЕНИЕ

Дж. У. Саммерс

1.1. Химия и физическая структура

Химическое строение и физическая структура поливинилхлорида [*Chemical Abstracts Ref. No. 9002-86-2*] позволяют считать данный полимер универсальным материалом. ПВХ (зачастую называемый просто «винил») в промышленности получают свободно-радикальной полимеризацией винилхлорида (некоторые механизмы полимеризации ПВХ будут описаны в главе 3). В зависимости от дальнейшего применения ПВХ производят с различной молекулярной массой: ПВХ с молекулярной массой $M_w = 39\,000$ (собственная вязкость 0,51, $K = 49$, средневесовая степень полимеризации 625) используется в литье под давлением тонкостенных изделий [1, 2], а ПВХ с молекулярной массой $M_w = 168\,000$ (характеристическая вязкость 1,60, $K = 91$, средневесовая степень полимеризации 2700) — для получения пластифицированного ПВХ (пластиката), известного своей остаточной деформацией при сжатии [3]. Сшитый ПВХ используется как матирующая добавка [3]. В простом виде химическая реакция выглядит следующим образом:



Величина n варьируется от 625 до 2700 в зависимости предполагаемого назначения материала.

1.1.1. Сырье

Винил получают при производстве этилена крекингом нефти и природного газа. Этилен взаимодействует с хлором, продуктом электролиза соли (NaCl), с образованием дихлорэтана (ДХЭ), который далее перерабатывается в мономер — винилхлорид. На производство ПВХ идет менее 0,3% мировых запасов нефти и газа и около 35% мировых запасов хлора. В связи с тем что ПВХ на 57% состоит из хлора, он значительно меньше зависит от сокращающихся запасов нефти и газа, чем другие полимеры (рис. 1.1). Производство соли для дальнейшего получения хлора практически неограниченно, так как она является основным компонентом морской воды. Она также об-

разует обширные кристаллические отложения по всему земному шару. Большинство полимеров имеют углеводородную природу и поэтому напрямую зависят от запасов нефти и газа. Таким образом, ПВХ — уникальный полимер и с точки зрения сырьевых источников его получения.

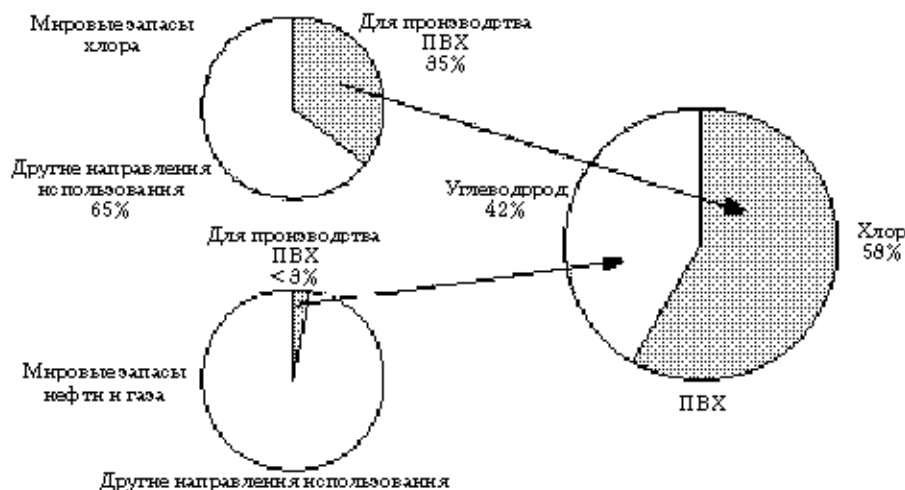
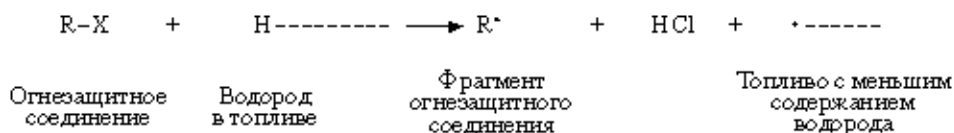


Рис. 1.1. Сырьевые источники производства ПВХ

1.1.2. Содержание хлора и устойчивость к сгоранию

Виниловые соединения обычно содержат до 50% хлора. Поэтому при сгорании ПВХ дает лишь половину топливной энергии по сравнению с другими полимерами. Галогены в качестве ингибиторов горения и хлор, содержащиеся в ПВХ, дополнительно обеспечивают огнеупорность благодаря наличию конденсированной и газовой фаз за счет механизмов улавливания радикалов и гашения пламени [4–8]. По-видимому, это связано с протеканием реакции между нейтральным галогеном и водородом, содержащимся в топливе, в результате которой водород, как элемент топлива, отщепляется и образует галогенид водорода. Таким образом, винил является уникальным по своей огнестойкости, так как характеризуется пониженным внутренним содержанием топлива. По сравнению с другими полимерами он способен образовывать хлористый водород в конденсированной фазе, снижая количество имеющегося топлива, а также способен дезактивировать водород, попадающий в газовую фазу из топлива. Химия описанного процесса может быть представлена следующим образом:



Жесткие ПВХ-смеси легко проходят лабораторные испытания по оценке огнестойкости и обычно соответствуют классу UL-94 V-0. Испытания показали, что про-

вносит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Полная ответственность за содержание информации несут авторы. Все права защищены. Без повторения в любой форме. Без использования материалов в печатных изданиях, в сети Интернет и других электронных средствах связи.

исходит почти немедленное затухание и пламя исчезает без образования горящих капель. Чтобы приблизиться к ПВХ по огнестойкости, для большинства других полимеров необходимо введение галогенсодержащих соединений или больших количеств негорючих минеральных добавок.

Основную опасность при горении представляют монооксид углерода и высокие температуры; однако для полимерных материалов, отличных от винила, особой проблемой является их легкая воспламеняемость. При принудительном горении винила образуется монооксид углерода, диоксид углерода и хлористый водород. Среди них наибольшую опасность представляет монооксид углерода [9]. Хлористый водород — это отравляющий газ, который при значительной концентрации представляет смертельную опасность, однако при естественном сгорании такой объем газа никогда не достигается. Уровень смертности от пожаров в США в настоящее время снижается: с 76 человек на миллион в 1940-х гг. до 29 человек на миллион в 1980-х гг. Не смотря на то что эти цифры в прямую не связаны с увеличением использования ПВХ, наблюдаемая тенденция к снижению появилась именно в то время, когда использование ПВХ возросло [10–12]. По результатам сотен вскрытий жертв пожаров в США было установлено, что ни одна из смертей не наступила в результате сгорания ПВХ и отравления хлористым водородом [13]. Тем не менее даже при высокой эффективности действия галогенов по снижению опасности пожаров любое использование хлора, включая его использование в ПВХ, продолжает подвергаться серьезной критике со стороны защитников окружающей среды. Обычно наибольшей критике подвергается факт образования диоксина. Однако в ходе исследования процессов горения не было обнаружено никаких доказательств того, что присутствие ПВХ в отходах негативно влияет на уровень содержания диоксина, образующегося при сжигании [14, 15].

1.1.3. Морфология полимеризации

ПВХ — один из немногих полимеров, нерастворимый в своем мономере, и поэтому в процессе полимеризации уже при малых конверсиях возникает осадок [16]. Этим же объясняется редкая возможность контролировать и влиять на морфологию в течение полимеризации за счет использования поверхностно-активных веществ на поверхности раздела полимер–мономер [17].

Подобная способность контролировать морфологию частиц способствует удалению мономера до требуемого значения — менее чем 5 ppb* — для таких областей применения, как, например, производство пищевых контейнеров. Такое низкое содержание мономера в полимере для большинства других материалов недостижимо.

1.1.4. Уникальность ПВХ при плавлении

Высокосиндиотактичный ПВХ (в котором атомы хлора перемещаются с одной стороны плоскости атомов углерода на другую) образует кристаллическую структуру, которая практически не плавится [18, 19]. Поэтому наличие в ПВХ небольших

*parts per billion (ppb) — частей на миллиард

участков синдиотактичности и небольших бахромчатомицеллярных кристаллитов [20] приводит к невозможности полного расплавления ПВХ в процессе переработки [21, 22]. Так как ПВХ перерабатывается без полного расплавления, расплав материала течет в виде «лучков», состоящих примерно из 10 млн макромолекул (первичные частицы потока в диаметре составляют примерно 1 мкм). Подобное поведение очень редко наблюдается для других полимеров — большинство материалов образуют поток из полностью расплавленных молекул. Это обеспечивает ПВХ уникальные преимущества при экструзии. В то время как другие полимеры обладают большей величиной упругого восстановления при ударе и вызывают разбухание экструдата уже при низких температурах плавления, в случае использования ПВХ-смесей разбухание происходит в меньшей степени [23].

1.1.5. Свойства, которые зависят от состава и предыдущей переработки

Расплав ПВХ в виде пучков и его способность контролировать количество плавящихся и молекулярных сплетений обуславливает зависимость свойств ПВХ не только от состава, но и от условий предыдущих переработок. При низких температурах плавления единицы потока первичных частиц ПВХ движутся с образованием относительно небольших молекулярных спутанностей на поверхности первичных частиц. При высоких температурах более интенсивное плавление кристаллитов приводит к большей спутанности цепей. При охлаждении расплава начинается процесс рекристаллизации, вызывающий застывание на поверхности частиц (рис. 1.2). Это отрицательно влияет на прочность первичных частиц и прочность готового изделия в целом [22]. И вновь ПВХ объективно оказывается уникальным полимером с точки зрения прямой зависимости его свойств от условий переработки.

1.1.6. Винил — термопластичный эластомер (ТПЭ)

Небольшое количество неплавких синдиотактичных кристаллитов играет ключевую роль в свойствах термопластичного эластомера (ТПЭ) или пластифицированного ПВХ. Пластификаторы снижают температуру стеклования (T_g) аморфного ПВХ до уровня ниже комнатной температуры, делая его резиноподобным. Кристаллиты не пластифицируются [20] и таким образом превращаются в плавкие поперечные связи термопластичного эластомера. Подобное поведение является редким, но не уникальным. Так, маслонаполненные полиолефиновые термопластичные эластомеры расширяют технологию виниловых ТПЭ.

1.1.7. Параметр растворимости ПВХ и легкость компаундирования

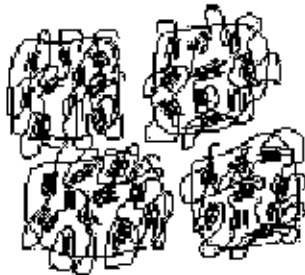
При классификации полимеров по параметру растворимости [24, 25] ПВХ можно отнести к умеренно полярным материалам, и он оказывается в центре таблицы. Это говорит о достаточной простоте сочетания ПВХ с другими полимерами, и поэтому он считается легко поддающимся компаундированию (табл. 1.1). Так, например,

Таблица 1.1. Параметры растворимости некоторых полимеров, характеризующие ПВХ как умеренно полярный полимер

	Параметры растворимости	
	(кал/см ³) ^{1/2}	МПа ^{1/2}
Политетрафторэтилен	6,2	12,7
Силикон	7,8	15,8
Полиизобутен	7,9	16,1
Полэтилен	8,0	16,3
Полиизопрен	8,0	16,4
Полибутадиен	8,1	16,6
Натуральный каучук	8,1	16,6
Полипропилен	8,9	18,2
Полибутил акрилат	9,0	18,4
Полистирол	9,0	18,4
Хлорированный ПВХ	9,3	19,0
Полиамид 12	9,3	19,0
Полиэтилакрилат	9,4	19,1
Полиметилметакрилат	9,6	19,6
Поливинилацетат	9,7	19,7
Полиэтилен оксид	9,9	20,2
Поливинилхлорид	9,9	20,2
Полисульфон	9,9	20,3
Полиуретан (неизвестный тип)	10,0	20,5
Поликарбонат	10,1	20,6
Полиметилакрилат	10,1	20,7
Полиамид 6.6	10,3	21,1
Полиэтилентерефталат	10,4	21,2
Полиамид 6	10,5	21,5
Поливинилиденфторид	11,3	23,1
Поливиниловый спирт	11,6	23,7
Ацетат целлюлозы	11,8	24,1
Поливинилиденхлорид	12,2	25,0
Полиакрилонитрил	13,3	27,1
Вода	23,4	48
Полианилин	57	117

Источники: Eric A. Oriike. *Solubility Parameter Values. Polymer Handbook. 4th ed.* J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Oriike (Eds.). — John Wiley & Sons, New York, 1999; A. F. M. Barton. *Solubility Parameters. Chemical Reviews. 75. No 6. 731. 1975.*

ПВХ, располагающийся между полистиролом и полиакрилонитрилом, сравним с сополимерами стирол-акрилонитрил [26]. ПВХ также отличается высокой склонностью к взаимодействию со сложными эфирами, в случае которого полярная связь углерод-хлор ($C^{δ+}-Cl^{δ-}$) взаимодействует с полярной карбонильной связью эфира ($C=O^{δ-}$) [27-34]. Это взаимодействие особенно заметно для ПВХ с акриловыми технологическими добавками и для ПВХ с пластификаторами, содержащими сложные эфиры. ПВХ известен своей способностью к компаундированию, так как легко смешивается со многими материалами.



При низких температурах единицы потока первичных частиц (пучки, состоящие из миллионов молекул) располагаются плотно друг к другу за счет наличия нерасплавленных кристаллитов, которые действуют как поперечные связи и поэтому первичные частицы характеризуются малым количеством спутанностей на их поверхности.



При высоких температурах единицы потока первичных частиц располагаются более свободно по причине частичного расплавления кристаллитов, тем самым способствуя образованию спутанностей на их поверхности.



При охлаждении после достижения высокой температуры плавления спутанные частицы рекристаллизуются с образованием жестких связей между собой. Этот процесс также называют застыванием.

Рис. 1.2. Застывание первичных частиц ПВХ, демонстрирующее отрицательное влияние предварительной обработки на свойства полимера

1.2. История поливинилхлорида

1.2.1. Потребности общества

Индустрия производства ПВХ всегда было направлена на удовлетворение потребностей людей. Во время Второй мировой войны для нужд американского военно-морского флота поставляли огнеупорную изоляцию проводов, а также систему за-

входит за собой гражданско-правовую (П.К. Р.Ф. Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (У.К. Р.Ф. Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Получая учебник данной книги не можете быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца интеллектуальных прав

щиты для миноискателей и специальные жесткие трубопроводы. Благодаря ПВХ для питьевых и сточных вод на смену чугунным появились долговечные пластиковые трубопроводы, которые обеспечивают надежность и безопасность мирового водоснабжению.

На основе ПВХ также создаются устойчивые к атмосферным воздействиям, огнеупорные элементы внешней и внутренней отделки автомобилей, полов в помещениях и облицовки бассейнов. Другими направлениями применения, для которых очень важна огнестойкость материала, является изготовление распределительных ящиков (используемых для электрических контактов в конструкциях), электропроводов, корпусов для компьютеров, электрических приборов и машин.

Еще одним вкладом в безопасность жизнедеятельности людей являются небьющиеся экологически чистые емкости. Сейчас в этой сфере ПВХ заменил полиэтилентерефталат (ПЭТ). Однако использование пакетов из ПВХ для безопасного хранения и транспортировки крови не имеет аналогов среди других полимерных материалов.

1.2.2. Индустрия ПВХ – ответственность перед обществом

В промышленности ПВХ приоритетом является безопасность, причем не только производимых продуктов, но и производственных условий. Она может служить примером по уровню своей ответственности в обеспечении экологичности продукции. В 1970-х гг. возникло подозрение, что промышленность по производству ПВХ наносит вред здоровью людей, и в Национальный институт здравоохранения и Управление по охране труда и промышленной гигиене США поступила информация о возможной взаимосвязи между воздействием хлорида на организм человека и случаями заболевания раком печени. Ведущие производители ПВХ оперативно решили проблему с выделением винилхлорида, и, открыв разработанную технологию остальным производителям отрасли, исключили возможность возникновения проблем, связанных со здоровьем человека (более подробно см. раздел 1.2.3.11).

1.2.3. Исторические события

Предлагаем читателю взглянуть на историю ПВХ более подробно.

1.2.3.1. Хлор

Мы предлагаем начать рассмотрение истории ПВХ с хлора, делающего винил уникальным соединением. Карл Скиил, шведский фармацевт, впервые описал хлор в 1774 г. после того, как капнул соляную кислоту на диоксид магния [35]. Сэр Хамфри Дейви идентифицировал хлор как элемент в 1810 г. *Забегаая вперед, следует отметить, что это произошло во времена, когда впервые в коммерческих целях был использован натуральный каучук.*

1.2.3.2. Винилхлорид

Юстас Ван Лейбиг впервые получил газ винилхлорида в 1835 г. в университете Гессена из «нефти, полученной немецкими химиками» (этилендихлорид) и спиртового

углекислого калия. Его студент Виктор Регнольт повторил этот результат и опубликовал соответствующую работу [36]. *Если продолжить аналогию с другими полимерами, то в 1868 г. Джон Хатт изобрел целлюлоид, который впервые был использован в производстве бильярдных шаров.*

1.2.3.3. Полимеризация

Поливинилхлорид впервые был получен в виде белого порошка Е. Бауманом в 1872 г после того, как он поместил винилхлорид на солнечный свет, что привело к образованию радикалов полимеризации [37]. Он также сообщил, что ПВХ расплавляется с разложением при температуре выше 130 °С. *В 1909 г. Лео Бекеланд изобрел другой полимер — бакелитовую фенольную смолу, которая использовалась для электрической изоляции и корпусов радиоприемников.*

1.2.3.4. Начало производства ПВХ

Фриц Клатт из компании *Chemische Fabrik Griesheim-Electron (CFGE)* разработал промышленный способ получения винилхлорида из ацетилена и хлористого водорода в 1912 г. В 1915 г. он обнаружил, что органические пероксиды способны инициировать полимеризацию винил хлорида [36]. Тем не менее, прежде чем производство ПВХ стало возможным, необходимо было решить огромное количество проблем. Немецкие компании годами пытались разработать оборудование для получения термически нестабильного ПВХ, но все попытки оказывались безуспешными; как следствие, в 1926 г. компания CFGE отказалась от этих проектов и прекратила их финансирование.

Компания *Union Carbide* в 1926 г. превратила использование винилхлорида в новый процесс с использованием этилен дихлорида и гидроксида натрия [36].

1.2.3.5. Пластифицированный ПВХ как термопластичный эластомер

В том же 1926 г. Вальдо Семон из компании *BFGoodrich* занимаясь подбором клея для скрепления резины и стали обнаружил, что нагретый трикрезил фосфат или дибутилфталат делают ПВХ высокоэластичным при комнатной температуре. Одним из первых созданных им изделий был мячик для гольфа. Данный пластифицированный ПВХ явился первым термопластичным эластомером (ТПЭ); его появление способствовало разработке технологий производства пластизолей и органозолей, а также послужило рождению промышленности виниловых покрытий [38–40]. Появление нового пластифицированного материала значительно упростило процесс плавления. При попытке облегчить переработку ПВХ в 1928 г. и компания *Union Carbide*, и *DuPont* получили сополимер винилхлорида с винилацетатом. В том же году был получен хлорированный ПВХ, который оказался более растворимым и использовался для приготовления лаков и волокон [36].

В такой ситуации стали еще более востребованы новые стабилизирующие присадки к ПВХ. В 1934 г. Фрейзер Грофф из *Union Carbide* установил, что щелочноземельные мыла являются пригодными термостабилизирующими присадками к ПВХ. В 1936 г. Т.Л. Грешман из *BFGoodrich*, обнаружил, что среди тысячи протестированных соединений ди-2-этилгексилфталат (ДЭГФ) является наилучшим пластификатором ПВХ [41]. Первым значительным промышленным стабилизатором на основе

олова был дибутилолово дилаурат, запатентованный сотрудниками компании *Union Carbide* Куоттлебаумом и Рагели в 1939 г. Доктор Куоттлебаум, которого часто называют «отцом оловоорганических стабилизаторов», покинул *Union Carbide* для того, чтобы основать первую промышленную компанию по производству термостабилизаторов и начал с выпуска дибутилолово дилаурата. Для сравнения с другими полимерами отметим, что в 1938 г. Каротерс изобрел Нейлон® и неопрен, а Плакетт и Ребок в компании *DuPont* создали тефлон [42]. Это произошло после того, как Пьер ДюПонт отверг предложения своих консультантов по финансовым вопросам сократить штат научных сотрудников и разработчиков. Более того, вместо этого он продал часть своего бизнеса, чтобы преодолеть кризис и продолжил инвестировать в исследования и разработки. В 1938 г. в компании *Dow* впервые синтезировали полистирол, технология получения которого была освоена в 1942 г. В 1940 г. *BFGoodrich* построил свои первые заводы по производству ПВХ в Баффало, Нью-Йорке, и в 1941 г. резины и соединения на основе ПВХ получили название Геон® (*Geon*®) — от латинского *geo*, что означает «земля» и от греческого *eon*, означающего «навсегда».

1.2.3.6. Провод и кабель

Во время Второй мировой войны Военно-морской флот США использовал тысячи миль обрешиненных проводов. Однако запасы резины были ограничены, а во время пожара огонь по кабелям распространялся по всему кораблю. В конечном счете, ВМФ использовал пластифицированный ПВХ как огнестойкий материал для изоляции электропроводки [43]. Благодаря ПВХ в настоящее время изоляция характеризуется великолепной огнеупорностью. Это объясняется тем, что более половины молекул ПВХ является хлором, полученным из соли. Хлор в данном случае не только не поддерживает горения, но и подавляет его. Для электропроводки внутри помещений ПВХ впервые был использован в 1939 г. Также в 1940-х гг. из пластифицированного ПВХ были в первые изготовлены шторы для душа, облицовочный материал, ткань, садовые шланги, плащи [43].

Другие полимеры: в 1940-х гг. для изготовления бомб впервые использовали Плексиглас (*Plexiglas*®) (полиметилметакрилат) полученный Ромом и Хаасом [44]; в 1943 г. компания *Dow* внедрила технологию получения Сарана (*Saran*), который содержал винилхлорид и винилиден хлорид. *Dow* также были первыми, кто получил силикон [44]. *BFGoodrich* в 1946 г. запустили промышленное производство полимерных многокомпонентных смесей, содержащих ПВХ, эластичных полимер-полимерных смесей ПВХ и нитрильного каучука.

1.2.3.7. Трубопроводы и фитинги

В 1951 г. Кларенс Паркс и Гарланд Дженнинкс из компании *BFGoodrich* установили, что для жесткоцепного ПВХ пригодны высокомолекулярные технологические добавки. Когда в 1952 г. ВМФ США нуждался в создании системы водной защиты для минного тральщика и системы жестких немагнитных трубопроводов, Паркс и Дженнинкс предложили использовать в этих целях ПВХ с каучукоподобными импульсными модификаторами. Тем не менее свинцовый стабилизатор ВМФ признал непригодным. Сотрудник корпорации *Metal & Thermite* Эллиот Вейнберг обнаружил, что дибутилолово ди-2-этилгексилтиогликолят и тримеркаптид сурьмы являются

хорошими термостабилизаторами для ПВХ. Стабилизатор на основе олова, образец № 31 (Термолит 31), был выбран в качестве предпочтительного стабилизатора для трубопроводов. Промышленное компаундирование жесткого ПВХ в расплаве было проведено компанией *Premier Thermoplastics* в Луисвилле (США) на смеси тале Бенбери. Компания *Colonial Plastics* в Кливленде изготавливала из этого состава (компаунда) трубки диаметром 75 мм на двухшнековом экструдере, при этом длина трубок составляла до 100 мм. Фитинги изготавливались из того же компаунда, что и трубки, при этом за один 8-часовой рабочий день удавалось изготовить только одно соединение. Оборудование для компрессионного литья под давлением не справлялось с этой задачей. Вместо этого форму, нагреваемую в течение 4 часов, заполняли компаундом ПВХ, экструдировав его в горячем состоянии в виде стержней, после чего форму остужали в течение 3 часов. Так в США начиналось промышленное производство трубопроводов из ПВХ [36, 45]. Кроме того, заметим, что американская промышленность по производству ПВХ была направлена на разработку новых добавок и процесса компаундирования в расплаве для достижения технологичности переработки, в то время как в Европе акцент делался на разработку специального сложного оборудования. Для сравнения: в 1954 г. Натта в Политехническом Институте в Милане получил полипропилен с контролируемой регулярностью молекулярной структуры. В 1955 г. компания GE объявила о выпуске поликарбоната. В этом же году был получен полиэтилен высокой плотности [44].

В 1955 г. Паркс и Дженнингс разработали технологию экструзии профильных изделий. В 1958 г. Дженнингс установил, что смесь хлорированного полиэтилена с хлорированным ПВХ (ХПВХ) упрощает процесс экструзии трубы для горячей воды.

В 1958 г. благодаря усилиям Сола Гобштайна, Мела Герсона, Альвы Уитни и Роя Керна было основано Международное общество инженеров по производству, переработке и применению пластмасс (*SPE*) и Комитет по профессиональной деятельности в области переработки ПВХ (*VIRAC*) [46].

1.2.3.8. Материалы для наружной обшивки, окон и упаковки

В 1960 г. компания *BFGoodrich* разработала марки ПВХ, устойчивые к атмосферному воздействию. На их основе компания *Bird & Son* организовала промышленное производство облицовочных материалов, а фирма *Andersen* использовала их для покрытия дерева при производстве окон. В 1968 г. было освоено производство бутылок из ПВХ; компания *Owens Illinois* изготовила бутылки для ликера фирмы *American Distillers* [44]. Однако в 1970 г. компания *Brown & Forman* обнаружила микроскопические пузырьки в стенках производимых бутылок. Анализ показал, что это был винилхлорид. В результате производители тары перешли на использование нового материала — полиэтилентерефталата компании *DuPont* [44].

1.2.3.9. Международное общество инженеров по производству, переработке и применению пластмасс

Подразделение по ПВХ в *SPE* было создано в 1970 г. организационным комитетом в составе С. Гобштайна, Р.Л. Керна, М. Герсона, Л. Насса, И.Л. Поделя, А.Е. Уитни, Дж. Куинити и Дж. Уинга [46]. Основа для создания данного подразделения была ранее заложена Сообществом инженеров-нефтяников, Комитетом по профессиональ-

ной деятельности в области переработки ПВХ, отделениями *SPE* в Филадельфии (Джо Кленси) и Нью Йорка (Сол Гобшгайн).

1.2.3.10. Устойчивость к атмосферным воздействиям

После предположений, высказанных в 1960-х гг. о том, что ПВХ не может быть достаточно устойчивым к атмосферным воздействиям по цвету и прочности, чтобы обеспечить высокие требования рынка, Артур Корни и Джеймс Саммерс из компании *BFGoodrich* в 1972 г. освоили производство специальной смолы, содержащей сшитый полибутилакрилатный каучук для придания облицовочным материалам и окнам большей прочности. Для обеспечения длительного сохранения цвета была введена новая технология, в значительной степени основанная на понимании роли диоксида титана в иницировании процесса деградации. В то время как окисление, инициированное диоксидом титана, может помочь отбеливанию белых виниловых продуктов, цветные продукты должны быть защищены от прямого контакта с TiO_2 за счет использования покрытого диоксида титана. Производители облицовочного материала внедрили производство стойкого к атмосферным условиям винилового покрытия. Также в 1972 г. стало популярным формование тонкостенных изделий из ПВХ.

1.2.3.11. Воздействие винилхлорида и осторожное обращение с ним

В 1974 г. в Луисвилле (США) от злокачественной гемангиомы, редкого вида рака печени, умер второй человек, который обслуживал полимеризатор. После рассмотрения данной информации вместе с неопубликованными результатами Малтона, позже представленными в работе [47], в которых было однозначно показано, что вдыхание винилхлорида приводит к злокачественной гемангиоме печени, Джон Л. Крич, физик из компании *BFGoodrich*, сообщил в Национальный институт здравоохранения и Управление по охране труда и промышленной гигиене США о возможности существования прямой взаимосвязи между влиянием винилхлорида и возникновением данного вида рака. Позже в мире было отмечено еще несколько случаев сильного воздействия винилхлорида [36]. Под руководством Фреда Краузе из компании *BFGoodrich* была разработана технология, позволяющая отказаться от предела экспонирования в 500 ppm и перейти к норме, установленной Агентством по охране окружающей среды, равной 1 ppm винилхлорида за 8-часовой рабочий день. В *BFGoodrich* над этой проблемой работали 150 человек. Множество компаний поделились собственными исследованиями со всей индустрией и тем самым спасли производство ПВХ.

В 1977 г. был получен линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПНП) [44].

1.2.3.12. Переработка отходов

Начиная с 1990 г. утилизация пластиковых отходов стала национальным вопросом. Но и до этого ПВХ был одним из немногих материалов, которые всегда перерабатывались повторно. Ежегодно около 135 т вторичного ПВХ вновь используется в производстве новых изделий [48–51].

ПВХ играет ключевую роль в производстве товаров народного потребления и имеет большие перспективы для дальнейшего развития, учитывая факторы цены, высокой прочности и жесткости (вдвое больше, чем у олефинов) и низкой воспламеняемости (уникальной среди аналогичных материалов). Возможности ПВХ-

смесей могут послужить расширению традиционных рынков — сегодня мировое потребление ПВХ на душу населения составляет лишь 25% от среднего потребления на душу населения в развитых странах [52]. Увеличение продолжительности жизни населения возможно только в тех странах, которые в состоянии соблюдать строгие стандарты здравоохранения. Такие стандарты будут определять дальнейшие возможности для реализации уникальных свойств материала.

1.3. Экономическая значимость

1.3.1. Развитие промышленности ПВХ

Промышленная переработка ПВХ неуклонно растет начиная с 1930-х гг., и он является доминирующим полимерным материалов на нескольких рынках (рис. 1.3). До этого его развитие было замедленным из-за сложности переработки и недостатка эффективных стабилизаторов.

ПВХ на 69% обеспечивает рынок пластиковых конструктивных материалов, преобладает в производстве трубопроводов и фитингов, наружной облицовки стен, окон, материалов для изгородей и декорирования [53, 54]. Экструзионное оборудование постоянно совершенствуется, чтобы обеспечить длительную и непрерывную эксплуатацию при высоких скоростях переработки, необходимых для растущего рынка. Экструзионное оборудование, особенно двухшнековые экструдеры, и температуру переработки подбирают таким образом, чтобы добиться полного диспергирования ПВХ.

ПВХ принадлежит 58% рынка материалов для проводов и кабелей. Здесь залогом коммерческого успеха является отличная огнеупорность ПВХ.

ПВХ также занимает 25% рынка материалов для наружной облицовки стен. Кроме того, он используется для покрытия металлических конструкций и играет существенную роль при настиле полов во влажных помещениях.

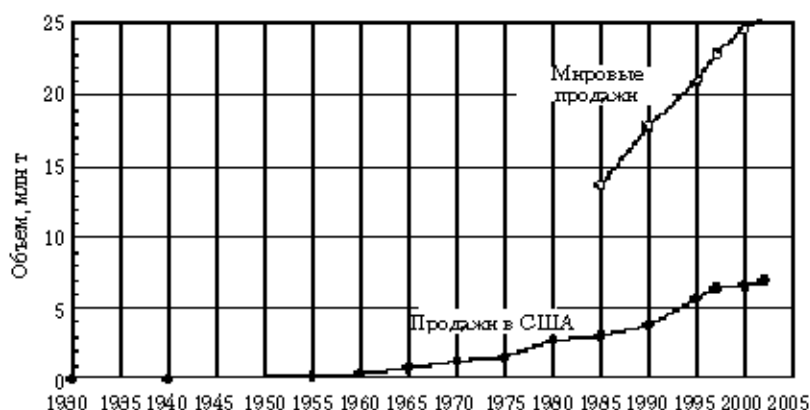


Рис. 1.3. Рост промышленности ПВХ в США и мире

(Источник: *Modern Plastics* (2001) 78 (2), pp. 42–49 и *Semon, W. L., Stahl, G. A. Macromol. Sci. Part A, Chem.* (1980) 15.)

ПВХ занимает определенные сегменты на рынке тонкостенного формования изделий — он является предпочтительным материалом там, где необходима высокая огнестойкость. ПВХ широко представлен на рынке материалов для электрических ограждений, где также требуются подобные свойства. В данной области идет противостояние между Национальной пожарной службой США, которая требует от материалов высокой огнеупорности, и защитниками окружающей среды, которые борются за ограничение производства галогенсодержащих продуктов. Европа сделала выбор в пользу пламезамедляющих материалов с меньшим содержанием галогена и более низкой степенью пожарной опасности, по сравнению с США. Тем не менее с момента снижения содержания галогенов в полимерных материалах количество пожаров в Европе, вызванных возгоранием телевизоров, возросло [55].

Даже с учетом всех положительных факторов использования галогенов любое их использование, в том числе в составе ПВХ, продолжает подвергаться критике со стороны защитников окружающей среды. Традиционное обвинение связано с образованием диоксида. Однако химические препараты на основе хлора встречаются повсеместно, и так было еще до появления человека. Диоксины, обнаруженные в озерных отложениях (отнесены к 1860 г. [56]), и образцах ледовых кернов, полученных в Гренландии (отнесены к 1869 г.), показали наличие определенных «пиков» в содержании хлора, которые коррелируют с вулканической активностью [57]. В ходе исследований процесса сгорания ПВХ не было получено доказательств, что присутствие ПВХ увеличивает уровень содержания диоксида в продуктах сгорания [14, 15]. Принимая во внимание факт, что соединения хлора в значительных количествах образуются естественным образом и таким образом широко распространены в природе, а также то, что присутствие ПВХ не увеличивает уровень содержания диоксинов при сгорании, запрещение производства хлора в целях исключения попадания его в окружающую среду будет бесполезным, очень дорогим и приведет к исчезновению множества товаров, необходимых для здоровья и жизнедеятельности человека.

На некоторых рынках ПВХ занимает незначительную долю. Например, на рынке упаковочных материалов ПВХ занимает лишь 2%.

1.3.2. ПВХ как главный термопластичный материал

Ежегодное потребление ПВХ в мире достигает 26 млн т (рис. 1.4). Как правило, наиболее крупными потребителями являются развитые страны, где использование ПВХ достигает 20 кг на душу населения [52] (см. рис. 19.3). В Восточной Европе, Южной Америке, Мексике и Азии среднее потребление ПВХ составляет 3 кг на душу населения. В Африке и на Ближнем Востоке потребление — 2 кг, что приводит к тому, что в среднем в мире на душу населения потребляется около 4 кг ПВХ. Таким образом, в мире существует значительный потенциал для роста производства этого материала, потребность в котором обуславливается ростом населения и увеличением продолжительности жизни.

При производстве 26 млн т в год ПВХ занимает второе место по объемам производства после полипропилена среди всех полимерных материалов (рис. 1.5). Объемы производства каждого из отдельных категорий полиэтилена меньше производства

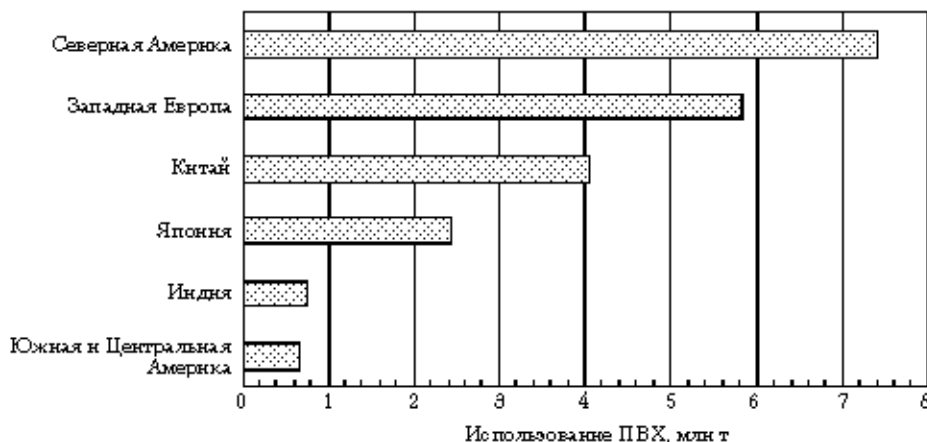


Рис. 1.4. Ежегодное употребление ПВХ в мире (по данным за 2000 г.)
(Источники: APC Plastics Industry Producers' Statistics Group, as compiled by VERIS Consulting, LLC and Modern Plastics (2001) 78 (2), pp. 42–49)

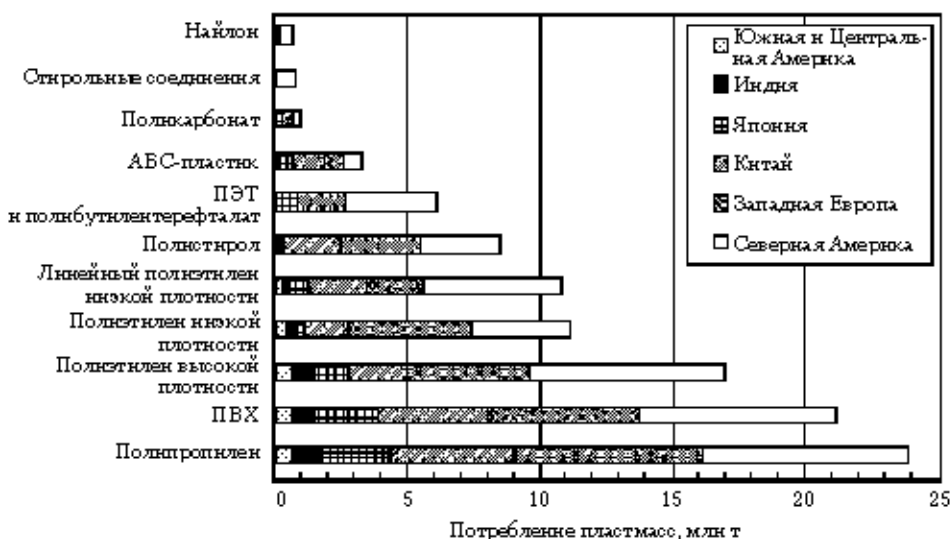


Рис. 1.5. Ежегодное употребление пластмасс в мире (по данным за 2000 г.)
(Источники: APC Plastics Industry Producers' Statistics Group, as compiled by VERIS Consulting, LLC and Modern Plastics (2001) 78 (2), pp. 42–49)

ПВХ. Объемы производства последнего вдвое превосходят производство полистирола и втрое производство ПЭТ и полибутилентерефталата. Объемы производства АБС-пластика, поликарбоната и других стирольных соединений класса стирола, а также полиамида (найлона) относительно малы по сравнению с ПВХ.

входит за собой гражданско-правовую (П.Р.Ф. Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК.РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Получить учебник бесплатно по электронной почте можно на сайте www.znanbook.ru

1.3.3. ПВХ как термопластичный эластомер

Пластифицированный ПВХ доминирует на рынке ТПЭ по объему его ежегодного производства, равному 12 млн т (рис. 1.6). Очень часто ПВХ не рассматривают в качестве ТПЭ, но этот полимер обладает классической морфологией ТПЭ. Он имеет стабильную и плавкую сшитую структуру, состоящую из кристаллитов ПВХ, которая в присутствии пластификатора выдерживает температуру 160 °С и выше [20, 22]. Даже после переработки ПВХ при температуре выше 160 °С и расплавления некоторых кристаллитов дальнейшее охлаждение вызывает рекристаллизацию до состояния, которое наблюдалось до плавления [20]. За счет упрочнения пластифицированного ПВХ с помощью химически сшитого каучука, который часто используется для других ТПЭ и термопластичных вулканизатов (ТПВ), получается превосходный эластомерный продукт с величиной остаточной деформации 33% при сжатии при 100 °С [58]. Обладание классической морфологией ТПЭ (рис. 1.7) делает пластифици-

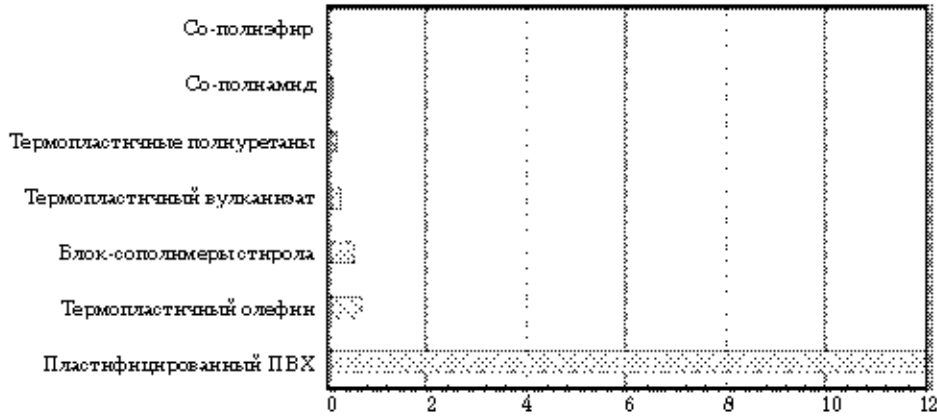


Рис. 1.6. Мировое ежегодное производство термопластичных эластомеров (за 2000 г.) (Источники: *Modern Plastics* (2001) 78 (2), pp. 42–49 and *PolyOne Corp.*)

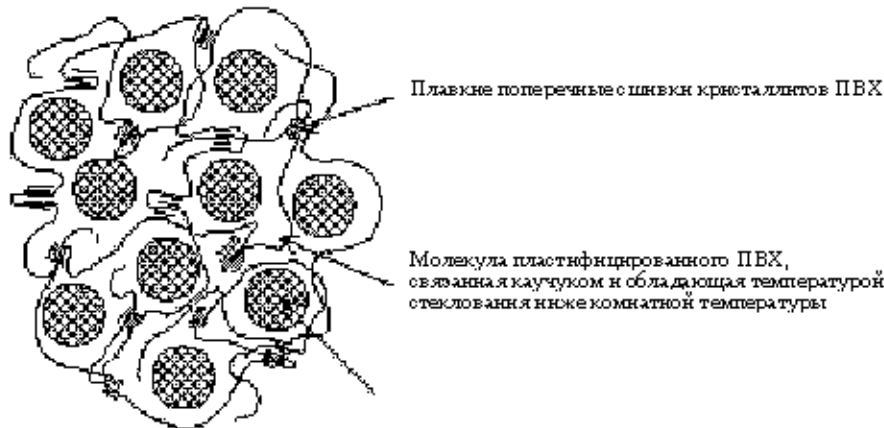


Рис. 1.7. Классическая морфология термопластичного эластомера (ТПЭ) на примере пластифицированного ПВХ

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Писать легко, проверить сложно. Если вы хотите написать книгу, но не можете, попробуйте воспользоваться в каждой главе и в конце книги формой безымянного раздаточного материала, который вы можете скачать на сайте www.kitbook.ru

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

цированный ПВХ первым и по-прежнему доминирующим материалом. На большинстве конференций в презентациях очень часто используют пластифицированный ПВХ как стандарт для сравнения, в том числе по уровню его предложения на рынке, к которому необходимо стремиться.

1.3.4. ПВХ как технический термопласт

Технические термопласты — это группа полимерных материалов с хорошо известными свойствами, так что изделия из них могут быть сконструированы для конкретного применения. Трубопроводы из ПВХ являются классическим примером такого подхода — сам материал, процесс переработки и свойства готовых изделий подробно исследованы, проанализированы, конструкции проверены и спроектированы таким образом, чтобы отвечать стандартам на протяжении 50 лет (предел прочности) при удвоении давления в ходе эксплуатации. Другими примерами использования технических данных для создания тонкостенных изделий литьем под давлением являются такие продукты, как корпуса стиральных и сушильных машин. Моделирование текучести расплава при формовании учитывает производительность длины потока. Кроме того, технические свойства включают пределы изгибания для деталей соединений (например, крючков), прочность при различных температурах, суперпозиция время–температура для обеспечения долгосрочной жесткости, относительное удлинение, ударная прочность при различной толщине стенки, скорости и радиусах, прочность при сжатии, усталостная прочность, термическое расширение, огнестойкость, устойчивость к атмосферным воздействиям и химическая стойкость [59, 60]. Таким образом, обладая исчерпывающими техническими данными, можно спроектировать детали из ПВХ или определить пределы, в которых использование ПВХ целесообразно.

Кроме того, за счет его компаундирования может быть получен материал с широким набором свойств, способный удовлетворить любые потребности рынка.

Литература

1. Summers, J. W., Toyoda, P., Weir, S., Beal, C., Toensing, C., J. Vinyl and Addit. Technol. (1996) 2 (2), p. 1.
2. Garcia, J. L., Koelling, K. W., Summers, J. W., Soc. Plast. Engrs. — Technical Papers (2000) XLVI, p. 491.
3. Shah, A. C., Poledna, D. J., J. Vinyl & Addit. Technol., (2002) 8 (3), p. 214.
4. Benbow, A. W., Cullis, C. E., Comb. Flame (1975) 24, p. 217.
5. Benbow, A. W., Cullis, C. R., Conference on Flammability of Plastic Materials — Strbske Pleke, 1972 - Dom Techniky SVTS, Bratislava (1972), pp. 45–51.
6. Spence, D., McHale, E. T., Comb. Flame (1975) 24, p. 211.
7. R. C. Nametz, R. C., Plastics Compounding (1984) July/August, p. 26.
8. Stewart, R., Plastics Engineering (2003) 59 (1), p. 16.
9. Nelson, G. L., Canfield, D. V., Larsen, J. B., "Carbon Monoxide — Study of Toxicity in Man", 11th Int. Conf. on Fire Safety, (1986) San Francisco, CA, January 13–17.
10. Statistics from the National Fire Protection Association (1990).
11. Kaplan, H. L., Grand, A., Switzer, W. G., Mitchell, D. S., Rogers, W. R., Hartzell, G. E., J. of Fire Sci., (1985) 3, p. 228.
12. Kaplan, H. L., Auzeuto, A., Switzer, W. G., Hinderer, R. K., J. of Toxicology and Environmental Health, (1988) 23, p. 473.

13. Burgess, W. A., Treitman, R. D., Gold, A., «Air Contaminants in Structural Firefighting», Harvard School of Public Health, NFP/CA Grant 7X008.
14. Rigo, H. G., Chandler, A. J., Lanier, W. S., The Relationship Between Chlorine In Waste Streams and Dioxin Emissions From Waste Combustor Stacks (1995) CRTD – Vol. 36, The American Society of Mechanical Engineers, United Engineering Center, 345 East 4th Street, New York, NY 10017.
15. Neulicht, R., Results of the Combustion and Emissions Research Project at the Vicon Incinerator Facility in Pittsfield, Massachusetts, prepared by Midwest Research Institute for the New York State Energy Research and Development Authority, Final Report, (1987) June.
16. Davidson, J. A., Witenhafer, D. E., J. Polym. Sci: Polym. Physics Ed. (1980) 18(1), p. 51.
17. Lewis, M. H., Johnson, G. R., J. Vinyl Technol. (1981) 3 (2), p. 102.
18. White, D. W., J. Amer. Chem. Soc. (1960) 82, p. 5678.
19. Wilkes, C. E., Folt, V. L., Krimm, S., Macromolecules (1973) 6 (2), p. 235.
20. Summers, J. W., J. Vinyl Techn. (1981) 3 (2), p. 107.
21. Rabinovitch, E. B., Summers, J. W., J. Vinyl Techn. (1980) 2 (3), p. 165.
22. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., J. Vinyl Techn. (1991) 13 (1), p. 54.
23. Summers, J. W., Conference on Vinyl Extrusion Technology (March 19, 20, 1997) in Cleveland, Ohio, Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI, «A Review of Vinyl Extrusion Technology Fundamentals».
24. Grulke, E. A., in Polymer Handbook, 4th ed., Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A. (Eds.) (1999) John Wiley & Sons, New York, pp. 675–714.
25. Burton, A. F. M., Chemical Reviews, (1975) 75 (6), p. 731.
26. Karasz, F. E., Lecture at BFGoodrich, Avon Lake, OH (1980).
27. Woo, E. M., Barlow, J. W., Paul, D. R., Polymer (1985) 26, p. 769.
28. Ziska, J. J., Barlow, J. W., Paul, D. R., Polymer (1981) 22, p. 918.
29. Prudhomme, R. E., J. Vinyl Technol. (1989) 11 (1), p. 6.
30. Walsh, D. J., Cheng, G. L., Polymer, (1984) 25, p. 499.
31. Walsh, D. J., Cheng, G. L., Polymer, (1984) 25, p. 495.
32. Sham, C. K., Walsh, D. J., Polymer (1987) 28, p. 804.
33. Walsh, D. J., McKeown, J. G., Polymer (1980) 21, p. 1335.
34. Walsh, D. J., Sham, C. K., Macromolecules (1989) 22, p. 3799.
35. Burrows, C., Chemical & Engineering News (2003) 81 (36), p. 62.
36. Staff, Chem & Engr. News (1984) 62 (25), p. 38.
37. Baumann, E., Annalen (1872) 163, p. 308.
38. Semon, W. L., U.S. Patent 1 929 453 (1933).
39. Semon, W. L., U.S. Patent 2 188 396 (1940).
40. Staff, BEG Today (1989) 12 (8), p. 8.
41. Greshman, T. L., U.S. Patent 2 325 951 (1943).
42. Staff, Plastics World (1987) 45 (10), pp. 102–172.
43. Vinyl Institute - Electrical Materials Council, J. Vinyl Technol. (1991) 13 (4), p. 223.
44. Brewer, D. (Ed.), 50 Years of Progress in Plastics (1987), Harcourt Brace Jovanovitch Publications, Chatham, NJ, pp. 24–41.
45. Casey, W. J. Adapted from a letter from Clarence Parks, Soc. of Plastics Engr., Vinyl Div. Newsletter (1986) XII (1), p. 6.
46. Gobstein, S., Soc. Plastics Engrs., Vinyl Div. Newsletter (1989) XIV (2), p. 6.
47. Maltoni, C., Lefemine, G., Ann. N. Y. Acad. Sci. (1975) 246, p. 195.
48. Summers, J. W., Mikofalvy, B. K., Boo, H.-K., Krogstad, J., Sell, W. A., Rodriguez, J., J. Vinyl Techn., (1992) 14 (3), p. 166.
49. Boo, H.-W., Mikofalvy, B. K., Summers, J. W., Mittendorf, D. H., Sell, W. A., J. Vinyl Techn. (1992) 14 (3), p. 140.
50. Mikofalvy, B. K., Boo, H.-K., Summers, J. W., Mittendorf, D. H., Sell, W. A., J. Vinyl Technol. (1993) 15 (3), p. 159.
51. Summers, J. W., in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 4th ed. (1997) 24, John Wiley and Sons, Inc. New York, p. 1044.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) авторско-графическую и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

внесет за собой гражданско-правовую (П.К. РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (У.К. РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

52. Ibid., p. 1038.
53. APC Plastics Industry Producers' Statistics Group, as compiled by VERIS Consulting, LLC ([atwww.americanplasticscouncil.org](http://www.americanplasticscouncil.org)).
54. Modern Plastics (2001) 78 (2), pp. 42–49.
55. Wisotsky, V, Plastics Engineering (February 2001), p. 22.
56. Smith, R. M, Chemosphere (1992) 25, p. 95.
57. Mayewski, P. A., «South Greenland Icecore», Science (1996) May.
58. Summers, J. W., unpublished work.
59. «Design Engineering & Selection Guide for Rigid PVC. Custom Injection Molding Compounds», The Geon Company, now PolyOne Corp. (1996).
60. «Part Design Engineering Guide for Rigid (PVC). Custom Injection Molding Compounds», The Geon Co., now PolyOne Corp. (2000).

Публикация учебника является нарушением авторских прав и может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца интеллектуальных прав. Электронная версия учебника является нарушением авторских прав.

2. МОНОМЕР ВИНИЛХЛОРИД

Джозеф А. Кауфер

2.1. Общая информация

В данной главе представлены: краткая история развития индустрии винилхлорида, обобщение его физических свойств, обсуждение химических реакций, подробные описания процессов, используемых в настоящее время для его производства, экономические аспекты, токсичность и меры предосторожности при обращении, а также стандарты качества. К химическим реакциям, которым подвергается винилхлорид, относятся полимеризация, замещение по связи углерод–хлор, окисление, присоединение, фотохимия и пиролиз. Важные технологические процессы описаны с акцентом на равновесные процессы, в которых в качестве исходного сырья используются этилен и хлор. Процессы прямого хлорирования, оксихлорирования и пиролиза промежуточного 1,2-дихлорэтана описаны с точки зрения механизмов реакций, экспериментальных условий, конверсий и выхода продуктов, а также объединения в единый процесс. Проведено сравнение технологий оксихлорирования, в которых процессы протекают в реакторах либо с неподвижным, либо с псевдоожиженным слоем катализатора, а также с использованием воздуха или кислорода в качестве исходного сырья. Описаны требования к очистке промежуточного 1,2-дихлорэтана, а именно правила обращения с побочными продуктами и их удаление, а также рассмотрены вопросы защиты окружающей среды. Также коротко описаны тенденции в развитии технологии. Представленные экономические аспекты включают производство и стоимость мономера винилхлорида, приведен список американских производителей и объем мирового производства на сегодняшний день. В главе представлены стандарты качества, нормы токсичности и меры предосторожности при работе.

2.2. Введение

Винилхлорид [*Chemical Abstracts (CAS) Number 75-01-4*] $\text{CH}_2 = \text{CHCl}$ в силу большого разнообразия областей применения его полимеров как в эластичной, так и в жесткой формах, является одним из наиболее широко используемых химических соединений в мире и представляет важную статью дохода для экономики многих стран. Рост производства винилхлорида напрямую обусловлен потребностью в его полимерах, а с позиций энергосбережения жесткий поливинилхлорид [*CAS*

9002-86-2] (ПВХ) является одним из наиболее эффективных энергоберегающих конструкционных материалов, доступных в настоящее время. Открытие факта, что в присутствии пластификаторов ПВХ может легко перерабатываться и превращаться в каучукоподобный продукт, послужило началом развития винилхлоридной промышленности в 1930-х гг. [1]. Однако только после Второй мировой войны производство винилхлорида стало развиваться очень быстро, как результат увеличения потребностей потребительского рынка в изделиях из ПВХ.

История винилхлорида отражена в [2–6]. Лейбиг первым синтезировал винилхлорид в 1830 г., проведя реакцию между «нефтью, полученной немецкими химиками» — дихлорэтаном [CAS# 1300-21-6], и спиртовым раствором углекислого калия. Ученик Лейбига Виктор Регно подтвердил показанные учителем результаты и получил разрешение опубликовать его под собственным именем в 1835 г. [7]. В 1872 г. Е. Бауманн наблюдал, что при хранении винилхлорида на солнечном свете в запаянной пробирке происходит осаждение белых хлопьев [8]. Образовавшийся материал в дальнейшем был исследован в ранних работах Иваном Остромысленским, который назвал его Каупренхлоридом (хлорид каупрена) и присвоил ему эмпирическую формулу $(C_2H_3Cl)_{16}$ [9]. Однако винилхлорид не вызывал никакого коммерческого интереса до момента проведения Семоном исследований с пластифицированным ПВХ для компании *BFGoodrich* в 1926 г. [10]. Несколькими годами ранее в поисках областей применения ацетиленов [74-6-2] для компании *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron* Фритц Клатт разработал первый практический способ получения винилхлорида. Процесс заключается в добавлении хлористого водорода [7647-01-0] (HCl) к ацетилену в присутствии дихлорида ртути в качестве катализатора и был запатентован в 1912 г. [11]. К 1926 г. в компании *Griesheim-Elektron* решили, что патент не имеет коммерческого значения, и он потерял свою силу. В конечном счете, в основе винилхлоридной промышленности с самого ее начала в 1930-х гг. и в течение многих лет лежал процесс Клатта, но и он, в конце концов, был вытеснен процессом взаимодействия этилена [74-85-1] и хлора [7782-50-5], в котором винилхлорид получался в результате пиролиза 1,2-дихлорэтана [107-06-2] (этилендихлорид, ЭДХ).

Винилхлорид (известный по системе ИЮПАК как хлорэтилен) при нормальных условиях является бесцветным газом, но обычно с ним работают в виде жидкости (температура кипения $-13,4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Однако контакты человека с жидким винилхлоридом запрещены. Винилхлорид является реагентом, контролируемым Законом по охране труда и промышленной гигиене (*The Occupational Safety and Health Act, OSHA*).

2.3. Физические свойства

Физические свойства винилхлорида представлены в табл. 2.1 [12].

Винилхлорид практически не смешивается с водой [7732-18-5]. Равновесная концентрация винилхлорида при парциальном давлении 1 атм в воде равна 0,276 %масс. при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, в то время как растворимость воды в винилхлориде при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении насыщения равна 0,0963 %масс. [13]. Винилхлорид растворяется в углеводородах, нефти, спиртах, хлорированных растворителях и почти всех органических жидкостях.

Таблица 2.1. Физические свойства винилхлорида [12]

Свойство	Значение
Молекулярная масса	62,4985
Температура плавления (1 атм), К	119,86
Температура кипения (1 атм), К	259,25
Теплоемкость при постоянном давлении, Дж/(моль·К):	
пар при 20 °С	58,1
жидкость при 20 °С	84,3
Критическая температура, К	482
Критическое давление, МПа	5,67
Критический объем, см ³ /моль	179
Критическая сжимаемость	0,288
Показатель ацентричности	0,100107
Дипольный момент	4,84 · 10 ⁻³⁰
Энтальпия плавления (температура плавления), кДж/моль	4,744
Энтальпия парообразования (298,15 К), кДж/моль	20,11
Энтальпия образования (298,15 К), кДж/моль	28,45
Энергия Гиббса образования (298,15 К), кДж/моль	41,95
Давление паров, кПа:	
-30 °С	49,3
-20 °С	78,4
-10 °С	119
-0 °С	175
Вязкость, мПа·с:	
-40 °С	0,345
-30 °С	0,305
-20 °С	0,272
-10 °С	0,244
Пределы взрываемости на воздухе, %об.:	
нижний предел	3,6
верхний предел	33
Температура самовоспламенения, К	745

2.4. Реакции винилхлорида

2.4.1. Полимеризация

Наиболее важными реакциями винилхлорида являются его полимеризация и сополимеризация в присутствии инициатора, генерирующего радикалы (см. ниже).

2.4.2. Реакции замещения по связи углерод–хлор

Считается, что по сравнению с другими галоидалкилами винилхлорид достаточно инертен к нуклеофильному замещению. Однако атом хлора может быть замещен в условиях нуклеофильной реакции в присутствии палладия [7440-05-3] (Pd), а также галогенидов и солей других металлов [14–20]. Алкоголяты, сложные и простые эфиры винила могут быть легко получены в ходе таких реакций.

Использование спирта в качестве растворителя в процессе карбонилирования в присутствии восстановленного палладиевого катализатора приводит к получению сложных эфиров винила [21, 22]. Различные акриламиды могут быть получены реакцией окислительного присоединения монооксида углерода [630-08-0] (CO) или каких-либо аминов к винилхлориду в присутствии фосфиновых комплексов палладия или других благородных металлов в качестве катализаторов [23].

В ходе реакции винилхлорида с бутиллитием [109-72-8], а затем с диоксидом углерода [124-38-9] (CO₂) в диэтиловом эфире [60-29-7] при низких температурах образуются ненасыщенные карбоновые кислоты с высоким выходом [24].

Винилмагнийхлорид [3536-96-7] (реактив Гриньяра) может быть получен из винилхлорида [25, 26] и далее используется для получения множества полезных конечных или промежуточных продуктов за счет присоединения винилового аниона к органическим функциональным группам. Винилмагниевое соединение может взаимодействовать с хлоридом меди [7758-89-6] (CuCl) при -60 °C с образованием 1,3-бутадиена [106-99-0] [27]. Виниловые кетоны и спирты также могут быть получены присоединением винилмагнийхлорида к органическим кислотам [28, 29]. Продуктами реакции Гриньяра с винилмагнийхлоридом также являются 3,7-диметил-1,5,7-октриен-3-ол [29957-43-5] [30], гексавинилдисилоксан [75144-60-4] и другие органосиланы, а также органохлоросиланы [31, 32], 4-(3-метил-2-бутенил)стирол [85964-33-6] (п-пренилстирол) [33], предшественник ретиноевой кислоты [302-79-4] [34], фунгицидные ациловые соединения [35] и предшественники фунгицидного триазолил метилового эфира [36].

Аналогичным образом винилхлорид вступает в реакцию Гриньяра с другими галогенсодержащими магниорганическими соединениями. Например, перекрестное взаимодействие с 1- или 2-фенилэтилмагний бромидом [41745-02-2 или 3277-89-2] приводит к образованию 4- или 3-фенил-1-бутена [768-56-9 или 934-10-1] соответственно [37, 38], в то время как 4-(3-метил-2-бутенил)стирол получается сочетанием 4-(3-метил-2-бутенил)фенилмагнийхлорида [106364-41-4] с винилхлоридом [39]. Другими продуктами реакции Гриньяра винилхлорида являются м- и п-трет-бутоксистирол [105612-79-1 и 95418-58-9] [40] и изомерно чистые алкилэтилбензолы [41].

Виниллитий [917-57-7] может быть получен непосредственно из винилхлорида посредством литиевой [7439-93-2] дисперсии, содержащей 2 %масс. натрия [7440-23-5] при 0–10 °C [42]. Данное соединение является активным промежуточным продуктом при получении виниловых спиртов из альдегидов, виниловых кетонов из органических кислот, виниловых сульфидов из дисульфидов, и монозамещенных алкенов из органических галогенидов [43–45]. На его основе также можно получить винилкупрат [37616-22-1] или дивинилкупрат лития [22903-99-7], которые затем могут использоваться для стереоселективного введения виниловой группы в различные α,β-ненасыщенные соединения [46], или для простого добавления виниловой группы к другим α,β-ненасыщенным соединениям с образованием γ,δ-ненасыщенных систем [47]. На основе виниллитиевых реагентов также можно получить вторичные спирты с триалкилборанами [48].

Винилхлорид вступает в реакции с сульфидами, тиолами, спиртами и оксимами в щелочной среде. Реакция гидратированного сульфида натрия [1313-82-2] в смеси с диметилсульфоксидом [67-68-5] (ДМСО) и гидроксидом калия [1310-58-3]

(KOH) приводит к образованию дивинилсульфида [627-51-0] и серосодержащих гетероциклических соединений [49]. Различные винилсульфиды могут быть получены взаимодействием винилхлорида с тиолами в присутствии какого-либо основания [50]. Виниловые эфиры синтезируют аналогичным образом, реакцией винилхлорида со спиртами в присутствии сильного основания [51, 52]. Взаимодействием винилхлорида с различными кетоксимами или оксимами в смеси с ДМСО и KOH было получено множество различных пирролов и индолов [53].

Связь углерод–хлор может быть активирована за счет повышения температуры. Винилхлорид взаимодействует с алкантиолами, диалкилсульфидами и дисульфидами при 400 °С с образованием небольшого количества винилсульфидных соединений [54]. Арил- и тиенилвинилсульфиды могут быть получены аналогичным способом: реакцией арильных и тиенильных тиолов с винилхлоридом в кварцевой трубке при 380–440 °С [55]. Тиофен [110-02-1] и его замещенные производные получают гетероциклизацией винилхлорида с сероводородом [7783-06-4] в присутствии ацетиленового реагента при 500–550 °С [56]. Реакция винилхлорида с тетрахлоридом германия [10038-98-9] и трихлорсиланом [10025-78-2] в трубчатом реакторе при 600–700 °С приводит к образованию умеренных количеств винилтрихлоргермания [4109-83-5] [57]. Винилтрихлорсилан [75-94-5] с выходом почти 77% получают реакцией винилхлорида с трихлорсиланом при 400–750 °С в трубчатом реакторе [58], в то время как винилсиланы могут быть получены на основе моно-, ди- или трисилана [7803-62-5, 1590-87-0 или 7783-26-8] и винилхлорида в трубчатом реакторе при 100–650 °С [59].

И наконец, в результате реакции винилхлорида со фтористым водородом [7664-39-3] (HF) в присутствии хромового [1308-38-9] (Cr_2O_3) катализатора, нанесенного на алюминий [1344-28-1] (Al_2O_3) при 380 °С, наблюдается образование винилфторида [75-02-5] [60].

2.4.3. Окисление

В результате газофазного окисления винилхлорида, инициированного атомом хлора [22537-15-1], образуется формилхлорид [2565-30-2] с выходом 74% и CO с выходом 25% при высоких соотношениях кислорода [7782-44-7] (O_2) к хлору; это уникальный случай среди процессов окисления хлорсодержащих олефинов, так как CO является основным первичным продуктом и так как реакция протекает по цепному механизму при высоких значениях соотношения O_2/Cl_2 [61]. Была измерена скорость газофазной реакции атомов хлора с винилхлоридом [61, 62].

Окисление винилхлорида кислородом в газовой фазе протекает по нерадикальному механизму, что тоже является уникальным для хлорсодержащих олефинов. Образование карбонильных соединений C_2 не наблюдается; основными продуктами являются формилхлорид, CO, HCl и муравьиная кислота [64-18-6] [61]. Полное окисление винилхлорида кислородом в газовой фазе может быть достигнуто при использовании катализатора хромита кобальта [12016-69-2] [63]. В диапазоне температур от –15 °С до –20 °С винилхлорид взаимодействует с кислородом под воздействием УФ-облучения с образованием пероксида, обозначенного как

$[\text{OCH}_2\text{CHClO}]_2$ [64]. При нагревании до 35°C этот пероксид распадается на формальденгид [50-00-0], CO и HCl .

Реакция с триплетными атомами кислорода $\text{O}(^3\text{P})$ [17778-80-2] приводит к высоким выходам CO и хлорацетальдегида [107-20-0] при образовании меньших количеств ацетилхлорида [75-36-5], HCl , метана [74-82-8] и полимера [61]. Скорость газовой реакции винилхлорида с атомами $\text{O}(^3\text{P})$ также была измерена и приведена в работах [65, 66].

Окисления винилхлорида озоном [10028-15-6] как в жидкой, так и в газовой фазе приводит к получению муравьиной кислоты и формилхлорида [61]. Реакция озона с винилхлоридом может использоваться в целях удаления последнего из газовых потоков промышленных предприятий [67, 68].

Винилхлорид может быть полностью окислен до CO_2 и HCl с использованием перманганата калия [7722-64-7] в водном растворе при pH 10. Данная реакция может быть использована для очистки сточных вод [69, 70], наравне с озонлизом, пероксидным окислением и УФ-облучением [71].

Жидкофазное окисление винилхлорида хлором приводит к образованию хлорацетальдегида [72, 73].

При возгорании винилхлорида на воздухе при $510\text{--}795^\circ\text{C}$ наряду с CO выделяются в основном CO_2 и HCl . Также образуются следы фосгена [75-44-5] [74].

2.4.4. Реакции присоединения

Реакцию присоединения хлора к винилхлориду проводят в целях получения 1,1,2-трихлорэтана [79-00-5] [75–77]. Хлорирование может протекать либо по ионному либо по радикальному механизму. В жидкой фазе и в темноте 1,1,2-трихлорэтан образуется по ионному механизму с использованием катализатора на основе переходного металла, такого как хлорид железа [7705-08-0] (FeCl_3). Тот же самый продукт получается по радикальной реакции при температуре до 250°C [78]. Фотохимически инициированное хлорирование также приводит к образованию 1,1,2-трихлорэтана по радикальному механизму [79]. При температуре выше 250°C во время хлорирования винилхлорида образуются ненасыщенные хлорэтилены в результате дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана. Наличие небольших количеств кислорода значительно ускоряет скорость реакции радикально-цепного хлорирования при температурах $250\text{--}300^\circ\text{C}$ [80, 81]. Другие галогены тоже могут быть присоединены к винилхлориду с образованием 1,2-продуктов, но эти реакции еще не достаточно изучены. Винилхлорид может быть галофторирован до получения тетрафторида серы [7783-60-0]- $\text{HF}-\text{Cl}_2$ [82].

Присоединение галогенида водорода к винилхлориду в общем случае приводит к образованию 1,1-аддуктов [83-85]. Реакции HCl и йодида водорода [10034-85-2] (HI) с винилхлоридом протекают по ионному механизму, в то время как присоединение бромид водорода [10035-10-6] (HBr) — по цепной реакции, в которой атом брома [10097-32-2] является носителем цепи [85, 86]. В отсутствие катализатора на основе переходного металла и/или антиоксидантов HBr будет приводить к формированию 1,2-аддуктов с винилхлоридом [85]. HF реагирует с винилхлоридом

в присутствии хлорида олова [7646-78-8] (SnCl_4) с образованием 1,1-дифторэтана [75-37-6] [87].

Различные продукты винилхлорида могут быть получены в ходе кислотного катализа Фриделя–Крафтса. Винилхлорид может присоединять четвертичные алкилгалогениды [88]. Он может быть сконденсирован с этилхлоридом с образованием 1,1,3-трихлорбутана [13279-87-3] и 1,1-дихлорэтана [75-34-3] [89]. Реакция 2-хлорпропана [75-29-6] с винилхлоридом приводит к образованию 1,1-дихлор-3-метилбутана [625-66-1] [89]. В диапазоне температур 0–5 °С винилхлорид реагирует с бензолом [71-43-2] с образованием смеси 1-хлорэтилбензола [672-65-1] и 1,1-дифенилэтана [612-00-0] [90,91]. Реакция с толуолом [108-88-3] приводит к 1,1-дифенилэтану [29036-13-3], в то время как реакция с анизолом [100-66-3] (метоксибензолом) дает 1,1-ди-п-анизилэтан [10543-21-2] [92,93]. Фенол [108-95-2] также участвует во взаимодействии с образованием п-винилфенола [2628-17-3] [94].

Винилхлорид образует фото [2+2] циклоаддукт с 1-изохинолоном [491-30-5] и его N-метил производным [95].

Конденсация винилхлорида с формальдегидом и HCl (реакция Принса) приводит к образованию 3,3-дихлоро-1-пропанола [83682-72-8] и 2,3-дихлоро-1-пропанола [616-23-9] [96, 97]. 1,1-присоединение хлороформа [67-66-3], так же, как и присоединение других полигалогеновых соединений к винилхлориду, катализируется комплексами переходных металлов [98]. В присутствии пентакарбонила железа [13463-40-6] и бромформа [75-25-2] (CHBr_3), и йодоформа [75-47-8] (CHI_3) присоединяются к винилхлориду [99-101]. Другие полезные продукты реакций присоединения винилхлорида включают 2,2-дифтор-4-хлоро-1,3-диоксолан [162970-83-4] [102], 2-хлоро-1-пропанол [78-89-7] [103], 2-хлоропропиональдегид [683-50-1] [104], 1-тиоцианато-1-хлоро-2-арилэтаны [105], 4-нитрофенил- β,β -дихлорэтил кетон [31689-13-1] [106], β,β -дихлорэтилфенил сульфид [3123-10-2] [107], β -хлорэтилфосфоновую кислоту [16672-87-0] [108], и различные сульфиды полихлорполифторалканов [109].

β -хлорэтансульфонат натрия [15484-44-3] может быть получен реакцией винилхлорида с гидросульфитом натрия [7631-90-5] [110]. Реакция с тетрафторборат нитрониумом [13826-86-3] приводит к образованию 1-хлор-1-фтор-2-нитроэтану [461-70-1] [111].

Винилхлорид реагирует с аммоний хлоридом [12125-02-9] и кислородом в паровой фазе при 325 °С над хлоридом меди [7447-39-4] (CuCl_2), катализатором, приводящим к образованию 1,1,2-трихлорэтана и аммония [7664-41-7] [112].

Винилхлорид может быть гидрогенизирован в присутствии 0,5 % платины [744-06-4] (Pt) на алюминиевом катализаторе до этилхлорида и этана [74-84-0] [113]. Эта реакция имеет нулевой порядок по олефину и первый по водороду [1333-74-0].

2.4.5. Фотохимия

Винилхлорид является объектом фотодиссоциации. Фотовозбуждение при 193 нм приводит к элиминированию фрагментов HCl и атомов Cl при соотношении примерно 1,1 : 1 [114]. И винилиден (3B_2) [2143-69-3], и ацетилен были получены в результате фотоллиза [115], так как имеют H_2 фрагменты и атомы H [12365-13-6] [117].

HCl и винилиден образуются через концентрированное элиминирование возбужденного винилхлорида [115]. В то время как разница между вращательным распределением фрагментов HCl в колебательном состоянии $v'' = 0$ и $v'' > 0$ может показаться подтверждением существования двойственного механизма элиминирования HCl [118], дальнейшее исследование с использованием частично дейтерированного винилхлорида показало, что оба (1,1 и 1,2) пути элиминирования приводят к одинаковым распределениям вращательной энергии фрагментов HCl при том, что примерно 75% фрагментов HCl образуются за счет трехцентрового 1,1 элиминирования [117]. Дихотомия в распределении вращательных состояний может быть обусловлена водородосвязанным π комплексом между HCl ($v'' > 0$) и ацетиленом [117]. Адиабатичный механизм отдачи, вероятно, наблюдается для элиминирования атома хлора, так как 89% атомов хлора находятся в ($P_{3/2}$) состоянии спин-орбитали [118]. Бимодальные распределения энергии наблюдаются для обоих спин-орбитальных состояний с тем, что $Cl(2P_{1/2})$ фрагмент имеет более высокую кинетическую энергию, чем $Cl(2P_{3/2})$, предполагая конкурирующую реакцию на двух потенциальных энергетических поверхностях [119]. Как ожидается из относительных стабильностей 1- и 2-хлорвинил радикалов [50663-45-1 и 57095-76-8], атомы H предпочтительно образуются за счет отделения от β -углерода [117]. В итоге миграционный механизм играет значительную роль в элиминировании H_2 [116].

2.4.6. Пиролиз

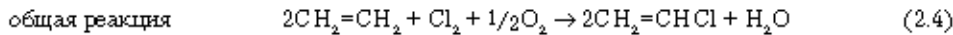
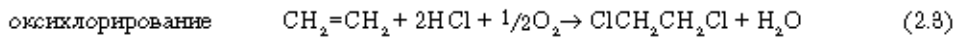
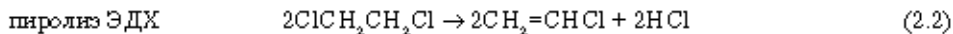
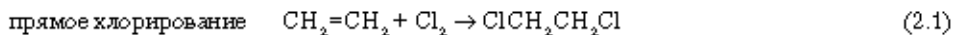
Винилхлорид — более стойкое к термическому пиролизу соединение, чем хлороалканы, благодаря чему почти весь промышленно получаемый винилхлорид образуется при термическом дегидрохлорировании ЭДХ. При нагревании винилхлорида до 450 °C образуются лишь небольшие количества ацетилена [120]. Низкая конверсия винилхлорида наблюдается даже при 525–575 °C, а основными продуктами являются хлоропрен [126-99-8] и ацетилен. Присутствие HCl снижает количество образующегося хлоропрена [120]. Разложение винилхлорида начинается примерно при 550 °C и ускоряется с ростом температуры. Ацетилен, HCl, хлоропрен и винилацетилен [689-97-4] образуются с общим выходом 35% при 680 °C [121]. При более высоких температурах смолообразование и образование сажи ставятся все более значительными. Пиролиз винилхлорида — это свободнорадикальный цепной процесс, в котором атомы хлора являются важными носителями. Извлечение атомов H из винилхлорида атомами Cl приводит к получению радикалов 2-хлорвинила и 1-хлорвинила соответственно. Первые теряют атомы хлора с образованием ацетилена, в то время как последние присоединяются к винилхлориду, образуя в конце концов хлоропрен. Добавление HCl увеличивает соотношение между продуктами ацетилен/хлоропрен, вероятно благодаря инверсии реакции, приводящей к образованию радикала 1-хлорвинила за счет переноса атомов H от HCl [121].

Если винилхлорид обезвожен и находится в контакте с металлами, он не разлагается при температуре ниже 450 °C. Однако если вода присутствует — винилхлорид может разъедать железо [7439-89-6], сталь [12597-69-2] и алюминий [7429-90-5] из-за наличия следовых количеств HCl. Они могут образовываться в результате гидролиза пероксида, образующегося между кислородом и винилхлоридом [64].

2.5. Производство

Впервые мономер винилхлорид был получен в промышленности в 1930-х гг. в результате реакции HCl с ацетиленом, полученным из карбида кальция [75-20-7]. В связи с необходимостью увеличения производства винилхлорида были найдены дополнительные источники сырья. После того как в 1950-х гг. появилось изобилие этилена, был разработан коммерческий процесс производства винилхлорида из этилена и хлора. Эти процессы включают прямое хлорирование этилена с образованием ЭДХ с последующим пиролизом ЭДХ до винилхлорида. Однако поскольку процесс крекинга ЭДХ также приводит к образованию HCl в качестве сопутствующего продукта, развитие промышленности не было мгновенным, но не в связи с тем, что технология основана на ацетилене. Развитие технологии оксихлорирования этилена в поздние 1950-е гг. способствовало новому росту промышленности винилхлорида. В данном процессе этилен реагирует с HCl и кислородом с образованием ЭДХ. Комбинирование процессов прямого хлорирования, пиролиза ЭДХ и оксихлорирования дает так называемый равновесный процесс производства винилхлорида из этилена и хлора без потребления или образования HCl.

Тем не менее небольшая часть мирового производства винилхлорида до сих пор основывается на ацетилене или смешанных ацетилен-этиленовых сырьевых источниках, практически все производство сейчас ведется по равновесному процессу, основанному на этилене и хлоре [122]. Реакции для каждого из компонентов процесса представлены в уравнениях (2.1–2.3), а общая реакция — уравнением (2.4):



В типичном сбалансированном заводском производстве винилхлорида из ЭДХ все количество кислоты, получаемое при пиролизе ЭДХ, используется как сырье для оксихлорирования. На этой основе производство ЭДХ почти равномерно распределено между прямым хлорированием и оксихлорированием, при этом образование или использование HCl отсутствует. Три основных рабочих стадии в сбалансированном процессе производства винилхлорида из этилена показаны на блок-схеме, представленной на рис. 2.1, а схематичное изображение процесса целиком на традиционном заводе приведено на рис. 2.2 [123]. Типичный материальный баланс процесса представлен в табл. 2.2 [124].

2.5.1. Прямое хлорирование этилена

Прямое хлорирование этилена обычно проводят в жидком ЭДХ в реакторе с барботажной колонной. Этилен и хлор растворяются в жидкой фазе и участвуют в гомогенной каталитической реакции с образованием ЭДХ. При типичных условиях реакции скорость реакции контролируется массопереносом, при котором абсорбция этилена является лимитирующим фактором [125, 126]. Хлорид железа является

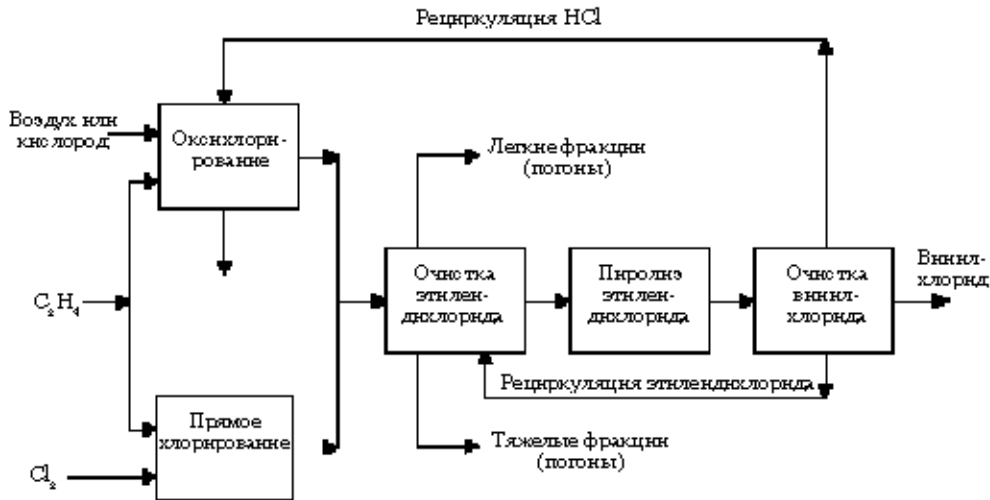


Рис. 2.1. Основные стадии процесса производства винилхлорида

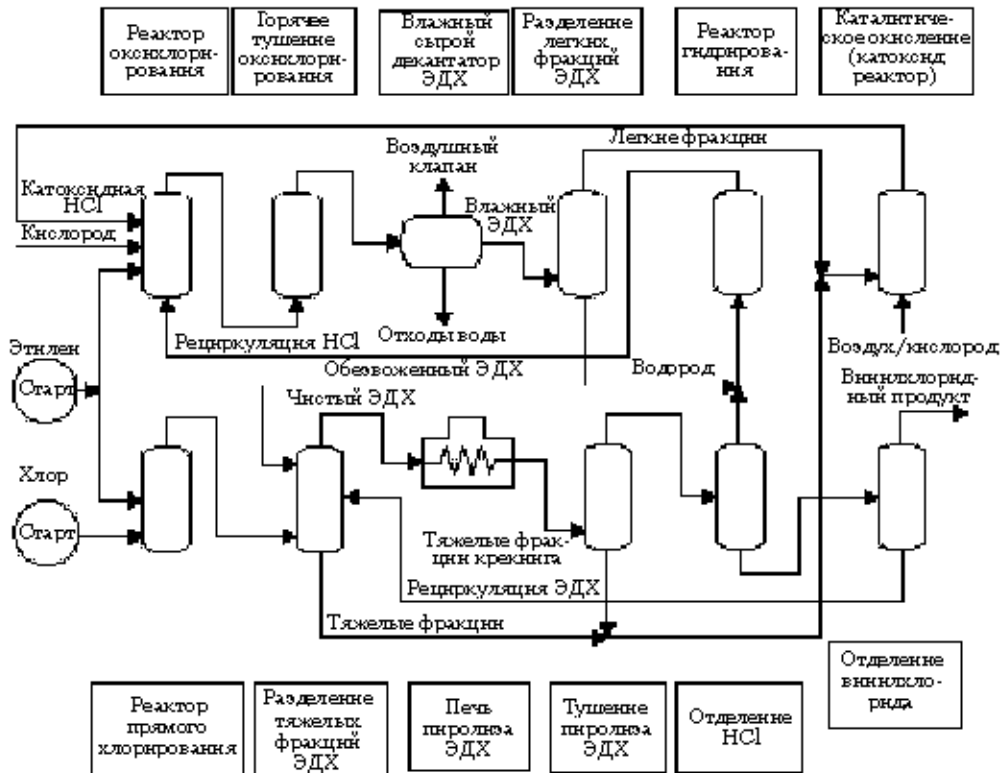


Рис. 2.2. Типичный процесс производства винилхлорида, включая оксихлорирование кислородом

вносит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

При использовании материалов сайта в любых целях без оформления заказа администрация сайта не несет ответственности за качество и количество информации, размещенной на сайте.

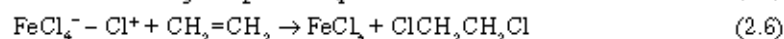
Таблица 2.2. Типичный материальный баланс производства винилхлорида на основе сбалансированной переработки этилена с использованием воздуха [124]

Компоненты, кг	Сырье	Промежуточные соединения	Побочные продукты	Водные потоки	Воздухоотводы			Продукт
					Прямое хлорирование ^а	Оксихлорирование	Колонны дистилляции	
C ₂ H ₄	0,4656				0,0025			
Cl ₂	0,5871				0,0001	0,0001		
N ₂	0,5782					0,5779	0,0008	
O ₂	0,1587					0,0214		
CO ₂	0,0008					0,0116		
CO						0,0082		
ClCH ₂ CH ₂ Cl		1,6370 ^б	0,0029		0,0016	0,0017	0,0045	
HCl		0,6036						
H ₂ O	0,0171		0,1488	0,1196		0,0418		
NaOH				0,0008				
NaCl				0,0014				
Легкие			0,0029		0,0008	0,0025		
Тяжелые			0,0023					
CH ₂ =CHCl			0,0008		0,0001	0,0012	0,0024	1,000
Всего, кг/кг винилхлорид	1,8020	2,2406	0,1527	0,1218	0,0046	0,6608	0,0078	1,000

^а Инертные компоненты, содержащиеся в хлорном сырье, выпускаются через данный воздухоотвод.

^б Величина представляет количество ЭДХ, необходимое для стехиометрического баланса, включая количество, которое превращается в побочные продукты, но не учитывая рециркуляцию ЭДХ.

я высокоселективным и эффективным катализатором данной реакции и широко используется в коммерческих целях [127]. Смеси хлорида железа и хлорида натрия [7647-14-5] также использовались для приготовления катализатора [128], как и соединения тетрахлорферратов, например тетрахлорферрат аммония [24411-12-9] (NH₄FeCl₄) [129]. Скорее всего, реакция протекает по механизму электрофильного присоединения, в соответствии с которым катализатор сначала поляризует хлор, как показано в уравнении (2.5). Поляризованная молекула хлора затем ведет себя как электрофильный реагент, атакует двойную связь этилена, тем самым способствуя присоединению хлора (уравнение (2.6)):



Процесс прямого хлорирования может проводиться с небольшим избытком этилена или хлора, в зависимости от того, как впоследствии перерабатываются отходящие газы. Например, неконденсируемые газы легко могут быть направлены в про-

цесс оксихлорирования в случае избытка этилена [130]. Конверсия лимитирующего компонента составляет 100%, а селективность по ЭДХ может быть выше 99% [127]. Основным побочным продуктом является 1,1,2-трихлорэтан, который, скорее всего, образуется через радикальные реакции, начинающиеся с гомолитической диссоциации небольшой фракции хлора. Однако кислород, который часто присутствует в качестве примеси в хлоре и иногда намеренно добавляется в процесс, способствует увеличению селективности по ЭДХ за счет ингибирования свободнорадикальных реакций, в ходе которых образуется 1,1,2-трихлорэтан. Амиды, а именно N,N-диметилформамид [68-12-2] также увеличивают селективность по ЭДХ [131], как и ароматические углеводороды и фенолы [132].

Реакция прямого хлорирования является экзотермической ($\Delta H = -180$ кДж/моль по уравнению (2.1), [133]) и требует отвода тепла для поддержания температуры. Ранние реакторы прямого хлорирования работали при умеренных температурах от 50 до 65 °С, имели преимущество меньшего образования побочных продуктов и использовали традиционное водное охлаждение для отвода тепла. По мере того как цены на энергоносители стали более высокими, начали разрабатываться различные схемы регенерации тепла реакции. Широко используемый метод заключался в работе реактора при температуре кипения ЭДХ, позволяя чистому продукту испаряться и затем либо регенерировать тепло от сконденсированного пара, либо заменить одну или более ректификационных колонн ребойлеров ЭДХ самим реактором [134–139]. Альтернативный метод предусматривал работу реактора при более высоком давлении в целях повышения температуры кипения ЭДХ; в данном случае реактор работает без кипения, при более высоких температурах (75–200 °С), способствуя более эффективной передаче тепла какой-либо другой части процесса [140, 141]. В случае реакторов, оборудованных отводом жидких продуктов ЭДХ, обычно обрабатывается для удаления хлорида железа. Присутствие последнего может привести к скорому засорению реактора крекинга ЭДХ и может быть удален водными промывками или абсорбцией на твердом материале [142, 143]. В случае обезвоженного сырья (< 10 ppm воды) и при хорошем контроле температуры для реактора прямого хлорирования и вспомогательного оборудования может быть использована углеродистая сталь [144].

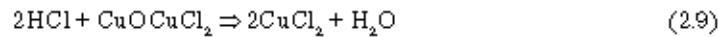
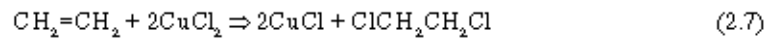
2.5.2. Оксихлорирование этилена

Сравнивая прямое хлорирование с оксихлорированием, последний процесс характеризуется более высокими капитальными затратами, высокими эксплуатационными расходами и производством несколько менее чистого ЭДХ продукта. Однако использование процесса оксихлорирования диктуется необходимостью расходования HCl, образующейся в процессе пиролиза ЭДХ.

В процессе оксихлорирования этилен реагирует с обезвоженной HCl и либо с чистым кислородом, либо с кислородом воздуха с образованием ЭДХ и воды. Различные промышленные процессы оксихлорирования в некоторой степени различаются, так как разрабатывались независимо несколькими различными производителями винилхлорида [127, 133, 145], но в каждом конкретном случае реакция проводится в паровой фазе в реакторе либо со стационарным, либо с псевдоожив-

женным слоем модифицированного катализатора Дикона. В отличие от процесса Дикона для производства хлора, оксихлорирование этилена легко протекает при температурах ниже тех, которые необходимы для окисления HCl [146].

Катализаторы оксихлорирования обычно содержат хлорид меди в качестве первичного активного агента, нанесенного на пористую подложку, такую как алюминий, алюмосиликат [37287-18-4], диатомовую землю [7631-86-9] и т. д., которая также может содержать многочисленные добавки [147–154]. Не смотря на то что механизм каталитической реакции в подробностях не известен, CuCl_2 получил широкое признание как активный хлорирующий агент. Соединение CuCl_2 , образующееся на стадии хлорирования этилена в условиях реакции, быстро превращается в CuCl , а наличие некоторого количества CuCl считается благоприятным, потому что он легко образует комплекс с этиленом, вовлекая его в контакт с CuCl_2 , достаточно длительный для протекания реакции хлорирования [127]. Упрощенное представление данного гетерогенного каталитического цикла дано в уравнениях (2.7–2.9), в то время как совокупная, остаточная реакция, была представлена в уравнении (2.3):



Были предложены и другие механизмы, включающие первоначальное образование этиленоксида [75-21-8], как вероятную лимитирующую стадию [147], комплексобразование CuCl_2 с HCl [148] и Cl_2 как хлорирующим агентом [149].

Так как процессы промышленного оксихлорирования отличаются по катализаторам (составу, морфологии и физическим свойствам), методу контактирования катализатора (реактор со стационарным или псевдоожиженным слоем), источнику кислорода (кислород воздуха или чистый кислород), условия реакции, сырьевые соотношения, конверсии и уровни выхода продуктов также изменяются в зависимости от конкретной используемой композиции, метода, используемого для вторичной переработки сырья и продукта. Однако для любого сочетания типа реактора и источника кислорода очень важно осуществлять температурный контроль данной высокоэкзотермической реакции ($\Delta H = -239$ кДж/моль по уравнению (2.3), [133]) для обеспечения эффективности производства ЭДХ. Увеличение температур реакторов приводит к увеличению образования побочных продуктов в основном благодаря усилению окисления этилена в оксиды углерода и увеличению крекинга ЭДХ. Крекинг, то есть дегидрохлорирование ЭДХ приводит к образованию винилхлорида, а последующее оксихлорирование и стадии крекинга способствуют образованию побочных продуктов с более высокими степенями замещения хлором. Высокие температуры (выше 300 °C) могут также вызвать дезактивацию катализатора в связи с ростом сублимации CuCl_2 .

Реакторы с псевдоожиженным слоем обычно представляют собой вертикальные цилиндрические колонны, оборудованные опорной сеткой и системой разбрызгивания сырья для создания соответствующего оживления и распределения сырья, внутренними охлаждающими змеевиками для отвода тепла и либо внешними, либо внутренними циклонами для минимизирования переноса катализатора [150]; также

входит за собой гражданско-правую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), авторско-правую и/или уголовую ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Получение информации о состоянии дел в организации возможно только по запросу в письменной форме без предоставления каких-либо документов и информации

может быть использована тонкая фильтрация для удерживания мелких частиц катализатора в реакторе [159]. Ожижение катализатора обеспечивает тесный контакт между парами сырья и продукта, катализатора и поверхностями передачи тепла, что в результате приводит к однородной температуре по всему реактору [127]. Тепло реакции может быть отведено за счет создания потока в охлаждающих змеевиках или каким-либо другим способом отвода тепла. Рабочая температура 220–245 °С и давление в реакторе 150–500 кПа являются типичными для оксиглорирования с псевдоожиженным слоем катализатора. Заданные рабочие условия позволяют снабжать реакторы с псевдоожиженным слоем оболочкой из углеродистой стали, а внутренние части изготавливать из сплавов устойчивых к коррозии [144].

В то время как реакторы оксиглорирования с псевдоожиженным слоем в общем хорошо контролируются и работают предсказуемо, в конкретных условиях они становятся объектами явления известного как залипание катализатора. Это явление может быть описано как агломерация частиц катализатора, которая характеризуется снижением качества ожижения и в крайних случаях может привести к просадке или разрушению слоя. Слипание катализатора оксиглорирования вызывается неблагоприятными рабочими условиями, которые способствуют возникновению роста дендритов хлорида меди на поверхности индивидуальных частиц катализатора, что приводит к усилению взаимодействия между частицами и агломерации. Все катализаторы оксиглорирования на псевдоожиженном слое при нормальных условиях проявляют некоторую склонность к агломерации/деагломерации, и степень слипания зависит от характеристик катализатора так же, как и от рабочих условий процесса. Слипания можно избежать за счет использования катализаторов таких составов, которые проявляют блестящие характеристики ожижения в широком диапазоне рабочих условий [150, 151].

Реакторы со стационарным слоем имеют сходства с трубчатыми теплообменниками, где катализаторы уложены в вертикальных колоннах, закрепленных в рубашке колонны наверху и в днище. Важно, чтобы засыпка катализатора была однородной по всей колонне для обеспечения однородности перепадов давления, потока и продолжительности обработки в каждой колонне. Тепло реакции может быть отведено за счет пара в межтрубной зоне реактора или при помощи какой-либо другой теплоотводящей жидкости. Однако контроль температуры в реакторах со стационарным слоем сложнее, чем в реакторах с псевдоожиженным слоем, так как локализованные горячие зоны склонны распространяться по колонне. Тенденция к развиту горячих зон может быть минимизирована за счет заполнения колонн реакторов активным катализатором и инертными растворяющими смесями пропорционально по длине колонны таким образом, чтобы на входе активность катализатора была самой низкой и далее выростала, достигая максимума на выходе [127]. Другим методом уменьшения горячих зон является засыпка колонн катализатором с более высокой загрузкой CuCl_2 в целях обеспечения активного градиента по длине колонны. Многореакторные установки также используются для оксиглорирования на стационарном слое в первую очередь для контроля выделения теплоты за счет постадийной подачи воздушного или кислородного сырья. Каждый последующий реактор также может содержать катализатор с большей загрузкой CuCl_2 . Подобные методы постадийного введения кислородного или воздушного сырья, распределение активности катализа-

тора способствуют выравниванию температурного профиля и улучшению температурного контроля. По сравнению с процессом на псевдооживленном слое оксихлорирование со стационарным слоем обычно проводится при более высоких температурах (230–300 °С) и давлении (150–1400 кПа). Для реализации заданных условий необходимы коррозионностойкие сплавы для колон реакторов, стальные рубашки для колон и верха реакторов должны быть плакированы никелем [7440-02-0], в то время как оболочки реакторов должны быть изготовлены из углеродистой стали [144].

В процессе оксихлорирования с использованием воздуха в реакторе либо с псевдооживленным, либо со стационарным слоем, этилен и воздух подаются в количествах, несколько превышающих необходимые по стехиометрическому соотношению для обеспечения высокой конверсии HCl и снижения потерь избыточного этилена, которые остаются в вентиляционных газах после конденсации продукта. При этих условиях обычные степени конверсии для этилена 94–99% и 88–99,5% для HCl с селективностью по ЭДХ 94–97%. Извлечение продукта внизу по потоку включает охлаждение в выходных газах реактора либо непосредственным тушением, либо при помощи теплообменников, конденсацию ЭДХ и воды, которые затем разделяются декантацией (рис. 2.2). В оставшихся газах содержится 1–5 %об. ЭДХ, поэтому они далее обрабатываются во вторичной системе восстановления, включающей либо сольвентную абсорбцию, либо охлаждающий конденсатор. В процессах с использованием воздуха, протекающих при высоких конверсиях этилена, растворенный этилен, остающийся в отводимых газах, обычно сжигается, однако в случае низких конверсий сначала проводят регенерацию непрореагировавшего этилена, обычно при помощи хлорирования до ЭДХ [155–158].

Использование кислорода вместо воздуха в процессах оксихлорирования в реакторах либо с псевдооживленным, либо со стационарным слоем допускает ведение процесса при более низких температурах, что приводит к большей эксплуатационной эффективности и высоким выходам продукта [145, 160, 161]. В отличие от процесса с использованием воздуха, этилен обычно подается в большем избытке, чем требует стехиометрический расчет. Выходные газы реактора охлаждаются, очищаются от следов непрореагировавшей HCl, отделяются от ЭДХ и воды конденсацией, вновь сжимаются для создания давления в реакторе, нагреваются и снова подаются в реактор оксихлорирования. Рециркуляция отходящего газа способствует более низкой конверсии этилена за один проход через реактор с минимальными потерями в общем выходе этилена. Небольшое количество продувочного газа, обычно 2–5 %об., постоянно отводится из системы для предотвращения накопления примесей, таких как оксиды углерода, азот [7227-37-9], аргон [7440-37-1] и непрореагировавшие углеводы, которые либо образуются в реакторе оксихлорирования, либо попадают в процесс в виде примесей в сырье. Важным преимуществом технологии оксихлорирования с использованием кислорода по сравнению с воздухом является интенсивное восстановление в объеме отводного газа. Так как азот более не присутствует в сырьевых потоках реактора, выпускается лишь небольшое количество продувочного газа. Для сопоставления объемов можно сказать, что уменьшенный поток продувочного газа достигает лишь 2–5% от объема паровоздушной смеси при работе с использованием воздуха. В ходе процессов с использованием воздуха значительные количества паровоздушной смеси выпускаются в атмосферу, а общем случае после сжигания и

мокрой очистки. Обычно на каждый килограмм ЭДХ, произведенный методом оксихлорирования, примерно 0,7–1,0 кг паровоздушной смеси эмитируются процессами с использованием воздуха (см. табл. 2.2). Более того, для рационального производства ПВХ с процессами, использующими воздух, с приблизительной производительностью 450 млн т ПВХ в год, общий объем паровоздушной смеси выпускаемой в атмосферу составляет 70–100 м³/с. Однако паровоздушная смесь преимущественно состоит из азота, некоторого количества непрореагировавшего кислорода, небольших количеств оксидов углерода. В зависимости от того, какой процесс оксихлорирования задействован в паровоздушной смеси оксихлорирования может присутствовать разное количество нежелательных примесей, этилена, хлорированных углеводородов.

Хлорированные побочные продукты оксихлорирования этилена обычно включают: 1,1,2-трихлорэтан; хлорал [75-87-6] (трихлорацетальдегида); трихлорэтилен [79-01-6]; 1,1-дихлорэтан; *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилены [156-59-2 и 156-60-5]; 1,1-дихлорэтилен [75-35-4] (винилиденхлорид); 2-хлорэтанол [107-07-3]; этилхлорид; винилхлорид моно-, ди-, три-, тетрачлорметаны (метилхлорид [74-87-3], метилхлорид [75-09-2], хлороформ и тетрачлорид углерода [56-23-5]) и другие более высоко кипящие соединения. Производство этих соединений должно быть минимальным, чтобы снизить затраты на сырье, упростить задачу очистки ЭДХ, предотвратить засорение реактора пиролиза, сократить работу и распределение побочных продуктов. Особого внимания заслуживает хлорал, так как он полимеризуется в присутствии сильных кислот. Хлорал должен быть удален в целях предотвращения образования твердых отложений, который могут загрязнить и закупорить рабочие линии и средства контроля [127].

Чистота загрузки реактора оксихлорирования также вносит существенный вклад в образование побочных продуктов, не смотря на то что основной проблемой обычно является низкое содержание ацетилена, который, как правило, присутствует в HCl после процесса крекинга ЭДХ. В связи с тем что любое количество ацетилена, попавшее в реактор оксихлорирования, превратится в высокохлорированные побочные продукты, в качестве превентивной меры на производствах широко используют селективное гидрирование ацетилена до этилена и этана [127, 162–166].

2.6. Очистка этилендихлорида перед пиролизом

Побочные продукты, содержащиеся в ЭДХ в результате трех основных процессов, должны быть тщательно удалены перед процессом пиролиза. Они включают в себя побочные продукты прямого хлорирования и оксихлорирования, а также они содержатся в извлеченном непрореагировавшем ЭДХ после процесса крекинга. ЭДХ, используемый для пиролиза с получением винилхлорида, должен быть высокой чистоты, обычно выше 99,5 %масс., так как процесс крекинга очень чувствителен к ингибирующему и разрушающему действию следовых количеств вредных примесей [127, 167]. Он также должен быть обезвожен (содержание воды не должно превышать 10 ppm) для предотвращения чрезмерной коррозии вниз по потоку. Случайное присутствие влаги, тем не менее, всегда возможно. В таких случаях наиболее сильная коррозия оборудования изготовленного из стали наблюдается для ребой-

леров, нижних частей дистилляционных колонн, колпачков барботажных ректификационных колонн, тарелок, конденсаторов, водоотделителей, клапанов, насосов и фитингов [144].

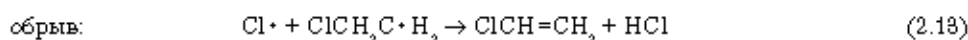
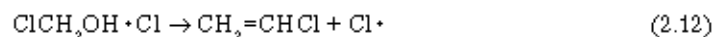
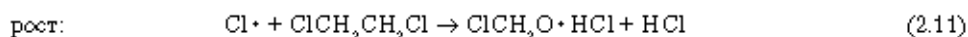
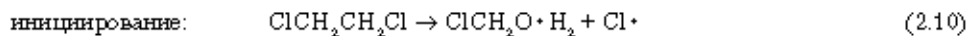
Прямое хлорирование обычно приводит к производству ЭДХ со степенью чистоты более 99,5 % масс., так что за исключением удаления $FeCl_3$ требуется незначительная дополнительная очистка. Хлорид железа может быть удален адсорбцией на твердом материале, либо ЭДХ может быть очищен от $FeCl_3$ перегонкой в реакторе кипящего типа, как было описано выше. В качестве альтернативы $FeCl_3$ может быть извлечен промывкой водой; обычно это делается совместно с ЭДХ, полученным в процессе оксихлорирования.

ЭДХ, полученный оксихлорированием, менее чистый, чем ЭДХ, полученный прямым хлорированием, и требует очистки при помощи перегонки. Обычно он сначала промывается водой, а затем раствором каустической соды для удаления хлора и других водно-извлекаемых примесей [168]. Затем вода и низкокипящие компоненты собираются наверху первой (легкие погоны) дистилляционной колонны и в конце концов чистый, обезвоженный ЭДХ собирается на верху второй (тяжелые погоны или продукты) колонны (см. рис. 2.2).

Непрореагировавший ЭДХ, извлеченный из потока продуктов пиролиза, содержит большое разнообразие побочных продуктов крекинга. Некоторые из них, например трихлорэтилен, хлоропрен и бензол, не могут быть удалены простой дистилляцией и требуют дополнительных обработок [127]. Хлоропрен может накопиться в легких погонах колонны, где он может заполимеризоваться и стать причиной серьезного загрязнения. Бензол кипит при температуре, близкой к температуре кипения ЭДХ также, как и трихлорэтилен, что приводит к образованию азеотропной смеси с ЭДХ. Если допустить накопление данных побочных продуктов в извлеченном ЭДХ, они способны ингибировать реакцию крекинга и увеличить скорость закоксовывания. Так как все эти продукты являются ненасыщенными соединениями, их можно превратить в высококипящие вещества в целях простого отделения за счет подвергания потока ЭДХ хлорированию до проведения дистилляции [169–174]. Хлоропрен также может быть удален при помощи гидрирования и обработки HCl [175–178].

2.7. Пиролиз этилендихлорида до винилхлорида

Термический пиролиз или крекинг ЭДХ до винилхлорида и HCl является гомогенной, свободно-радикальной цепной реакцией первого порядка. Общепринятый механизм включает четыре стадии, которые представлены уравнениями (2.10–2.13) [179–181]:



Общая конечная реакция была приведена в уравнении (2.2). Реакции (2.11) и (2.12) представляют стадии роста цепи, так как в каждой элементарной стадии расходуется один или два носителя цепи, и одновременно образуются другие носители. Результирующим эффектом реакций (2.11) и (2.12) является продолжение цепи за счет превращения ЭДХ в винилхлорид. Таким образом, двумя носителями цепей являются атомы хлора и радикалы 1,2-дихлорэтила [23273-86-1]. Вообще, все, что расходует носителя цепи, является ингибитором крекинга ЭДХ, а все, что способствует образованию носителя цепи, выступает в роли промотора. Более того, любые виды молекул или радикалов, которые расходуют носителя цепи, не образуя при этом радикалов 1,2-дихлорэтила или атомов хлора, являются ингибиторами крекинга ЭДХ, например, пропилен [115-07-1]. Аллиловые атомы водорода пропилена могут быть легко оторваны одним из носителей цепи, либо радикалами 1,2-дихлорэтила, либо атомами хлора. Образующийся аллильный радикал далее может взаимодействовать с атомом хлора, образуя аллилхлорид [107-05-1]. Так как подобная последовательность может иметь место еще два раза, одна молекула пропилена может израсходовать до шести носителей цепи. Инициаторами цепи или катализаторами являются тетрачлорид углерод, хлор, бром [7726-95-6], йод [7553-56-2] или кислород [179], несмотря на то что для существенного снижения загрязнения стенок реактора пиролиза необходимо исключить присутствие последнего [182].

Эндотермический крекинг ЭДХ ($\Delta H = 71$ кДж/моль ЭДХ прореагировавшего по уравнению 2.2 [133]) является относительно чистым процессом при атмосферном давлении и температурах 425–550 °С. Тем не менее промышленные установки пиролиза обычно работают при избыточном давлении 1,4–3,0 МПа и температурах 475–525 °С, что предусматривает лучшую передачу тепла и уменьшенные размеры оборудования, а также позволяет отделять HCl от винилхлорида фракционной перегонкой при некриогенных температурах. Конверсия ЭДХ на один проход через реактор пиролиза обычно держится на уровне 53–63% при времени выдержки 2–30 с. При таких условиях может быть достигнута селективность реакции крекинга по винилхлориду более 99%. Увеличение степени крекинга выше данного уровня приводит к постепенному замедлению роста конверсии ЭДХ при постепенном снижении селективности по винилхлориду, так как некоторые из побочных продуктов, образующихся в процессе пиролиза, ведут себя как ингибиторы крекинга. Слишком высокие конверсии также способствуют ускорению закоксовывания реактора пиролиза и вызывают проблемы с очисткой выходящего потока продуктов. Чтобы снизить коксообразование, необходимо быстро тушить или охлаждать выходящий из реактора пиролиза поток. Слишком медленное охлаждение может привести к существенным потерям выхода продукта, который будет уходить с тяжелыми погонами и гудронами [176, 183–185]. Поэтому горячие отходящие газы обычно тушатся и частично конденсируются прямым контактированием с холодным ЭДХ в колонне тушения. В качестве альтернативного метода отходящие газы сначала можно охладить за счет теплообмена с загружаемым холодным жидким ЭДХ в автоматической линии теплообменников (АЛТ), а затем тушить в колонне тушения. В данном случае использование АЛТ для предварительного нагрева/испарения входящего ЭДХ позволяет сэкономить энергию за счет снижения количества топливного газа, необходимого для разогрева печи крекинга, и/или потока требуемого для испарения загружаемого материала.

Не смотря на то что между отделами регенерации HCl/винилхлорида различных производителей есть небольшие различия, в общем случае эффлюент после тушения подвергается дистилляции в целях удаления сначала HCl, а затем винилхлорида (рис. 2.2). Обычно винилхлорид далее обрабатывается для получения специальных продуктов, регенерируемый HCl направляется в процесс оксихлорирования, а непрореагировавший ЭДХ очищается в целях удаления легких и тяжелых остатков перед тем, как будет направлен в крекинг-печь. Далее тяжелые и легкие погоны либо перерабатываются сжиганием или другими методами, либо полностью направляются на рециркуляцию после каталитического окисления с возвратом тепла, после чего хлор выводится в виде ЭДХ [123, 186].

Побочные продукты пиролиза ЭДХ включают ацетилен, этилен, метилхлорид, этилхлорид, 1,3-бутадиен, винилацетилен, бензол, хлоропрен, винилиденхлорид, 1,1-дихлорэтан, хлороформ, тетрахлорид углерода, 1,1,1-трихлорэтан [71-55-6], и другие хлорированные углеводороды [127]. Большинство этих примесей остается в непрореагировавшем ЭДХ и последовательно удаляются в процессе очистки ЭДХ в виде легких и тяжелых фракций. Наиболее легкие соединения этилен и ацетилен удаляются вместе с HCl и полностью исчезают в загружаемом в реактор оксихлорирования потоке (как было ранее описано, ацетилен может быть селективно прогидрирован до этилена). Соединения с температурами кипения, близкими к таковой для винилхлорида, а именно метилхлорид и 1,3-бутадиен, подвергаются дистилляции совместно с винилхлоридным продуктом. Добавление хлора или тетрахлорида углерода в материал, загружаемый в реактор пиролиза, осуществляется для подавления образования метилхлорида [187], в то время как 1,3-бутадиен, мешающий полимеризации винилхлорида, может быть удален обработкой хлором или HCl, или селективным гидрированием [188-190].

2.8. Удаление побочных продуктов

Удаление побочных продуктов производства винилхлорида осложняется необходимостью переработки потоков газообразных, жидких органических, водных, а также твердых частиц; кроме того, необходимо исключить возможность случайного выброса хлорированных органических соединений. Каждый класс побочных продуктов предполагает собственную обработку и требования к утилизации.

Газовые потоки, отводимые от различных рабочих частей, могут содержать следы (или большие количества) HCl, CO, метана, этилена, хлора и винилхлорида. Иногда они могут быть обработаны химическими методами, а особые отравляющие количества могут быть извлечены при помощи мокрой очистки, сорбции или других методов, целесообразных с экономической точки зрения. Однако для нежелательных компонентов отводных потоков общим методом утилизации является либо сжигание, либо каталитическое горение с последующим удалением HCl из отходящих газов.

Органические жидкие потоки содержат легкие и тяжелые погоны очистки ЭДХ (см. рис. 2.2 и табл. 2.2). Легкие фракции, как правило, состоят из этилхлорида, *цис*- и *транс*-1,2-дихлорэтилена, хлороформа и тетрахлорида углерода; тяжелые — в основном из 1,1,2-трихлорэтана, меньших количеств тетрахлорэтана, хлорирован-

ных бутанов и хлорированных ароматических соединений; кроме того они содержат многие другие хлорированные соединения, присутствующие в небольших концентрациях. В случае экономической обоснованности данные потоки можно фракционировать в целях выделения специфичных и полезных компонентов, а остаток затем сжечь и промыть для удаления HCl. Альтернативный метод заключается в объединении жидких потоков побочных продуктов и пропускании их совместно с воздухом или воздухом, обогащенным кислородом, через псевдооживленный слой реактора каталитического окисления [123, 186, 195]. Образующийся в результате поток продуктов горения, содержащий значительные количества HCl, CO₂, H₂O, O₂, и N₂, направляется в реактор оксихлорирования, в котором HCl утилизируется в виде ЭДХ. Кроме того, теплота сгорания регенерируется в виде потока высокого давления аналогично тому, как это происходит в реакторе оксихлорирования с псевдооживленным слоем. Более того, при этом отсутствуют прямые выбросы в атмосферу и любые непрореагировавшие хлорированные органические соединения утилизируются из процесса оксихлорирования с сырым ЭДХ, и, в конце концов, возвращаются обратно на каталитическое окисление.

Потоки технической воды производства винилхлорида обычно отпариваются для удаления летучих органических веществ, нейтрализуются и затем обрабатываются в активированной осадочной системе для удаления нелетучих органических веществ [191]. В случае использования оксихлорирования на псевдооживленном слое отходы технической воды также содержат мелкие суспендированные частицы катализатора и растворенные металлы. Первые легко могут быть удалены седиментацией, а последние — в процессе осаждения. В зависимости от специального состава катализатора и ограничений по сбросу воды может потребоваться третий вид обработки, позволяющий снизить содержание растворенных металлов до допустимых концентраций.

Твердые побочные продукты включают ил после обработки водных отходов, использованный катализатор и кокс, образовавшийся в процессе пиролиза ЭДХ. Все они должны быть утилизированы экологически приемлемыми способами (например, сбраживание (перегнивание) осадка/сжигание, закапывание и т. д.).

2.9. Экономические аспекты

Объем производства винилхлорида в США и цены на него представлены в табл. 2.9 [122, 192, 193, 199]. Циклический рост цен в целом был связан с ограниченными поставками хлора, что способствовало повышению цен на сырье. Договорная цена на мономер винилхлорид в США в основном определялась стоимостью двух видов сырья — этилена и хлора, а также ценой конечного продукта — поливинилхлорида. Взаимовлияние этих компонентов, которое меняется каждый месяц, приводит к относительно стабильным ценам на мономер. Вообще, с одной стороны, цена достаточно высока, чтобы производители мономера получали прибыль, и достаточно низкая для того, чтобы не поставить производителей ПВХ, работающих на импортируемом сырье в невыгодное положение относительно конкурентов [122]. Относительно низкая стоимость ПВХ позволяет ему эффективно конкурировать с другими материалами в строительной и автомобильной промышленности.

Таблица 2.3. Производство и стоимость винилхлорида в США [199]

Год	Производство, тыс. т	Стоимость, цент/кг
1955	240	22
1960	470	26
1965	907	18
1970	1888	11
1975	1908	24
1980	2988	49
1985	8586	86,5
1990	4678	48,8
1991	5081	82,6
1992	5874	80,8
1993	5496	86,7
1994	6020	46,5
1995	5875	52,0
1996	6552	44,6
1997	6971	49,5
1998	7081	84,8
1999	7828	40,9
2000	7028	56,4
2001	6740	42,1
2002	6995	44,8
2003	7884	57,8
2004	7609	67,9

Производственные мощности США представлены в табл. 2.4 [199]. Производственные мощности других стран приведены в табл. 2.5 [199]. США являются крупнейшим мировым экспортером ЭДХ, винилхлорида и ПВХ, в первую очередь благодаря избыточной производственной мощности, связанной с внутренним спросом и нехваткой данных продуктов на международном рынке, что способствует сохранению привлекательно высокой экспортной цены. Наиболее быстро развивающиеся рынки для реализации ПВХ-продуктов находятся в Азиатском и Тихоокеанском регионах. Ожидается, что мировой спрос на ПВХ будет вырастать на 4% ежегодно, что потребует значительного увеличения производственных мощностей [122, 199].

Таблица 2.4. Производители мономера винилхлорида в США [199]

Компания	Производительность (1000 т/г)*	Примечание
<i>The Dow Chemical Co., Inc.:</i>		
<i>Oyster Creek, TX</i>	1192	
<i>Plaquemine, LA</i>	685	
<i>Formosa Plastics Corp., USA:</i>		
<i>Baton Rouge, LA</i>	428	
<i>Point Comfort, TX</i>	710	

* Средняя годовая производительность по данным за 2004 г.

2.9. Экономические аспекты

61

Таблица 2.4 (окончание)

Компания	Производительность (1000 т/г)*	Примечание
<i>Georgia Gulf Corp.:</i>		
<i>Lake Charles, LA</i>	418	
<i>Plaquemine, LA</i>	728	
<i>Oxy Vinyls, LP:</i>		Совместное предприятие <i>Oxychem</i>
<i>Deer Park, TX</i>	544	и <i>Geon From Occidental Chemical Co.</i>
<i>La Porte, TX</i>	1250	(сейчас – <i>PolyOne Corp.</i>)
<i>Oxymar:</i>		Совместное предприятие <i>Occidental Petroleum Corp.</i> и <i>Mitsubishi Corp.</i>
<i>Ingleside, TX</i>	958	(Япония)
<i>PHH Monomer:</i>		Совместное предприятие <i>Georgia Gulf</i> и <i>PPG Georgia Gulf share PPG share</i>
<i>Lake Charles, LA</i>	261	
<i>PPG Industries, Inc.:</i>		
<i>Lake Charles, LA</i>	54	
<i>Westlake Chemical Corp.</i> (<i>Westlake Monomers Corp.</i>):		Завод, выкупленный <i>BFGoodrich</i>
<i>Cabvent City, KY</i>	544	<i>Cabvent City</i> в 1990 г.
<i>Всего:</i>	8018	

Таблица 2.5. Мировое производство винилхлорида в декабре 2004 г. [199]

Страна	Производительность (1000 т/г)*
Северная Америка	
Канада	500
Мексика	470
США	8018
<i>Всего:</i>	8988
Европа	
<i>Западная Европа</i>	
Бельгия	880
Франция	1205
Германия	2015
Италия	440
Нидерланды	600
Норвегия	470
Испания	465
Швеция	120
Великобритания	300
<i>Всего:</i>	6495
<i>Восточная Европа</i>	
Россия и страны бывшего СССР	884

* Средняя годовая производительность по данным за 2004 г.

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Публикация учебника является законной, если не нарушаются авторские права, и не используются материалы, защищенные авторскими правами.

Таблица 2.5 (окончание)

Страна	Производительность (1000 т/г)*
Чехия и Словакия	217
Страны бывшей Югославии	160
Венгрия	250
Польша	300
Румыния	200
<i>Всего:</i>	2011
Южная Америка	
Аргентина	230
Бразилия	655
Венесуэла	150
<i>Всего:</i>	1035
Азия	
<i>Дальний Восток</i>	
Китай	436
Индия	845
Индонезия	500
Япония	3260
Северная Корея	24
Южная Корея	1520
Тайвань	1870
Тайланд	627
<i>Всего:</i>	13 082
<i>Средний Восток</i>	
Иран	240
Катар	300
Саудовская Аравия	400
Турция	152
<i>Всего:</i>	1092
Африка	
Алжир	40
Египет	100
Ливия	62
Марокко	38
Южная Африка	168
<i>Всего:</i>	408
<i>Общий объем:</i>	33 111

2.10. Экологические факторы

С начала 1980-х гг. продолжают споры между защитниками окружающей среды, представителями промышленности и органами государственного регулирования в этой сфере по вопросу влияния хлорной индустрии на окружающую среду [194, 196]. Одним из аспектов конфликта являются выбросы следовых количеств опасных веществ, таких как полихлорированные дибензодиксины, дибензофураны, бифенилы (ПХДД, ПХДФ и ПХБ соответственно, которые часто все вместе называются

просто диоксинами) во время производства хлорированных соединений, в частности винилхлорида. Первые опасения были вызваны кратковременным токсическим воздействием 2,3,7,8-тетрахлородибензодиоксина [1746-01-6] (ТХДД) и 2,3,7,8-тетрахлородибензофурана [51207-31-9] (ТХДФ) на живой организм. Совсем недавно акцент сместился на эстрогенную мимикрическую активность диоксинов [197]. В 1994 г. Управление по охране окружающей среды предложило проект пересмотра влияния диоксинов в окружающей среде на организм человека [198]. Производители ПВХ в США отреагировали на данный документ добровольной оценкой уровня диоксинов в вырабатываемых ею продуктах и в выделениях в окружающую среду. Результаты данного исследования подтверждают данные производителей и переработчиков ПВХ — это самый незначительный источник диоксинов для окружающей среды [200, 201]. Кроме того, недавний анализ модели процесса очистки винилхлорида в установке дистилляции показал, что благодаря разнице в температурах кипения винилхлорида и ТХДД, равной приблизительно 500 °С, любое количество побочно образованного ТХДД будет удалено из продукта винилхлорида [202]. Более того, проверка эффективности системы опубликованная Американским обществом инженеров-механиков (ASME) не обнаружила никакой взаимосвязи между содержанием хлора в отходах и выделением диоксинов в процессах горения [203]. Обзоры по данной проблеме и другие размышления по охране окружающей среды, касающиеся производства винилхлорида, доступны повсеместно [194, 196, 204].

В 1975 г. Управление по охране окружающей среды предложило следующие нормы выбросов при производстве винилхлорида:

1. Выбросы всех точечных источников за исключением оксихлорирования должны быть ограничены до 10 ppm в винилхлорида.
2. Выбросы процесса оксихлорирования должны быть ограничены до 0,02 кг винилхлорида на 100 кг ЭДХ, полученного в процессе оксихлорирования.
3. Не допускается использование предохранительных клапанов.
4. Поступление загрязняющих веществ в атмосферу вне системы дымовых труб должно быть снижено за счет закрывания источников выбросов и сбора всех выбросов [205].

Позднее предложение было утверждено в виде регламента Управления по охране окружающей среды 40 CFR 61, *Subpart F* [206]. Проверки на соответствие стандартам начались в 1978 г. В 1977 г. Управление по охране окружающей среды и государственные власти предприняли дополнительные действия для снижения углеродородных выбросов на заводах, производящих винилхлорид. Первоначально они были направлены на снижение содержания этилена в газах, отводимых из установок оксихлорирования с использованием воздуха [127].

Забота об охране окружающей среды и правительственные регламенты вызвали значительный рост количества дополнительных технологий, которые использовались на американских заводах по производству винилхлорида. Сейчас для обеспечения соответствия техническим условиям необходимо оборудование первичного и избыточного сжигания для всех точечных источников винилхлорида и собранных выбросов загрязняющих веществ в атмосферу, за исключением оксихлорирования. Сжигательные печи обычно оборудованы установками очистки и нейтрализации

или регенерации HCl. Системы сбора сточных и канализационных отходов огорожены. Для удаления остаточных количеств органики из сточных вод используются большие и/или избыточные стрипперы. Насосы и мешалки должны быть снабжены двойными торцевыми уплотнениями. Другие общие методы контроля и снижения выбросов включают системы определения утечек винилхлорида и ЭДХ, переносные контрольные устройства, внутренние системы выборочного и аналитического контроля, а также системы регенерации пара загрузки и разгрузки винилхлорида и очистки оборудования [127].

2.11. Направления развития технологии

Балансный процесс получения винилхлорида с использованием этилена, на который приходится почти все мировое производство, применялся многими производителями винилхлорида более 40 лет. Технология отработана годами, и возможностей ее существенного изменения нет. Новые направления в развитии производственной технологии, вероятно, будут основаны на совершенствовании сырья и эффективности использования энергии, минимизации воздействия на окружающую среду безопасности и надежности процессов.

Современные перспективы развития включают широкое распространение оксихлорирования с использованием кислорода, развитие двух- и одностадийного процессов оксихлорирования на стационарном слое, дальнейшее развитие новых составов катализаторов, расширение областей применения методов регенерации энергии, непрерывающийся поиск путей увеличения конверсии и снижения образования побочных продуктов в процессе пиролиза ЭДХ. Более того, растет использование компьютерного контроля и оптимизации процесса как метода достижения высоких уровней сырьевой и энергетической эффективности и надежности промышленных процессов.

Почти все процессы оксихлорирования, введенные за последние несколько лет, работают на основе кислорода, а многие из существующих процессов с использованием воздуха переводятся на работу с чистым кислородным сырьем. Это связано со значительными преимуществами работы с кислородом по сравнению с процессом на базе воздуха, описанными ранее. Самым большим достоинством является интенсивное восстановление (выше 95%) в объеме отходящих из процесса газов, что делает деструкцию любых нежелательных с точки зрения защиты окружающей среды соединений более управляемым процессом. Экономия расходов на этилен и хлор как промышленное сырье, сжигание, сжатие воздуха сможет возместить затраты на кислородное сырье [145, 160]. Для существующих заводов, работающих с использованием воздуха, решение переходить или не переходить на кислород зависит от местных норм выбросов, доступности и стоимости кислорода, стоимости электрической энергии, также возможности использования альтернативных дополнительных процессов очистки отводящих потоков, например, каталитическое окисление или сорбционные методы.

Системы реакторов со стационарным слоем, в которых проводятся двух- и одностадийные процессы, были разработаны для получения возможностей экономии капитальных затрат и утилизации энергии по сравнению с традиционными трех-

стадийными процессами, наряду с улучшением производительности катализатора и реактора [211]. Двухстадийный процесс зависит от особой схемы загрузки катализатора сначала с высокой активностью, затем с низкой, и в конце — с высокой активностью. Одностадийный процесс характеризуется градиентом катализатора, который увеличивается по направлению потока сырья, а также работой с большим избытком этилена по отношению к хлористому водороду. Также были разработаны катализаторы стационарного слоя, содержащие диспергированный разбавитель металлической меди для улучшения передачи тепла и сокращения горячих зон [212]. Также были описаны системы реакторов с псевдооживленным слоем с более эффективной конструкцией охлаждающих змеевиков для улучшения теплообмена и температурного контроля [213].

Для процесса оксихлорирования были разработаны методы предотвращения или сокращения образования крайне нежелательных соединений, таких как хлорбензол, полихлорированные бифенилы, полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны [214].

Постоянно внедряются новые разработки в области катализаторов, особенно для оксихлорирования этилена [150–154, 215]. При этом остальные потенциальные возможности увеличения производительности реактора и эффективности использования сырья остаются нереализованными. Например, для прямого хлорирования очень выгодно присутствие катализатора или катализатора со свободнорадикальным поглотителем, который обеспечивает повышенную селективность реакции по ЭДХ и снижает образование побочных продуктов при высоких температурах, которые необходимы для реакторов кипения [132, 216]. Также было запатентовано каталитическое дегидрохлорирование ЭДХ при более низких температурах, чем в случае термического крекинга [217]. Катализатор более устойчивый к отравлению металлами, содержащимися в потоках побочных продуктов (например, железо из прямого хлорирования, натрий после промывки раствором каустической соды, посторонние металлы коррозии и т. д.), будет способствовать улучшению протекания процессов каталитического дегидрохлорирования и окисления. Были разработаны улучшенные каталитические системы для каталитического окисления/деструкции на псевдооживленном слое жидких хлорированных побочных продуктов, в которых катализатор поддерживает высокий уровень каталитической активности в течение длительных рабочих периодов [195]. В данных каталитических процессах «сжигания» (беспламенное, но полное окисление) тепло сжигания регенерируется в виде потока высокого давления с охлаждающими змеевиками, расположенными внутри псевдооживленного слоя; эфлюент из реактора, содержащий в основном HCl , CO_2 , H_2O , O_2 и N_2 , направляется прямо в реактор оксихлорирования, в котором HCl выводится в виде ЭДХ.

Для того чтобы воспользоваться преимуществом выделения теплоты за счет реакции, большинство процессов прямого хлорирования, разработанных за последние пятнадцать лет, используют реакторы кипения с регенерацией энергии [218, 219]. Были разработаны некоторые альтернативные конструкции, которые также используют теплоту сгорания, но без кипения [140, 141]. Совсем недавно были построены печи пиролиза ЭДХ, которые используют тепловую энергию потока продуктов для испарения загружаемого в печь ЭДХ или получения пара [207–209]. Печи снабже-

ны предварительными воздухоподогревателями, которые предварительно нагревают подаваемый в печь воздух за счет обмена с топочным газом для снижения энергетических требований к пиролизу. В дальнейшем желательно модифицировать конструкцию в целях улучшения энергетической эффективности, особенно если стоимость энергии будет значительно расти.

Поиск новых промоторов крекинга ЭДХ и ингибиторов образования побочных продуктов [210, 220–220, 227], в том числе для улучшения очистки подаваемого материала, будет продолжаться. Так как в технологии крекинга, используемой в настоящее время, конверсия ЭДХ ограничена 55–65%, значительного снижения энергозатрат и себестоимости можно достигнуть, если конверсию увеличить без сопутствующего расходования ЭДХ на нежелательные побочные реакции и коксование [228]. Возможность постоянного измерения конверсии крекинга на отдельных печах крекинга также поможет оптимизировать процесс крекирования [229]. Крекинг ЭДХ, вызванный лазерным воздействием, исследовался как способ активирования термического крекинга [223–226]. При температурах, сравнимых с теми, которые используются в промышленных реакторах пиролиза, лазерное воздействие призвано увеличивать конверсию и при этом сокращать образование побочных продуктов. Однако с учетом текущего состояния развития технологии коммерческое применение данного метода маловероятно. Периодическая очистка печей от кокса до сих пор чаще всего проводится термически при помощи контролируемого воздушного/парового окисления. Однако дробеструйное упрочнение и каталитическое коксодуление (два последних альтернативных метода) характеризуются быстрой рабочей циклом и меньшими тепловыми стрессами для печей крекинга.

Также были разработаны улучшенные методы разделения и очистки в пределах процесса крекинга ЭДХ, и новые или усовершенствованные способы передачи тепла или использования энергии [240, 241].

Недавний рост цен на хлор пробудил интерес к альтернативным источникам сырья, то есть тем, где доступны HCl и ЭДХ. Некоторые заводы перестали работать в строго сбалансированном режиме, вместо этого они используют более половины ЭДХ, получаемого ими в процессе оксихлорирования (благодаря введению HCl и/или ЭДХ в качестве источников хлора, обходя прямое хлорирование). Единственная идеальная ситуация, в которой завод может адаптироваться к любому сочетанию сырьевых материалов, позволяющая работать при оптимальном смешении перерабатываемого сырья, определяется минимизацией суммы затрат на сырье и эксплуатационных расходов. Разработаны методы выделения HCl из хлорсодержащих отходов для использования в процессе оксихлорирования [242].

Были также предложены альтернативы оксихлорированию как составные части сбалансированного производства. До того как технология оксихлорирования была коммерциализирована, многие производители винилхлорида использовали сбалансированный этилен-ацетиленовый процесс. Добавка HCl к ацетилену использовалась вместо оксихлорирования этилена в целях расходования HCl, полученного в процессе пиролиза ЭДХ. Текущая стоимость этилена и ацетилена делает этот способ экономически невыгодным. Другой альтернативой является окисление HCl до хлора, который затем может быть использован в прямом хлорировании [230]. Процессы компании *Shell-Deacon* [231], *Kel-Chlor* [232] и *MT-Chlor* [233], как и процесс,

разработанный в университете Южной Калифорнии [243], являются одними из доступных коммерческих технологий окисления HCl. Каждый из них имел ограниченное промышленное применение возможно потому, что равновесная реакция протекает не до конца, и смесь HCl, O₂, Cl₂ и воды представляет очень высокие требования к разделению, очистке и обработке. Окисление HCl не выигрывает сравнения с окислорированием, так как оно также требует двойной производительности от прямого хлорирования в случае сбалансированного завода по производству винилхлорида. Следовательно, оно вряд ли когда-либо сможет заменить окислорирование в производстве винилхлорида методом балансного этиленового процесса.

Если производство винилхлорида сможет быть упрощено до одной стадии, такой как прямое замещение хлора водородом этилена или окислорированием/крекингом этилена до винилхлорида, то будет реализовано основное усовершенствование по сравнению с традиционным балансным процессом. В литературе описано множество катализаторов и процессов одностадийного производства винилхлорида [244–249]. Но ни один из них не коммерциализирован по причине высоких температур, коррозионных сред, недостаточных селективностей реакции, наблюдаемых до настоящего времени. Также была исследована возможность замены этана и метана с меньшей стоимостью этиленом при производстве винилхлорида. Например, процесс *Lumtus-Transcat* [250] предлагает расплавленный при 450–500 °С катализатор окислорирования для проведения реакции между этаном и хлором для прямого получения винилхлорида. Однако конверсия этана и селективность по винилхлориду слишком низки (30% и менее 40% соответственно) для того, чтобы сделать этот процесс конкурентоспособным. Также было запатентовано множество других катализаторов и процессов, но ни один не был введен в промышленность в связи с проблемами с температурами, коррозией и/или селективностью по продукту [251–257]. Тем не менее эта область продолжает представлять особый интерес для исследователей, в связи с ее потенциальной окупаемостью.

Совсем недавно *European Vinyl Corporation (EVC Technology/EVC International)* проявляла высокую активность в развитии и продвижении собственной технологии — «этан в мономер винилхлорид» [262, 263]. EVC-процесс представляют как научно-технический прорыв в одностадийном процессе «этан в мономер винилхлорид»: этан, хлор, хлористый водород, кислород и рециркулируемые хлорсодержащие побочные продукты загружаются в высокотемпературный реактор каталитического окислорирования для превращения этана в винилхлорид. Однако реальный процесс включает три системы реакторов: реактор высокотемпературного окислорирования; реактор гидрирования, используемый для гидрирования ненасыщенных хлорированных побочных продуктов, перед их возвратом в реактор окислорирования; реактор прямого хлорирования, используемый для превращения побочного продукта этилена в ЭДХ до его возвращения в реактор окислорирования [263]. Более того, глубокая оценка данной высокотемпературной системы окислорирования и механизмов реакции показала, что при использовании данной сырьевой смеси наблюдается четыре различных типа химических реакций, протекающих одновременно и при одних и тех же условиях реакции в реакторе окислорирования: хлорирование, дегидрохлорирование, окислительное дегидрохлорирование и окислорирование. Следовательно, условия реакции должны подбираться таким

образом, чтобы достигнуть оптимума для благоприятного протекания всех четырех типов реакций. В 1999 г. *EVC* и *Bechtel* подписали договор о сотрудничестве по строительству совместного предприятия, на котором будет реализована технология *EVC* «этан в винилхлорид» [264]. Тем не менее до сегодняшнего дня эти планы не реализованы. *EVC* заявила, что эта технология поможет снизить себестоимость производства на 30%.

Позднее компания *Dow* запатентовала процесс для производства винилхлорида на базе смеси этана и этилена [265], а также из метана [266]; компания *BA.SF* запатентовала метод производства ЭДХ из этана [267].

2.12. Технические требования

Пределы содержания примесей в винилхлориде приведены в табл. 2.6 [268].

Таблица 2.6. Типичные уровни содержания примесей в мономере винилхлорида [268]

Примесь	Максимальное содержание, ppm
Ацетилен	0,5–2,0
Кислотность, как HCl, по весу	0,1–1,0
Ацетальдегид	0,4–1,0
Щелочность, как NaOH, по весу	0,25
1,3-бутадиен	8–12
Этилхлорид	35
ЭДХ	10
Железо, как Fe, по весу	0,15–0,4
Метилхлорид	60–75
Винилацетилен	10
Вода	100
Нелетучие соединения	25–50
Сумма C ₄ ненасыщенных соединений	40
Кислород в паровом пространстве после загрузки	200–1000
Винилхлорид, %масс.	99,96–99,98*

* Минимальное содержание винилхлорида.

2.13. Факторы здоровья и безопасности

Винилхлорид является веществом, производство и переработка которого регулируется Законом США о технике безопасности и гигиене труда (*OSHA*) [258]. Настоящие нормы Закона США о технике безопасности и гигиене труда устанавливают допустимые пределы экспонирования (ДПЭ) паров винилхлорида не более 1,0 ppm усредненно за 8-ч период. Короткая экспозиция ограничена до 5,0 ppm усредненно за 15-мин период. Контакты с жидким винилхлоридом запрещены. Мониторинг требуется на любом оборудовании, где производится или обрабатывается винилхлорид. Закон о технике безопасности и гигиене труда также определяет пороговую дозу вещества в 0,5 ppm за 8 ч. Для того чтобы приостановить мониторинг, работодатели должны продемонстрировать, что результаты показали экспозицию ниже пороговой

дозы в 0,5 ppm при последовательном снятии показаний через каждые 5 рабочих дней. Там, где концентрации не могут быть снижены ниже 1,0 ppm, работодатели обязаны установить контроль над территорией и ограничить доступ к ней, ввести программу использования противогазов в соответствии с параграфом *g* данного закона [258], а также разработать план по снижению уровней винилхлорида. Нормы Закона о технике безопасности и гигиене труда США требуют, чтобы там, где имеют место контакты с винилхлоридом, была разработана программа медицинского надзора с ежегодными медицинскими осмотрами и анализами сыворотки крови всех членов коллектива, которые подверглись излучению вещества выше пороговой дозы. В таких коллективах проверки проводятся каждые полгода, особенно если сотрудники работают на производстве винилхлорида 10 или более лет.

В то время как текущие ограничения для излучения ЭДХ, предусмотренные Законом о технике безопасности и гигиене труда, не столь строги, как аналогичные нормы для винилхлорида, новые требования, также ограничивающие экспозицию ЭДХ, были опубликованы в 1997 г.

Контакт с жидким винилхлоридом может вызвать местное склаждение организма. Сообщалось, что постоянное облучение винилхлорида при концентрациях 100 ppm или более приводит к виброболезни, лизису периферических костей пальцев и фиброзирующему дерматиту. Однако, вероятно, что все эти эффекты вызваны постоянным непосредственным контактом с кожей. Также сообщалось, что хроническое облучение вызвало редкий вид рака печени (злокачественная гемангиома) у небольшого количества работников, постоянно подвергающихся воздействию больших количеств винилхлоридных газов в течение нескольких лет [259]. Следовательно, виниловая промышленность работала в тесной связи с правительственными органами государственного регулирования в целях разработки более строгих стандартов гигиены, чем существовавшие на тот момент. Токсикологические данные по винилхлориду, например, *TCLo* (человек), *TCLo* (крыса), *LD50* (крыса), и значения порогового предела представлены в работе [260]. Винилхлоридный мономер прописан в Законе о технике безопасности и гигиене труда как реагент, способный вызвать рак [258]. Американская конференция гигиенистов, Национальная программа по токсикологии и Международное агентство исследований в области раковых заболеваний рассматривают его в качестве канцерогена для человека [261].

Винилхлорид также представляет значительные огне- и взрывоопасность. Он характеризуется широким диапазоном воспламеняемости от 3,6–33,0% по объему в воздухе [262]. Обширный огонь, вызванный данным соединением, очень сложно потушить, так как пары представляют серьезную взрывоопасность. Пары в два раза более плотные, чем воздух, и склонны собираться в низколежащем пространстве, увеличивая риск возникновения пламени. Для рабочих, входящих в эти низколежащие пространства, существует риск удушья, которое может наступить при содержании паров выше 18 000 ppm. Мягкий, сладкий запах винилхлорида становится ощутимым при концентрации 260 ppm [268].

Винилхлорид обычно транспортируется по трубопроводам, в железнодорожных цистернах и в корабельных танках [269]. Контейнеры с винилхлоридом должны быть помечены надписями «Винилхлорид», «чрезвычайно воспламеняющийся газ под давлением» и «реагент, вызывающий рак» [258]. В связи с тем что при нахожде-

нии на воздухе могут образовываться опасные пероксиды, особенно в присутствии примесей железа, работать с винилхлоридом и транспортировать его необходимо в инертной атмосфере. Присутствие пероксида, образовавшегося из винилхлорида и воздуха, может инициировать полимеризацию находящегося на хранении винилхлорида; тем не менее для предотвращения полимеризации может быть добавлен стабилизатор [90]. Часто добавляются такие ингибиторы, как гидрохинон [123-31-9], особенно когда винилхлорид перевозится на большие расстояния в теплом климате.

В списке управляющего акта по токсическим веществам, а также в списке Канадских внутренних веществ винилхлорид обозначен как «этен, хлоро-». В Европейском списке коммерческих химических соединений он обозначен как «хлорэтилен» с идентификационным номером 2008 31 0 [261].

Литература

1. Semon, W. L., U.S. Patents 2 188 396 (1940) and 1 929 453 (1933).
2. Schildknecht, C. E., Vinyl and related polymers; their preparations, properties, and applications in rubbers, plastics, fibers, and in medical and industrial arts, (1952) John Wiley, New York, pp. 387-388.
3. Kaufman, M., The chemistry and industrial production of polyvinyl chloride; the history of PVC (1969) Gordon and Breach Science Publishers, New York, pp. 387-388.
4. Semon, W. L. and Stahl, G. A., In: History of polymer science and technology (1982) Marcel Dekker, New York, Chapter 12.
5. C&E News (1984) 62 (25), p. 38.
6. Seymour, R. B. (Ed.), Pioneers in polymer science (1969) Kluwer Academic Publ, Dordrecht, The Netherlands, p. 119.
7. Regnault, V., Ann. Chim. Phys. (1835) 58, p. 301.
8. Baumann, E., Ann. Chem. Pharm. (1872) 163, p. 308.
9. Ostromislensky, I. I., J. Russ. Phys. Chem. Soc. (1916) 48, p. 1132.
10. Smith, E. M. (Ed.), Waldo Lonsbury Semon, a man of ideas; the inventor of plasticized polyvinyl chloride (1993) The Geon Co., Cleveland, OH.
11. German Patent 278 249 (1912) to Chemische Fabrik Griesheim-Elektron.
12. DIPPR data compilation file (STN International online service) (1984) Design Institute for Physical Property Data, Pennsylvania State University, University Park, PA.
13. Horvath, A. L. Halogenated hydrocarbons; solubility-miscibility with water (1982) Marcel Dekker, New York, pp. 494, 550.
14. Henry, P. M., J. Org. Chem. (1972) 37, p. 2443.
15. Mizono, A., Uchida, Y., and Furuhashi, K., Bull. Chem. Soc. Jap. (1970) 43, p. 1243.
16. Tamura, M. and Yasui, T., Kogyo Kagaku Zasshi (1969) 72, p. 572.
17. Kohll, C. F. and VanHelden, R., Rec. Trav. Chim. Pays-Bas (1968) 87, p. 481.
18. Rajaram, J., Pearson, R. G., and Ibers, J. A., J. Am. Chem. Soc. (1974) 96, p. 2103.
19. Stern, E. W., Spector, M. L., and Leftin, H. P., J. Catal. (1966) 6, p. 152.
20. Holovka, J. M. and Hurley, E., U.S. Patent 3 784 646 (1974).
21. Knifton, J. E., U.S. Patent 3 991 101 (1976).
22. Temkin, O. N. et al., Kinet. Katal. (1970) 11, p. 1592.
23. Nicholas, P. P., U.S. Patent 5 312 984 (1994) and Eur. Patent 185 350 (1986); P. P. Nicholas, J. Org. Chem. 52, (1987) p. 5266.
24. Koebrich, G., Trapp, H., and Hornke, I., Tetrahedron Lett. (1964) p. 1131; Koebrich, G. and Flory, K. Tetrahedron Lett. (1964) p. 1137.
25. Normant, H., Bull. Soc. Chim. Fr. (1957) p. 728; Compt. Rend. (1954) 239, p. 1510; Adv. Org. Chem. Methods Results (1960) 2, p. 1.
26. Thust, U. et al., E. Ger. Patent 260 276 (1988).

27. Kauffmann, T. and Sahn, W., *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* (1967) 6, p. 85.
28. Watanabe, S. et al., *Can. J. Chem.* (1972) 50, p. 2786; Watanabe, S., Suga, K., and Yamaguchi, Y., *J. Appl. Chem. Biotechnol.* (1972) 22, p. 43.
29. Babler, J. H. and Olsen, D. O., *Tetrahedron Lett.* (1974) p. 351.
30. T. Hasegawa Co., Ltd., *Jpn. Patent* 56 139 434 (1981).
31. Cherepennikova, N. F. and Semonov, V. V., *Zh. Obshch. Khim.* (1989) 59, p. 965.
32. Zhun, V. I., Ten, M. K., and Sheludyakov, Khim. Prom-st. (Moscow) (1989) p. 15.
33. *Jpn. Patent* 58 103 328 (1983) to Taisho Pharmaceutical Co., Ltd.
34. Arnould, D. et al., *Bull. Soc. Chim. Fr.* (1985) p. 130.
35. Sauter, H. et al., *Ger. Patent* 3 126 022 (1983).
36. Zeeh, B., Ammermann, E., and Pommer, E. H., *Ger. Patent* 2 918 801 (1980).
37. Indolese, A. and Consiglio, G. J. *Organomet. Chem.* (1989) 463, p. 23.
38. Nunomoto, S., Kawakami, Y., and Yamashita, Y., *Toyama Kogyo Koto Senmon Gakko Kiyo* (1986) 20, p. 45.
39. Amano, T. et al., *Bull. Chem. Soc. Jap.* (1986) 59, p. 1656.
40. Kumamoto, N., Wakabayashi, S., and Umeno, M., *Jpn. Patent* 02 160 739 (1990); Umeno, M., Araki, Y., and Wakabayashi, S., *Jpn. Patent* 01 106 835 (1989).
41. Meister, E., Sandner, B., and Knoth, P., *Ger. Patent* 265 137 (1989).
42. West, R. and Glaze, W. H., *J. Org. Chem.* (1961) 26, p. 2096.
43. Neumann, H. and Seebach, D., *Tetrahedron Lett.* (1976) p. 4839.
44. Floyd, J. C. *Tetrahedron Lett.* (1974) p. 2877.
45. Millon, J., Lome, R., and Linstrumelle, G., *Synthesis* (1975) p. 434.
46. Corey, E. J. and Carney, R. L., *J. Am. Chem. Soc.* (1971) 93, p. 7318; Corey, E. J. et al., *J. Am. Chem. Soc.* (1972) 94, p. 4395.
47. Hooz, J. and Layton, R. B., *Can. J. Chem.* (1970) 48, p. 1626.
48. Brown, H. C., Levy, A. B., and Midland, M. M., *J. Am. Chem. Soc.* (1975) 97, p. 5017.
49. Трофимов В. А. и др., *Ж. орг. химии* (1985) 21, с. 2324; (1981) 17, p. 1098; Трофимов, В. А. et al., *Sulfur Lett.* (1984) 2, p. 99; Трофимов В. А. и др., *Россия Патент* 852 862 (1981).
50. Nishitake, T. and Matsuoka, S., *Jpn. Patent* 03 287 572 (1991).
51. Трофимов В. А. и др., *Ж. орг. химии* (1990) 26, p. 725.
52. I. G. Farbenindustrie A. G., *Brit. Patent* 332 605 (1929).
53. Aliev, I. A. et al., *Khim. Osetvtsisl. Soedin.* (1991) p. 1320; (1990) p. 1337; (1984) p. 1359; *Ж. орг. химии* (1988) 24, с. 2436; (1986) 22, с. 489; Aliev, I. A., Mikhailova, A. I., and Sigalov, M. V., *Sulfur Lett.* (1984) 2, p. 55; Коростова С.Е., *Ж. орг. химии* (1984) 20, с. 1960; Михалева А.И. и др., *Ж. орг. химии* (1982) 18, с. 2229; Трофимов В.А., Михалева А.И., Васильев А.Н., *СССР Патент* 840 038 (1981).
54. Кузнецова М. А., Дерягина Е. Н., и Воронков М. Г. *Ж. орг. химии* (1985) 21, с. 2331.
55. Воронков М. Г., Дерягина Е. Н., и Кузнецова М. А., *Ж. орг. химии* (1980) 16, с. 1776.
56. Иванова Н. Д. и др., *Россия Патент* 1 776 655 (1992).
57. Шербинин В. В. и др., *Ж. общ. химии* (1993) 63, с. 1915.
58. Hänge, W. et al., *Eur. Patent* 456 901 (1991).
59. Itoh, M. et al., *Eur. Patent* 383 566 (1990).
60. Акрамходжаев А., Сирлибаев Т. С. и Урманов Х. У., *Узбек. хим. ж.* (1980) с. 29.
61. Sanhueza, E., Hisatsune, I. C., and Heicklen, J., *Chem. Rev.* (1976) 76, p. 801.
62. Atkinson, R. and Aschmann, S. M., *Int. J. Chem. Kinet.* (1987) 19, p. 1097.
63. Konopatsky, O. V., Chernitsky, O. G., and Vlasenko, V. M., *Teor. Eksp. Khim.* (1993) 29, p. 462; *Ekotekhnol. Resursoberezhenie* (1993) (5), p. 13; Konopatsky, O. V., Vlasenko, V. M., and Chernitsky, O. G., *Teor. Eksp. Khim.* (1992) 28, p. 202.
64. Lederer, M., *Angew. Chem.* (1959) 71, p. 162.
65. Hranisavljevic, J. et al., *Combust. Sci. Technol.* (1994) 101, p. 231.
66. Atkinson, R. and Pitts, J. N. Jr., *J. Chem. Phys.* (1977) 67, p. 2488.
67. Legan, R. W., *U.S. Patent* 4 045 316 (1977).
68. Smalheiser, L. A., *U.S. Patent* 3 933 980 (1976).
69. Witenhafer, D. E., Daniels, C. A., and Koebel, R. P., *U.S. Patent* 4 062 925 (1977).

вместе за собой: гражданско-правовую (П.К. РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственности (У.К. РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Полное наименование: «Профессионал» - журнал для специалистов в области химии, биологии, медицины, ветеринарии, сельского хозяйства, пищевой промышленности, охраны окружающей среды, безопасности жизнедеятельности человека.

70. Алферов В.А. и др., СССР Патент 734 544 (1980).
71. Zeff, J. D. and Leitis, E., U.S. Patent 4 849 114 (1989).
72. Попов В.В. и др., Хим.-фарм. ж. (1989) 23, стр. 629; (1985) 19, с. 988
73. Groll, H. P. A. and Hearne, G., U.S. Patent 2 060 303 (1936).
74. O'Mara, M. M., Crider, L. B., and Daniel, R. L., J. Amer. Ind. Hyg. Assoc. (1971) 32, p. 153.
75. Taylor, T. G. et al., U.S. Patent 5 315 052 (1994).
76. Huang, E., Xu, Z., and Wang, S., Huaxue Fanying Gongcheng Yu Gongyi. (1988) 4, p. 60.
77. Zaidman, O. A. et al., U.S.S.R. Patent 910 573 (1982).
78. Суданов Г.В., Ревзин А.Р. и Штерн В. Я., Кинетика и катализ (1974) 15, с. 551.
79. Dainton, F.S., Lomax, D. A., and Weston, M., Trans. Faraday Soc. (1962) 58, p. 308; Ayusoogh, P. V. et al., Trans. Faraday Soc. (1962) 58, p. 318.
80. Иванюк В.Д. и Паддерский Т.А., Хим. Пром-ть (Москва) (1984), с. 333.
81. Субботкин А.И., Этлин В. С., и Антонов В. Н., Кинетика и катализ (1968) 9, с. 490.
82. Каншенко В.В. и др., Ж. орг. химии (1992) 28, с. 672.
83. Bale, P. L. et al., U.S. Patent 5 345 018 (1994).
84. Tokuyama Soda Co., Ltd., Jpn. Patent 59 044 290 (1984).
85. Kharasch, M. S. and Hannum, C. W., J. Am. Chem. Soc. (1934) 56, p. 712.
86. Rinker, R. G. and Corcoran, W. H. Ind. Eng. Chem. Fundam. (1967) 6, p. 333.
87. Yan, G., Guo, X., and Liu, M., Chin. Patent 1 069 019 (1993).
88. Yamamoto, M. et al., Eur. Patent 380 052 (1990).
89. Schmerling, L., J. Am. Chem. Soc. (1946) 68, p. 1650.
90. Davidson, J. M. and Lowy, A., J. Am. Chem. Soc. (1929) 51, p. 2978.
91. Boeseken, J. and Bastet, M. C., Rec. Trav. Chim. (1911) 32, p. 184.
92. Цукерман И.П. и Юлдашев Х.Ю., Ж. Общ. Химии (1961) 31, с. 858.
93. Малюковский М.С., Ж. общ. химии (1947) 17, с. 2235.
94. Seymour, G. W., U.S. Patent 2 006 517 (1935).
95. Chiba, T. et al., Chem. Pharm. Bull. (1990) 38, p. 3317.
96. Arundale, E. and Mikeska, L. A., Chem. Rev. (1965) 51, p. 505.
97. Fitzky, W., U.S. Patent 2 124 851 (1938); Brit. Patent 465 467 (1937).
98. Kotora, M. and Hajek, M., J. Mol. Catal. (1992) 77, p. 51; React. Kinet. Catal. Lett. (1991) 44, p. 415.
99. Васильева Т.Т. и др. Изв. Акад. наук СССР, Сер. Хим., (1980), с. 1584.
100. Амриев Р.А. и др. Изв. Акад. наук СССР, Сер. Хим., (1984), с. 2626.
101. Freidlina, R.Kh., Velichko, F. K., and Amriev, R. A., Cl Mol. Chem. (1985) 1, p. 193.
102. Navarrini, W. et al., J. Fluorine Chem. (1995) 71, p. 111.
103. Watabe, Y. and Hayakawa, E., Jpn. Patent 06 100 481 (1994).
104. Sasaki, T., Arashiba, N., and Kyono, S., Jpn. Patent 05 194 301 (1993); Ono, H., Kasuga, T., and Kyono, S., Jpn. Patents 01 121 233 (1989) and 63 072 642 (1988); Ono, H., Kasuga, T., and Fujita, Y., Jpn. Patents 01 016 737 (1989), 01 016 736 (1989), 63 316 752 (1988), and 63 316 751 (1988); Ono, H. and Kasuga, T., World Patent 87/07 262 (1987); Ono, H. et al., Eur. Patent 260 944 (1988); Ono, H., Miyama, K., and Kasuga, T., Eur. Patent 183 199 (1986).
105. Грицук Б.Д. и др., Ж. Общ. химии (1991) 61, с. 2583; Хим.-фарм. ж. (1991) 25, с. 47.
106. Sasaki, M. et al., Jpn. Patent 63 303 969 (1988).
107. Stefaniak, S., Pol. Patent 146 123 (1988).
108. Брель А.К. и др., СССР Патент 810 713 (1981).
109. Кондратов Н. В., Коломиец А. Ф., и Соколовский Г. А., Ж. орг. химии 22, (1986) с. 521.
110. Matsusaka, T., Jpn. Patent 07 082 237 (1995).
111. Тальбов А.Г. и др. Изв. Акад. наук СССР, Сер. Хим., (1982), с. 654.
112. Asahi-Dow Ltd., Jpn. Patent 56 057 720 (1981).
113. Weiss, A. H. and Krieger, K. A., J. Catal. (1966) 6, p. 167.
114. Umemoto, M. et al., J. Chem. Phys. (1985) 83, p. 1657.
115. Fahr, A., and Laufer, A. H., J. Phys. Chem. (1985) 89, p. 2906.

116. He, G. et al., *J. Chem. Phys.* (1995) 103, p. 5488.
117. Huang, Y. et al., *J. Chem. Phys.* (1998) 99, p. 2752.
118. Reilly, P. T. A., Xie, Y., and Gordon, R. J., *Chem. Phys. Lett.* (1991) 178, p. 511.
119. Huang, Y. et al., *J. Chem. Phys.* (1995) 103, p. 5476.
120. Barton, D. H. R. and Howlett, K. E., *J. Chem. Soc.* (1949) p. 165.
121. Manion, J. A. and Louw, R., *Reel Trav. Chim. Pays-Bas* (1986) 105, p. 442.
122. 1995 World vinyls analysis (1996) Chemical Market Associates, Inc., Houston, TX.
123. *Hydrocarbon Process.* (1995) 74(3), p. 148.
124. Sittig, M., *Vinyl chloride and PVC manufacture, process and environmental aspects* (1978) Noyes Data Corp., Park Ridge, NJ, p. 75.
125. Balasubramanian, S. N., Rihani, D. N., and Doraismwamy, L. K., *Ind. Eng. Chem. Fundam.* (1966) 5, p. 184.
126. Wachi, S. and Morikawa, H., *J. Chem. Eng. Jpn.* (1986) 19, p. 598.
127. McPherson, R. W., Starks, C. M., and Fryar, G. J., *Hydrocarbon Process.* (1979) 58(3), p. 75.
128. Eichler, J. et al., *Ger. Patent* 4 318 609 (1994).
129. Hundek, J., Scholz, H., and Hennen, H., *Ger. Patent* 3 245 366 (1984).
130. Cowfer, J. A., *Eur. Patent* 260 650 (1988).
131. Leach, H. S. and Price, J. L., *U.S. Patent* 3 338 982 (1967).
132. Tsunekazu, A., et al., *World Patent* 82/02 197 (1982).
133. Weissmehl, K. and Aipe, H.-J., *Industrial Organic Chemistry*, 2nd ed. (1993) VCH Publishers, New York, pp. 215–218.
134. Di Fiore, L. and Calcagno, B., *U.S. Patent* 3 911 036 (1975).
135. Tsao, U., *U.S. Patent* 3 917 727 (1975).
136. Kurtz, B. E. and Omelian, A., *U.S. Patent* 3 941 568 (1976).
137. E. Lundberg, *Kern. Tidskr.* 96, p. 34 (1984).
138. Wachi, S., Aniki, Y., and Oshima, H., *Ger. Patent* 3 604 968 (1986).
139. Аверян М. Г. и др., *Хим. пром-ть (Москва)* (1991), с. 323.
140. Rechmeier, G., *Eur. Patent* 471 987 (1992).
141. Perkow, H., Winhold, M., and Seidelbach, F., *Ger. Patent* 4 133 810 (1993).
142. Opitz, W. and Hennen, H., *Ger. Patent* 2 540 292 (1977).
143. Campbell, R. G., *U.S. Patent* 4 000 205 (1976).
144. Schillmoller, C. M., *Hydrocarbon Process.* (1979) 58(3), p. 89.
145. Wimer, W. E. and Feathers, R. E., *Hydrocarbon Process.* (1976) 55(3), p. 81.
146. Sconce, J. S. (Ed.), *Chlorine – its manufacture, properties, and uses*, American Chemical Society monograph series No. 154 (1962) Reinhold Publ, New York, pp. 250–272.
147. Kearley, R. A., *Eur. Patent Appl.* 41 330 (1981).
148. Tokuyama Soda K. K., *Jpn. Patents* 56 158 148 (1981) and 57 2 224 (1982).
149. Deller, K. et al., *U.S. Patent* 5 166 120 (1992).
150. Eden, J. S., *U.S. Patent* 4 446 249 (1984); Eden, J. S. and Cowfer, J. A., *U.S. Patent* 4 849 393 (1989); Young, G. H., Cowfer, J. A., and Johnston, V. J., *U.S. Patent* 5 292 703 (1994).
151. Cowfer, J. A. et al., *U.S. Patent* 5 382 726 (1995); Cowfer, J. A. et al., *U.S. Patent* 5 600 043 (1997).
152. Marsella, A. et al., *U.S. Patent* 6 465 701 (2002); Carmello, D. et al., *U.S. Patent* 6 777 373 (2004).
153. Petit, A. et al., *U.S. Patent* 5 972 827 (1999).
154. Meissner, R. et al., *U.S. Patent* 6 362 384 (2002); Hebsgen, W. et al., *U.S. Patent* 6 680 416 (2004).
155. Carrubba, R. V. and Spencer, J. L., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* (1970) 9, p. 414.
156. Bakshi, Yu.M. et al., *Kinet. Katal.* (1991) 32, p. 740.
157. Ruoco, A. J., *Applied Catal. A: Gen.* (1994) 117, p. 139.
158. Harpring, J. W. et al., *U.S. Patent* 3 488 398 (1970).
159. Ertl, H. et al., *U.S. Patent* 6 417 414 (2002).
160. Severino, F. T., *U.S. Patent* 4 046 822 (1977).
161. *Jpn. Patent* 54 55 502 (1979) to Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.

162. Schmidhammer, L. et al, U.S. Patent 4 754 088 (1988).
163. Tejima, H. and Kawaguchi, T., Jpn. Patent 63 201 136 (1988).
164. Reich, P., Hydrocarbon Process. (1976) 55(3), p. 85.
165. Markeloff, R. G., Hydrocarbon Process. (1984) 63(11), p. 91.
166. Carroll, R. T., Brit. Patent 1 090 499 (1967).
167. Laurer, P. R., De Beuchelaer, G., and Langens, J., Ger. Patent 2 353 437 (1975).
168. Degussa A.G, Ger. Patent 2 438 153 (1976).
169. Ohshima, H. and Kakimoto, O., U.S. Patent 4 668 833 (1987)..
170. Schmidhammer, L. et al, U.S. Patent 4 899 153 (1989).
171. Ref 124, p. 37-39.
172. Ahlstrom, R. C. Jr., U.S. Patent 3 996 300 (1976).
173. Schmidhammer, L. et al, Eur. Patent 452 909 (1991).
174. Dummer, G. et al, Ger. Patent 3 441 045 (1986).
175. Riedl, J., Froehlich, W., and Maier, E. M., Brit. Patent 2 054 574 (1981).
176. Strini, J.-C. and Costes, J.-R., U.S. Patent 3 935 286 (1976).
177. Smalley, E. W., Kurtz, B. E., and Bandyopadhyay, B., U.S. Patent 4 060 460 (1977).
178. Jacobowsky, A. et al., Ger. Patent 1 917 939 (1970).
179. Fr. Patent 1 602 522 (1971) to Solvay et Cie.
180. Krekeler, H. et al., U.S. Patent 3 484 493 (1969).
181. Jacklin, A. G., Brit. Patent 956 618 (1964); Fr. Patent 1 343 801 (1963) to Imperial Chemical Industries Ltd.
182. Frohlich, W. et al., Ger. Patent 2 217 694 (1973).
183. Barton, D. H. R.J. Chem. Soc, (1949), p. 148.
184. Howlett, K. E., Trans. Faraday Soc. (1952) 48, p. 25.
185. Ashmore, P. G. et al., J. Chem. Soc, Faraday Trans. 1 (1982) 78, p. 657.
186. Young, D. P., U.S. Patent 3 896 182 (1975).
187. The B. F. Goodrich Co., Brit. Patent 938 824 (1963).
188. Jpn. Patent 67 22 921 (appl. Jun 30, 1967) to Mitsui Kagaku Kogyo K. K.
189. Coakay, A. et al., Ger. Patent 3 024 156 (1982).
190. Benson, J. S., Hydrocarbon Process. (1979) 58(10), p. 107.
191. Brit. Patent 1 168 329 (1969) to Monsanto Co.
192. Keating, H. M. and Montgomery, P. D., U.S. Patent 3 125 607 (1964).
193. Gause, E. H. and Montgomery, P. D., U.S. Patent 3 142 709 (1964).
194. McDonald, D. W., U.S. Patent 3 125 608 (1964).
195. Cowfer, J. A. and Young, G. H., U.S. Patent 5 635 438 (1997).
196. Riegel, H., U.S. Patent 3 557 229 (1971).
197. Chemical economics handbook, marketing research report, vinyl chloride monomer (VCM) (1990) SRI International, Menlo Park, CA.
198. 1988 World vinyls analysis (1988) Chemical Market Associates, Inc., Houston, TX.
199. Smith, R., (Aug, 2004) Chemical Marketing Associates, Inc., Houston, TX.
200. Hileman, B., Long, J. R., and Kirschner, E. M., C&E News (1994) 72(47), p. 12.
201. Hileman, B., C&ENews (1993) 71(16), p. 11.
202. Hileman, B., Long, J. R., and Kirschner, E. M., C&E News (1994) 72(47), p. 20.
203. U.S. Environmental Protection Agency Report Nos. EPA/600/6-88/005C a, b, and c; EPA/600/BP-92/001 a, b, and c, (1994) EPA, Washington, DC.
204. The vinyl industry's dioxin testing program: background and status report (1995) The Vinyl Institute, Morristown, NJ.
205. 1995 annual report (1996) The Geon Co., Avon Lake, OH.
206. Gorensek, M. B. and Cowfer, J. A., The Geon Co., Avon Lake, OH, to be published.
207. Rigo, H. G., Chandler, A. J., and Lanier, W. S., The relationship between chlorine in waste streams and dioxin emissions from waste combustor stacks (1995) The American Society of Mechanical Engineers, New York.

208. Kamsvag, N. R. and Baldwin, J., PVC and the environment (1992) Norsk Hydro, a.s., Oslo, Norway
209. U.S. Environmental Protection Agency report No. EPA-450/2-75-009 (1975) EPA, Research Triangle Park, NC.
210. EPA Regulations, 40 CFR 61, Subpart F – National emission standard for vinyl chloride (1993) 211. Carmello, D. et al., U.S. Patent 5 841 009 (1998); Fatutto, P. et al., U.S. Patent 6 180 841 (2001) 212. Rubini, C. et al., U.S. Patent 6 993 269 (2003) 213. Benje, M. et al., U.S. Patent 6 437 204 (2002).
214. Cowfer, J. A. et al., U.S. Patent 5 750 812 (1998) and Cowfer, J. A. et al., U.S. Patent 6 177 599 (2001).
215. Gulotty, R. J. Jr. et al., U.S. Patent 6 680 415 (2004).
216. Eichler, J. et al., U.S. Patent 6 204 419 (2001).
217. Magistro, A. J., U.S. Patent 5 008 225 (1991).
218. Schwarzmaier, P. et al., U.S. Patent 6 235 953 (2001).
219. Motz, J., U.S. Patent 6 693 224 (2004).
220. K. Shirai, Kagaku Kogaku (1995) 59, p. 268.
221. Richert, W. et al., E. Ger. Patent 298 236 (1992).
222. Teshima, Y. and Onishi, S., Eur. Pat. 270 007 (1988).
223. Murata, Y. et al., Jpn. Patents 01 052 731 (1989) and 63 156 734 (1988).
224. Longhini, D. A., U.S. Patent 4 590 318 (1986).
225. Jpn. Patent 58 110 528 (1983) to Kanegafuchi Chemical Industry Co., Ltd.
226. Uemura, Y. et al., Braz. Patent 81 03 277 (1982).
227. Mielke, I., U.S. Patent 5 210 345 (1993).
228. Dernaiziere, C. et al., U.S. Patent 5 705 720 (1998).
229. Schwarzmaier, P. et al., U.S. Patent 5 545 780 (1996).
230. Ma, P. et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1993) 89, p. 4171; Liu, J., Ma, P., and Chen, G., Chin. Chem. Lett. (1990) 1, p. 29; Ma, P., Liu, J., and Chen, G., Spectrochim. Acta, Part A 46A (1990).
231. Dyer, P. E. et al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. (1991) 87, p. 2151.
232. Schneider, M. and Wolfrum, J., Ber. Bunsen-Gen. Phys. Chem. (1986) 90, p. 1058; Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1986) 669, p. 110; Wolfrum, J., Umschau (1984) 84, p. 480; Wolfrum, J. and Schneider, M., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1984) 458, p. 46; Kleinermanns, K. and Wolfrum, J., Laser Chem. (1988) 2, p. 339; Schneider, M., Report No. MPIS-21/1981 (1981) Max-Planck-Inst. Stromungsforsch., Gottingen, Germany; Wolfrum, J., Kneba, M., and Clough, P. N., Ger. Patent 2 938 353 (1981); Wolfrum, J. et al., Eur. Patent 27 554 (1981).
233. Clark, J. B., Stevens, J. C., and Perette, D. J., Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng. (1984) 458, p. 82.
234. Yamamoto, S. et al., U.S. Patent 5 500 097 (1996).
235. Seidelbach, R., WO 9951554 (1999).
236. Natori, Y. et al., U.S. Patent 6 111 152 (2000); Wild, T. et al., U.S. Patent 6 426 440 (2002).
237. Motz, J., U.S. Patent 6 229 059 (2001); Porscha, P., U.S. Patent 6 252 125 (2001); Seidelbach, P., U.S. Patent 6 441 257 (2002).
238. Schwarzmaier, P. et al., U.S. Patent 5 507 920 (1996).
239. Lockhart, W. A. et al., U.S. Patent 6 323 380 (2001) and U.S. Patent 6 391 160 (2002).
240. Seidelbach, E., U.S. Patent 6 166 277 (2000).
241. Benje, M., U.S. Patent 6 191 329 (2001).
242. Kouya, H. et al., EP 1149861 (2001).
243. Wbng, E. W. et al., Hydrocarbon Process. (1992) 71(8), p. 129.
244. Polet, S., Chem. Tech. (Amsterdam) (1968) 23, p. 617.
245. Schreiner, W. C. et al., Hydrocarbon Process. (1974) 53(11), p. 151.
246. Mitani, T., Kagaku Kogaku (1990) 54, p. 422.
247. Chem. Eng. Progress (1993) 89(4), p. 16.
248. Dugan, J. J., U.S. Patent 3 670 037 (1972).
249. Mead, D. G., U.S. Patent 3 799 998 (1974).
250. Lemanski, M. E., Leitert, F. C., and Vinson, C. G. Jr., U.S. Patent 4 115 323 (1978).
251. Zaidman, O. A. et al., Brit. Patent 2 036 718 (1980).
252. Treger, Yu. A. et al., Хим. пром.-ть. (Moscow) (1988), p. 67.

253. Shestakov, G. K., Zakharova, L. A., and Temkin, O. N., *Kinet. Katal.* (1988) 29, p. 371.
254. Riegel, H. D., Schindler, H., and Sze, M. C., *AIChE Symp. Ser.* (1978) 69(135), p. 96.
255. Magistro, A. J., U.S. Patent 4 100 211 (1978).
256. Kroenke, W. J., Carroll, R. T., and Magistro, A. J., U.S. Patent 4 102 935 (1978).
257. Li, T. P., *Can. Patent* 1 111 454 (1981).
258. Тререр Я.А. и др., *Хим. пром-ть* (Москва) (1985) с. 12.
259. Тререр Я.А. и др., *Хим. пром-ть* (Москва) (1988) с. 3.
260. Che, S. C. et al., Report No. GRI-87/0004 (1987) *Kinet. Technol. Int. Corp., Monrovia, CA.*
261. Viswanathan, K., Chen, H. C. B., and Benson, S. W., *World Patent* 92/10 447 (1992); Benson, S. W. and Weissman, M. A., *World Patent* 92/12 946 (1992).
262. Clegg, I. M. and Hardman, R., *World Patents* 95/07 249, 95/07 251, and 95/07 252 (1995).
263. Clegg, I. M. et al., U.S. Patent 5 763 710 (1998).
264. *Chemical Market Reporter* (Aug. 28, 2000).
265. Hickman, D. A. et al., U.S. Patent 6 797 845 (2004) and Samson, L. J. et al., *WO* 02094752 (2002).
266. Samson, L. J. et al., *WO* 02094749 (2002).
267. Schindler, G. P. et al., *EP* 1453778 (2004).
268. Allison, J. P., The Geon Co., personal communication (Apr. 1, 1996); generally accepted, industry wide specifications.
269. OSHA Regulations, 29 CFR 1910.1017 (Mar. 11, 1983).
270. Prudent practices for handling hazardous chemicals in laboratories (1981) National Academy Press, Washington, D. C. pp. 150–152.
271. Sax, N. I., *Dangerous properties of industrial chemicals*, CD-ROM ed. (1994) Van Nostrand Reinhold, New York.
272. ICRMS (International Chemical Regulatory Monitoring System) (1996) Ariel Research Corp., Bethesda, MD.
273. Vinyl chloride, Material safety data sheet (June 1995) The Geon Co.
274. Conlon, P. C., *Emergency action guides* (1984) Assoc. of American Railroads.
275. Vinyl chloride monomer – handling and properties, 3rd ed. (Sept. 1977) PPG Industries brochure, Pittsburgh, PA.

3. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ

Довильд Е. Витенкафер: разделы 3.1–3.5
Дэвид Дж. Поледа: разделы 3.6–3.14

3.1. Основные положения

Мономер винилхлорид (МВХ) представляет собой прозрачную бесцветную жидкость с температурой кипения $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. МВХ растворяется в воде менее чем на 3%, а вода растворима в МВХ менее чем на 1%. Известно, что МВХ полимеризуется по свободнорадикальному механизму только в жидком состоянии. В литературе имеются сообщения о газофазной полимеризации. Однако при анализе легко понять, что данная полимеризация на самом деле протекает в некотором конденсированном состоянии, таком как, например, абсорбированный МВХ в полимере, например, в самом ПВХ. МВХ при нормальной температуре характеризуется плотностью жидкости в диапазоне $0,85\text{--}0,90\text{ г/см}^3$. Полимер имеет плотность $1,4\text{ г/см}^3$; это означает, что во время полимеризации происходит большая объемная усадка. Полимеризация должна проводиться без доступа кислорода, который является эффективным и нежелательным агентом, прекращающим реакцию полимеризации. В действительности, до тех пор пока не израсходуется кислород и не начнется реакция, будет образовываться чередующийся сополимер кислорода (пероксида) и МВХ (который называют поливинилхлоридпероксидом). Время запаздывания до начала полимеризации, равное нескольким минутам, является признаком присутствия кислорода. Обычно исключить доступ кислорода легко, так как МВХ хранится под давлением, за счет чего исключается возможность попадания кислорода. Тем не менее если не позаботиться об очистке автоматических линий и контейнеров от остатков кислорода, то возможность его воздействия остается. Поливинилхлоридпероксид является опасным твердым химическим соединением. Оно способно взрываться от удара. Рабочие, заполняющие емкости мономером для хранения, должны быть проинформированы об опасности, которую представляет поливинилхлоридпероксид. Азот является в полне растворимым в МВХ элементом, поэтому его не следует использовать для создания давления при перемещении МВХ по предприятию или лаборатории. На производстве следует использовать насосы, а легкое нагревание контейнера для хранения создаст достаточное давление для перемещения МВХ по лаборатории. Также можно использовать гравитационные трансферты. Тем не менее азот не влияет на полимеризацию, он растворяется в мономере и не растворяется в полимере, поэтому значительное давление в реакторе полимеризации в ходе

процесса может быть создано при помощи азота, особенно если в реакторе не много свободного пространства.

ПВХ практически не растворяется в МВХ, что не характерно для большинства полимеров, которые растворяются в своих жидких мономерах. Эта нерастворимость позволяет нам производить ПВХ в виде пористых гранул. Во время полимеризации ПВХ осаждаются в виде очень маленьких частиц, агломерация этих частиц приводит к формированию пористой внутренней структуры в резиновых частицах. В то же время МВХ в некоторой степени растворяется в ПВХ до 30%-ной концентрации, и поэтому частицы ПВХ, осаждающиеся в ходе полимеризации, пластифицированы или смягчены мономером. Скорость полимеризации МВХ внутри набухшей частицы значительно выше, чем скорость полимеризации в жидкой фазе. Предположительно это связано с тем, что гель ограничивает мобильность растущих полимерных радикалов и таким образом приводит к существенному снижению скорости обрыва радикала в геле. Таким образом, полимеризация ПВХ характеризуется явлением автоускорения. С увеличением конверсии увеличивается количество полимеризационной (набухшей) фазы. Действительно, если используется свободнорадикальный инициатор с долгим периодом полураспада (по отношению ко времени полимеризации), скорость реакции вплоть до конверсии 60% пропорциональна конверсии. Однако прямолинейная зависимость скорости полимеризации от конверсии не проходит через начало координат, так как при нулевой конверсии скорость полимеризации не является нулевой. Более подробно этот факт будет описан ниже.

По мере того как растет радикальная цепь ПВХ, полимеризация главным образом протекает с расположением мономерных звеньев в порядке «голова к хвосту». Таким образом, молекулярная структура представляет собой чередование $-CH_2-$ звеньев со звеньями $-CHCl-$. Углерод, содержащий водород и хлор, способен к тактическому расположению. По отношению к плоскости, в которой лежат атомы углерода, хлор может присоединяться с той же стороны, что и предыдущий хлор, и такое положение будет называться изотактическим, либо он может присоединяться со стороны, противоположной к предыдущему хлору, образуя синдиотактическое расположение. ПВХ проявляет некоторую тенденцию к присоединению через синдиотактическое расположение, однако это зависит от температуры полимеризации. Низкие температуры полимеризации способствуют синдиотактическому расположению, что ожидаемо исходя из энергетических рассуждений. ЯМР-исследования в области температур, обычно используемых в промышленных полимеризациях [1] показали, что ПВХ является синдиотактичным при температуре полимеризации 70 °С примерно на 52% и примерно на 56% при 50 °С.

Тот факт, что ПВХ является синдиотактичным, имеет положительное значение для физических свойств эластичного ПВХ. Несмотря на некоторое предпочтение редкого расположения синдиотактичных структур, существует возможность нахождения нескольких синдиотактичных участков, сгруппированных вместе по длине цепи. Именно эти синдиотактичные последовательности ассоциируют друг с другом в кристаллообразном порядке, благодаря чему в ПВХ образуются физические попеременные сшивки, которые при пластификации придают ПВХ эластичность. Без этих термически обратимых сшивок гибкий ПВХ не будет термопластичным эластомером, которым на самом деле является. В связи с тем что кристаллы небольшого размера и

несовершенны, они характеризуются очень широким диапазоном температуры плавления: примерно от 120 °С до примерно 260 °С [2]. Получить некоторое представление о том, каким будет более кристаллический ПВХ, можно в ходе рассмотрения природы канального комплекса ПВХ с мочевиной [3]. Данный мочевиновый канальный комплекс (МКК) ПВХ получают абсорбцией МВХ в каналах, расположенных в кристаллической структуре мочевины. Затем МВХ полимеризуют, используя для генерирования радикалов излучение. Образующийся МКК ПВХ почти на 100% синдиотактичен, что определяется способом расположения мономера в каналах мочевины. МКК ПВХ проявляет высококристаллическую дифракцию рентгеновских лучей и характеризуется уникальным инфракрасным спектром. Также он совершенно не поддается переработке и не растворим ни в одном растворителе даже при высоких температурах. Если мы не располагаем правильным уровнем синдиотактичности, скорее всего будут наблюдаться свойства, более характерные для МКК ПВХ. Правильная величина кристалличности необходима для получения плавких поперечных сшивок термопластичного эластомера при пластификации, но в то же время она не должна быть слишком велика, чтобы полимер оставался пригодным для переработки. Кристалличность коммерческого ПВХ находится на низком уровне, связанном с вероятным присутствием синдиотактических участков. Расчет показывает, что длинные участки маловероятны. Если мы случайным образом выберем мономер, то независимо от того, с какой стороны от плоскости углеродных атомов будет находиться атом хлора, вероятность будет равна 100%. Если мы рассчитаем вероятность синдиотактического димера, она будет выглядеть следующим образом: $100 \cdot 56 = 56\%$ при температуре полимеризации 50 °С. Вероятность синдиотактического тримера: $100 \cdot 56 \cdot 56 = 31\%$ (см. табл. 3.1). Вероятности тетрамеров и пентамеров еще меньше, как показано в таблице. Не все из перечисленных синдиотактических структур способны найти друг друга и упаковаться в кристаллит. Таким образом, в общем случае ПВХ характеризуется кристалличностью меньше 10%. Типичные размеры общей кристаллической структуры ПВХ описаны Саммерсом и показаны на рис. 3.1 [4].

Таблица 3.1. Вероятность присутствия синдиотактических участков в ПВХ, полученном полимеризацией при 50 °С

Длина участка	Мономеры	Димеры	Тримеры	Тетрамеры	Пентамеры	Гексамеры	Гептамеры	Октамеры
Вероятность звена, %	100	× 56	× 56	× 56	× 56	× 56	× 56	× 56
Общая вероятность, %	100	56	31	18	10	5,5	3,1	1,7

Из-за ограниченного количества синдиотактических участков Саммерс предположил, что данный общий кристаллит ПВХ имеет только три синдиотактических мономерных звена по направлению цепи. Тем не менее действительные кристаллические структуры должны отличаться как по размеру так и по совершенству структуры, чтобы можно было объяснить широкий диапазон температур плавления. Невысокая величина кристалличности ПВХ также играет значительную роль в жестком ПВХ. Как было отмечено ранее, кристаллы плавятся примерно в диапазоне температуры

входит за собой гражданско-правовую (П.К. РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Получение информации не может быть использовано в целях, не указанных в политике конфиденциальности

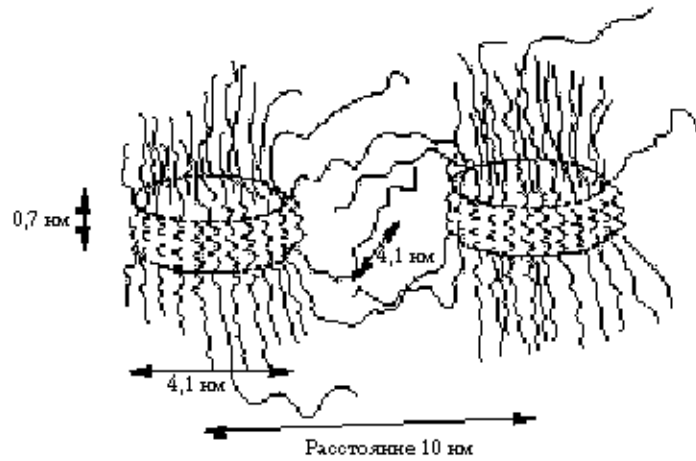


Рис. 3.1. Средние размеры кристаллов ПВХ, синдиотактические тримеры по направлению цепи

выше 260 °С. В связи с его термостойкостью ПВХ не перерабатывается настолько горячим, чтобы полностью расплавиться. Иными словами, «расплав» ПВХ не является расплавом в истинном понимании, но содержит несколько кристаллических псевдоперечных сшивок, которые поддерживают узлы молекул в виде единиц потока первичных частиц. За расплавление и застывание ПВХ ответственны частичное расплавление и рекристаллизация ПВХ [5]. Он должен обрабатываться в достаточно горячем состоянии, иначе необходимый уровень интенсивности не будет достигнут.

Молекулярная масса ПВХ контролируется за счет изменения температуры полимеризации. Передача цепи на мономер также способствует контролю молекулярной массы. На самом деле, типичный радикал до десяти раз передаст цепь до того, как рост цепи, в конечном счете, будет ограничен. Чем выше температура полимеризации, тем ниже молекулярная масса. По мере роста температуры скорость передачи цепи на мономер растет быстрее, чем скорость роста цепи. Обычно температуры промышленной полимеризации изменяются от 50 до примерно 70 °С. Ниже 50 °С реакции протекают слишком медленно и молекулярная масса получается в общем случае слишком высокой для большинства областей применения. Выше 70 °С давление в реакторе становится слишком высоким. Однако если протекают слишком быстрые процессы полимеризации, например, с общим временем полимеризации меньше 3 ч, концентрация свободных радикалов может достигнуть достаточно высокого значения, чтобы реакция ограничения начала играть роль в регулировании молекулярной массы. Нормальное время полимеризации от 3 до 6 ч, однако этот фактор существенно зависит от конструкции реактора. Необходимо обратить особое внимание на то, что в случае ПВХ особое значение приобретает передача цепи на мономер. С механистической точки зрения это не классический механизм передачи цепи. Процесс передачи цепи в ПВХ реально начинается с присоединением мономерного звена по типу «голова к голове». Образующаяся в результате растущая

радикальная структура не продолжает расти столь же быстро и в общем случае, прежде чем сможет присоединиться следующее звено, структура трансформируется, в конце цепи появляется двойная связь и образуется другой новый радикал, который инициирует появление новой растущей цепи. Процесс выглядит как передача цепи на мономер, но данный механизм в случае ПВХ имеет некоторые уникальные особенности.

Другая очень важная особенность полимеризации ПВХ следует из очень высокого значения теплоты полимеризации, равного 106 кДж/моль [6]. Это большое количество тепла полимеризации следует отводить от реакторов. В большой степени, возможность сделать ПВХ продуктивным непосредственно относится к возможности отводить тепло реактора. Если реактор выходит из-под контроля, давление быстро вырастает вместе с температурой также, как и скорость полимеризации, что усугубляет проблему. Так как ПВХ не деполимеризуется, что ниже будет описано более подробно, он не имеет предельной температуры. Все эти условия приводят к возникновению опасной ситуации, связанной с возможным непредвиденным выбросом мономера в атмосферу, если температурный контроль не будет соблюден. Возможность отвода тепла является главнейшим фактором при рассмотрении конструкции реакторов полимеризации ПВХ. Высокая теплота реакции полимеризации не имеет положительных сторон. Измерение общего тепла, отведенного от реактора полимеризации, является верным методом для отслеживания конверсии в ходе полимеризации.

3.2. Общее представление о процессе в суспензии

В процессе полимеризации в суспензии в высокой степени задействовано смешение и диспергаторы, которые способствуют удалению пузырьков ПВХ в воде в ходе полимеризации. Это приводит к образованию глинистой суспензии зерен ПВХ в воде со средним размером зерен от 120 до 150 мкм.

На рис. 3.2 представлена микрофотография суспензии ПВХ. Процесс состоит из четырех основных стадий: полимеризации, абсорбирования для удаления остатков ПВХ, центрифугирования для удаления воды и сушки. Каждая стадия будет описана ниже.

3.2.1. Полимеризация

Полимеризация обычно проводится в цилиндрических сосудах с мешалками, размер которых варьируется примерно от 20 м³ (5200 галлонов) до 200 м³ (52 000 галлонов). На рис. 3.3 представлены некоторые типичные реакторы полимеризации в суспензии.

Реактор слева является типичным представителем больших реакторов и оснащен двумя турбинными лопатками, щитами, а также парциальным конденсатором для охлаждения. У реактора в центре имеется судовая лопасть со входом снизу, парциальный конденсатор и нет щитов. У маленького реактора справа имеется мешалка типа *Faulder* с верхним входом, со щитами, но без парциального конденсатора. Современные предприятия характеризуются высоким уровнем автоматизации и ком-

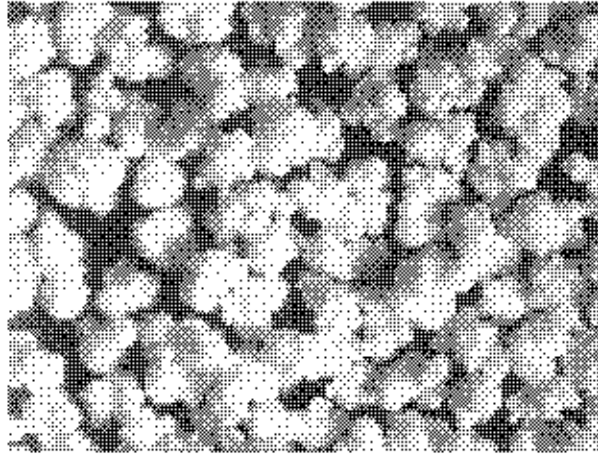
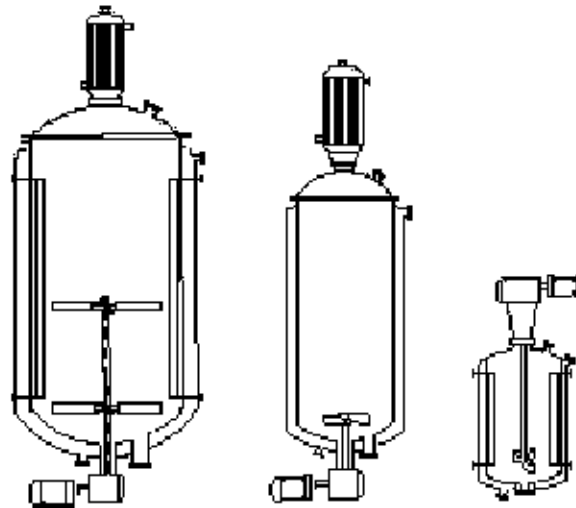


Рис. 3.2. Микрофотография суспензии ПВХ с малым увеличением (фотография предоставлена компанией Polyone)



10 000–50 000 галлонов
Турбинная мешалка
из нержавеющей стали

6000–16 000 галлонов
Импеллерная мешалка
из нержавеющей стали

1200–4000 галлонов
Эмалированная
трехлопастная
восстановительная
мешалка

Рис. 3.3. Три традиционных реактора полимеризации в суспензии
(Источник: *Langston, M., Chapter 3, Encyclopedia of PVC, 2nd ed, Vol. I, Nass, L. and Heibeger, C. (Ed.) (1985) Marcel Dekker.*)

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данную картинку или ее копию без разрешения владельца в какой-либо форме без письменного разрешения владельца картинки. Электронная версия книги

Электронная версия книги размещена в соответствии с условиями лицензионного соглашения с правообладателями. Нарушение авторских прав

пьютерного контроля. В ходе полимеризации выделяется небольшое количество HCl и pH может упасть до уровня 3,1. Поэтому внутренние поверхности реактора полимеризации изготавливаются либо из нержавеющей стали, либо, как в случае старых реакторов, их покрывают эмалью. Недостатком эмалировки является то, что она легко портится. Нержавеющая сталь, плакированная на стальные стенки, используется наиболее часто. Как уже отмечалось выше, для производительности очень важно отводить тепло реакции. Нержавеющая сталь характеризуется относительно низкой теплопроводностью по сравнению со сталью, поэтому больше тепла может быть отведено через стенку с таким плакирующим материалом устройства. Нержавеющая сталь также существенно более дорогая, чем простая сталь. По мере того как реакторы становятся все больше в размерах, необходимо, чтобы стенки были толще для того, чтобы надежно сдерживать давление паров винилхлорида, которое обычно равно примерно от 0,9 до 1,2 МПа (130 и 175 psig) в зависимости от температуры полимеризации. Это приводит к необходимости находить компромисс в дизайне. Большие реакторы в действительности более экономичны, потому что капитальные затраты ниже, чем если оценивать их пропорционально размерам реактора, но теплообмен в данном случае сложнее, так как соотношение поверхности к объему уменьшается, а толщина стенок растет по мере того, как размеры реакторов увеличиваются. В очень больших по размерам реакторах необходимы щиты частичного охлаждения или специального охлаждения для удаления тепла, и лишь небольшая доля тепла может быть отведена через стенку.

Работа реакторов полимеризации существенно изменяется от производителя к производителю. Открытие того факта, что MBX является канцерогеном, заставило многих производителей эксплуатировать реакторы в условиях известных под названием «закрытый метод». Работая в таком режиме, реакторы между загрузками не открываются, предотвращая тем самым возможный выброс MBX в атмосферу. Те участки, которые не работают в режиме «закрытого метода», между загрузками должны обслуживаться крайне аккуратно — необходима уверенность в том, что весь газ MBX удален из реактора. Закрытое функционирование возможно благодаря технологии обшивки «чистый реактор». Существует множество подобных обшивок, которые могут применяться для внутренних поверхностей корпусов реакторов для работы в условиях закрытого метода. В хорошо сконструированном реакторе и при хорошей системе обшивки до открытия реактора могут быть проведены несколько сотен загрузок. Мы опишем закрытый метод работы, потому что он наиболее распространен.

После того как загрузки реакторов достигнут необходимой конверсии, в реактор добавляют реагенты, ограничивающие полимеризацию. Это особенно полезно, если очередная загрузка находится в реакторе или вниз по потоку в любой период времени до того, как будет удален непрореагировавший мономер. Большинство таких реагентов представляют собой фенольные ловушки радикалов, которые взаимодействуют с любыми свободными радикалами, которые образуются, хотя это и не всегда имеет место.

Содержимое реактора удаляется или при помощи давления паров винилхлорида для его выдавливания, или в некоторых случаях для особенно быстрого удаления используются насосы. В некоторых случаях часть оставшегося MBX извлекается

непосредственно из реактора. Однако такое извлечение осложняет удаление глинистой суспензии с использованием парового давления.

После того как все содержимое удалено реактор промывается водой из распылительных насадок внутри реактора для полного удаления частиц ПВХ из реактора. Это очень важная стадия, так как любые частицы, попадающие во второй цикл полимеризации, становятся непористыми, и трудно подвергаются распаду, что приводит к дефекту «рыбий глаз» на готовых изделиях, а также осложняют извлечение оставшегося МВХ из частиц. Суспензионная полимеризация ПВХ оставляет на стенках тонкий слой полимера, который становится толще после каждой следующей полимеризации. Чтобы предотвратить это, реактор сразу после промывки покрывается специальным покрытием, предотвращающим нарастание на стенках. Покрытие наносится паровым распылением через насадки, установленные в реакторе [7]. По выбору реактор может быть промыт после парового нанесения покрытия. Количество используемого покрытия, особенно в больших реакторах, очень велико (как правило, миллионная часть) и зависит от количества вырабатываемого полимера за загрузку, таким образом стадия промывки становится необязательной.

После того как покрытие нанесено, загружаются компоненты реакции. Процедура загрузки отличается от производителя к производителю, однако это может быть очень важной стадией, потому что конечный ход формирования структуры частицы полимера определяется тем, что будет происходить на малых конверсиях. Достаточно сказать, что компоненты загружаются и реактор доводится до температуры полимеризации. Ключевыми компонентами являются вода, МВХ, первичный диспергирующий агент и свободнорадикальный инициатор. Вторичные диспергирующие агенты обычно используются для дополнительного регулирования агломерации набухшего мономера и первичных частиц ПВХ внутри каждой капли. Также часто используются буферные растворы для регулирования рН. Необходимо, чтобы вода была очень хорошего качества, очищена от твердых частиц, а также других растворимых в ней веществ и ионов. Так как воды используется гораздо больше, чем других компонентов, ее качество имеет огромное значение.

Первичные диспергирующие агенты используются в целях регулирования агломерации полимеризующихся частиц. Они препятствуют образованию продукта большого размера (т. е. заполнению твердым продуктом, на очистку от которого требуются недели). Добавление правильного количества первичных диспергирующих агентов является очень важным моментом. Типичные первичные диспергирующие агенты являются водорастворимыми полимерами, такими как поливиниловый спирт со степенью гидролиза 70–95% или представляют собой метилцеллюлозные полимеры. Первичный диспергирующий агент, как и смешение, регулирует агломерацию первоначальных капелек, протекающую в ходе полимеризации. Первоначально появляются капельки мономера со средним размером 30–50 мкм. По мере течения полимеризации происходит их агломерация, и средний размер зерна достигает в среднем 120–150 мкм. Контроль этой агломерации внутри реактора, несомненно, крайне важен и помогает избежать образования твердой загрузки, описанной ранее. Процесс агломерации помогает сузить распределение зерен по размеру и существенно снижает количество мелких фракций (мелких частиц) в загрузке. Мелкие частицы вызывают закупоривание пылеуловительных камер во время

транспортировки полимеров с места на место с использованием воздушных конвейерных систем.

Свободнорадикальные инициаторы растворимы в мономере в отличие от водорастворимых инициаторов, которые обычно используются в эмульсионных процессах. Они распадаются на жидкие капельки и иницируют начало полимеризации. Особого внимания заслуживает период полураспада инициатора, который регулирует скорость распада на свободные радикалы и его эффективность, которая представляет собой фракцию свободных радикалов, в действительности иницирующих полимеризацию МВХ. Благодаря своей высокой эффективности пероксидкарбонаты применяются особенно широко. Подходящим периодом полураспада характеризуются этилгексил пероксидкарбонаты, поэтому они часто используются, особенно когда полимеризация проводится при 60 °С. Инициаторы должны храниться должным образом, так как они обладают склонностью к разложению, а также становятся взрывоопасными, если допустить их нагрев хотя бы до комнатной температуры. Они должны храниться в холодильнике, или, как это часто делается, в морозильной камере. Для того чтобы снизить подобную опасность, производители инициаторов предлагают водно-дисперсные инициаторы, в которых инициатор диспергирован в виде мельчайших частиц в воде или заморожен во льде. Такие инициаторы более безопасны и большинство из них даже не загорятся при нагреве до комнатной температуры благодаря тормозящему действию воды.

Большинство современных полимеризаций проводят с использованием вторичных диспергирующих агентов. Это поверхностно-активные компоненты, помогающие регулировать агломерацию набухших первичных частиц, образующихся внутри капелек мономера. Подобные реагенты могут быть самыми различными, но они все имеют две общие черты. Во-первых, они частично растворимы в воде, и тем самым вовлекают воду во внутренние поры зерна, образуя пористость. Растворимость в воде также необходима для обеспечения должного распада вторичных диспергирующих агентов в капельках МВХ. Во-вторых, они растворяются в МВХ, значит они могут действовать внутри капелек, нарушая первичную структуру внутри зерна. Вторичные диспергирующие агенты могут быть как полимерными, так и мономерными. Пожалуй, наиболее общим примером является низкомолекулярный поливиниловый спирт со степенью гидролиза 30 и 60%. Низкая степень гидролиза снижает его растворимость в воде и приводит к его распаду в фазе МВХ. Существует огромное количество других специфичных примеров, их слишком много для того, чтобы упоминать о них в рамках данной главы. Регулирование агломерации набухших первичных частиц приобрело особую важность со времен открытия канцерогенных свойств МВХ. Диффузия МВХ из этих первичных частиц является процессом, скорость которого регулируется для выделения непрореагировавшего мономера. Таким образом, сохранение размеров первичных частиц маленькими и однородными очень важно для быстрого удаления непрореагировавшего МВХ до содержания меньше, чем одна часть на миллион. Более подробная информация об образовании и росте структуры частиц ПВХ и удалении оставшегося МВХ будет представлена в следующих разделах данной главы.

Полимеризация протекает вплоть до необходимой конверсии. В ходе полимеризации в обычной практике в реактор вводят воду, чтобы скомпенсировать объемную

усадку во время полимеризации, как было описано выше. Верх уровня жидкости является особенно слабым местом с точки зрения накапливания материала на стенках реактора, который обуславливается капаящим жидким уровнем и осаждением полимера непосредственно над уровнем жидкости. Слабо растущий уровень жидкости в ходе полимеризации решает эту проблему. Также введение холодной воды в некоторой степени помогает решить проблему отвода тепла. Очень важно остановить процесс после достижения необходимой конверсии, так как внутренняя структура частицы полимера является функцией конверсии. Процесс остановки реакции на необходимой конверсии обычно включает отслеживание величины давления и останавливается при определенном падении давления. Можно также поочередно проводить измерения выделения теплоты, метод подсчета по падению давления существенно проще. Давление в реакторе полимеризации ПВХ, работающем в изотермическом режиме, держится постоянным вплоть до 60%-ной конверсии. В течение этого времени жидкий мономер расходуется и превращается в набухшую полимерную фазу. Обе эти фазы находятся в равновесии друг с другом и поэтому имеют одинаково высокое давление паров. Иными словами, за время достижения 60%-ной конверсии составы фаз остаются неизменившимися, но относительное количество каждой фазы меняется. Примерно при 60%-ной конверсии весь жидкий мономер расходуется и присутствует только набухшая полимерная фаза. С этого момента дальнейшая полимеризация приводит к изменению количества мономера, растворенного в полимере, формируя новую композицию с более низким давлением паров, при этом давление начинает падать. Падение давления в реакции доходит до 0,03, 0,07, 0,10, или 0,14 МПа и ограничивается небольшими остановками либо до, либо после охлаждения, после которого производится быстрое удаление мономера, что также приводит к остановке реакции полимеризации. В отдельных случаях мономер частично возвращается, пока еще глинистая суспензия находится в реакторе. В зависимости от структуры предприятия может существовать множество вариантов технологических схем.

3.2.2. Отпаривание

Как было отмечено, установившаяся практика предусматривает удаление МВХ, оставшегося в ПВХ, до концентрации как минимум 1 ppm. Для рационального проведения этого процесса необходимо чтобы структура зерен имела хорошую однородную внутреннюю пористость. Для проведения данной операции с высокой эффективностью требуется специальное технологическое оборудование, такое как отпарная колонна [8]. В отдельных случаях на старых заводах МВХ упаривается из полимера в резервуаре (иногда в полимеризаторе) или продувочном резервуаре, в который глинистая суспензия загружается сразу после полимеризации. Удаление мономера вплоть до атмосферного давления относительно просто, однако для достижения 1 ppm требуются высокие температуры. Обычная температура для партии приблизительно равна или превышает 100 °С, при этом удаляются мономер и кипящая вода. Сколько времени и какая температура требуются для удаления мономера до необходимого уровня можно определить опытным путем. Удаленный мономер может вновь использоваться для полимеризации, следовательно его качество долж-

но постоянно контролироваться. Очевидно, что при отпаривании мономера в полимеризаторе существенно снижается производительность последнего, более того, полимеризатор является слишком дорогой частью оборудования, чтобы использовать его по такому назначению.

Наиболее эффективный метод отпаривания включает использование отпарной колонны, что широко распространено в промышленности. Работа типичной отпарной колонны может быть описана следующим образом. Содержимое колонны помещают в расходный бак или продувочный резервуар, и мономер удаляется примерно до атмосферного давления. Удаление мономера до такого уровня приводит к тому, что частицы ПВХ становятся жесткими, так как основная часть пластифицирующего мономера удалена. Это помогает предотвратить склеивание сухих частиц на дальнейших стадиях процесса. Полимерная глинистая суспензия из расходного бака подается на верх отпарной колонны, которая, как правило, оборудована набором горизонтальных гранулометрических тарелок с достаточно большим диаметром отверстий. Пар подается с низа колонны и движется вверх, в то время как струи глинистой полимерной суспензии движутся вниз через отверстия тарелок. С верха колонны отводится винилхлорид и некоторое количество воды, а отпаренная глинистая суспензия удаляется со дна колонны. Отпарная колонна является идеальной единицей оборудования для эффективного завершения данного процесса. Полимерная суспензия, отводящаяся снизу, обрабатывается паром практически не содержащим МВХ, в то время как свежая глинистая суспензия, содержащая высокий уровень оставшегося МВХ, подвергается обработке паром, содержащим большое количество винилхлорида. Высокая движущая сила удаления МВХ поддерживается на всех уровнях колонны. Обычно отпарная колонна работает при температурах 100–120 °С, время пребывания суспензии 1–3 мин или дольше в зависимости от степени сложности отпаривания полимера. Степень сложности отпаривания полимера непосредственно взаимосвязана с однородностью внутренней структуры полимера (т. е. однородностью распределения пористости). Если полимеру необходимо какое-то время где-то находиться до центрифугирования и сушки, его следует охладить, чтобы предотвратить пожелтение, обусловленное предыдущими нагреваниями. Однако оптимальным является вариант, когда полимер центрифугируется еще будучи горячим.

3.2.3. Центрифугирование

Глинистая суспензия, обычно содержащая 50–60% воды, превращается в непросохший осадок в виде песка, содержащий примерно 20% воды за счет использования центрифуги. Если глинистая суспензия центрифугируется горячей, с температурой 82 °С, т. е. выше, чем температура стеклования ПВХ, то в результате достигается более низкое содержание воды, вероятно, потому, что полимер мягкий и определенное количество воды выдавливается из пор за счет отжима мягкого полимера. Достижение по возможности наиболее низкого содержания воды экономит энергию в сушилке и является желательным. В общем случае предпочтительно использовать центрифугу с вращающейся чашей. Сито ситчатой центрифуги может засориться из-за застревания зерен ПВХ. Обычно центрифуга располагается в непосредствен-

ной близости к сушилке, чтобы влажный осадок мог быть перемещен непосредственно в сушилку посредством конвейерной ленты, винтового конвейера или конвейера похожего типа. В некоторых случаях по выбору во влажный осадок можно добавить антистатик.

3.2.4. Сушка и сортировка

Обычно для ПВХ используют роторную сушилку или сушилку с псевдоожиженным слоем. Сушилки с псевдоожиженным слоем очень сложно очищаются от остатков полимера, следовательно при необходимости изменить продукт предпочтительно использование роторной сушилки. В роторной сушилке влажный осадок полимера помещается в барабан ротора, который переворачивает его по кругу в присутствии потока горячего воздуха, проходящего через барабан. Обычно полимер не подвергается действию температуры, выше 100 °С до тех пор, пока он не достаточно высушен, потому что иначе тепло будет расходоваться на испарение воды. Для контроля количества остаточной влаги в полимере часто используют такой параметр, как температура полимера на выходе. Необходимо строго соблюдать баланс. Слишком большое количество влаги может вызвать появление пузырьков в конечном продукте или зернах полимера, которые затем зимой смерзаются. Слишком низкое содержание влаги приводит к слипанию частиц полимера и потери подвижности по причине увеличения электростатического заряда. Сушилки с псевдоожиженным слоем работают с продувкой поднимающимся горячим воздухом сквозь сита с мелкими отверстиями под влажным осадком ПВХ. По мере того как полимер высыхает, зерна становятся подвижными, потому что они более не удерживаются вместе за счет влаги, далее могут быть досушены и транспортированы вне сушилки. Сушилки с псевдоожиженным слоем отличаются низким энергопотреблением и обычно не оказывают слишком сильного теплового воздействия на полимер. После того как полимер высушен, он сортируется в целях удаления больших кусков или слишком больших по размеру зерен полимера. Затем полимер перемещают с использованием воздушного конвейерного транспорта до соответствующей тары.

3.3. Общие сведения о процессе в массе

Теоретически процесс в массе очень близок процессу в суспензии, за исключением того, что в нем не используется вода. Конечный полимер характеризуется пористостью и размерами частиц, близкими к аналогичным характеристикам продукта процесса в суспензии. Полимер обычно получается чище, так как в данном случае не требуется использование первичных диспергирующих агентов. Первые испытания процесса в массе проводились во французской компании *St. Gobain Corporation* в 1930-х гг. Окончательно в промышленное производство он был внедрен в 1950-х гг. Ключевой момент процесса в массе заключается в целенаправленном использовании смешения в сочетании с оптимальным временем полимеризации. Если вы хотите проводить полимеризацию без воды, вы вынуждены смешивать жидкий мономер в начале процесса, и затем по его окончании вам будет необходимо перемешивать сухой порошок (полимер ПВХ). Эта проблема была решена за счет использования

двух различных резервуаров для полимеризации. Первая стадия полимеризации примерно до 12% конверсии проводится в относительно маленькой емкости, называемой пре-полимеризатором. Резервуар пре-полимеризатора по форме и условиям перемешивания очень похож на стандартные реакторы, используемые для процесса в суспензии. При конверсии 12% содержимое пре-полимеризатора перемещается во второй резервуар, называемый пост-полимеризатором. Пост-полимеризатор содержит дополнительное количество мономера и инициатора. Второй резервуар использует сильно отличающийся тип смешения, специально разработанный для перемешивания порошка. В первых промышленных вариантах реализации данного процесса использовалась медленно вращающаяся ленточная мешалка миксерного типа. В последних версиях технологии используется вертикальный цилиндрический резервуар [9].

Такие вертикальные реакторы, представленные на рис. 3.4, имеют сравнительно высокоскоростную, ленточную, винтообразную мешалку, вращающуюся вверх вдоль вертикальной центральной оси, а также обладают относительно медленной режущей пластиной скребкового типа, движущейся по кругу, по внутренним стенкам и дну резервуара. Оказалось, что время в пре-полимеризаторе существенно короче, чем в пост-полимеризаторе, поэтому в обычной практике используют один пре-полимеризатор и несколько пост-полимеризаторов. Ключом к процессу является тот факт, что частицы в виде зерна образуются в резервуаре на первой стадии при интенсивном перемешивании, и что они продолжают расти до конечных гранул в резервуаре, в котором протекает вторая стадия. Мы предполагаем, что новых более крупных «зерен» во втором резервуаре не образуется. Но все самые маленькие

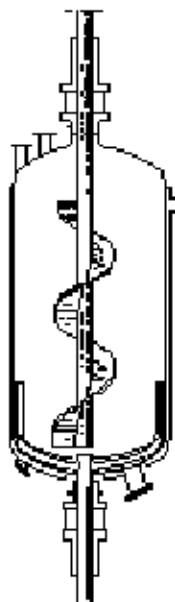


Рис. 3.4. Типичный вертикальный полимеризатор процесса в массе
(Источник: *Larsson, M., Chapter 3, Encyclopedia of PVC, 2nd ed., Vol. I, Nass, L. and Heiberger, C. (Ed.) (1985) Marcel Dekker.*)

первичные частицы, образованные благодаря осаждению ПВХ в жидком мономере во время второй стадии полимеризации, агломерируют на «зерне». Именно это явление агломерации является движущей силой процесса. Пост-полимеризатор, в котором протекает процесс в массе, чаще работает при обеспечении контроля давления, нежели температуры, как это делается и в процессе в суспензии. Это не создает особых отличий вплоть до 60% конверсии, потому что давление непосредственно связано с температурой. Так как процесс первично контролируется охлаждением при помощи орошения мономером, в тот момент, когда конверсия достигает того уровня, при котором может произойти падение давления, как если бы процесс протекал в изотермических условиях (60%), эффективность дефлегматора резко снижается, так как в системе уже нет жидкого мономера. За счет работы при постоянном давлении система контроля позволяет полимеру оставаться более горячим до конца полимеризации в целях достижения более высокой конверсии, производства большего количества полимера и меньшего количества остаточного МВХ. Таким же образом иногда постулают при полимеризации в суспензии. В конце полимеризации образуется порошок, очень похожий на нормальную, но влажную от МВХ суспензию полимера.

Размер гранул и пористость конечного полимера регулируется за счет скорости перемешивания и температуры полимеризации в пре-полимеризаторе соответственно. В пре-полимеризаторе обычно процесс ведется при 60–70 °С. При более низких температурах образуется полимерная масса с более высокой пористостью. Более высокие скорости смешения способствуют формированию продукта с меньшим средним размером гранул. Обычные температуры в пост-полимеризаторе – 50–60 °С. Так как основные стадии процесса полимеризации протекают в пост-полимеризаторе данная температура определяет молекулярную массу конечного продукта. Добавки для улучшения пористости и размеров частиц могут быть добавлены в полимеризатор, в котором протекает первая стадия процесса. Так как вода в данном случае отсутствует, необходимо только выяснить, насколько эти ингредиенты растворимы в МВХ. Можно добавить неорганические присадки и полимерные компоненты, растворимые в МВХ, которые не могут быть использованы в процессе в суспензии, так как они характеризуются практически нулевой растворимостью в воде. Таким образом, выбор реагентов, которые будут называться вторичными дисперсантами в процессе в суспензии, легче согласуется с процессом в массе. Теплота реакции и в пре-полимеризаторе, и в пост-полимеризаторе обычно отводится при помощи парциальных конденсаторов, которые очень эффективны и экономичны. Довольно важным моментом является сброс нагрузки в пре-полимеризаторе по достижении заданной конверсии. Это может быть реализовано за счет снижения нагрузки в predetermined время или другим методом, называемым техникой аварийной остановки. При использовании метода аварийной остановки в пре-полимеризаторе применяется инициатор с очень коротким периодом полураспада. Например, инициатор *ACSP* при 70 °С характеризуется периодом полураспада примерно пять минут. Достаточно в пре-полимеризаторе добавить только *ACSP*, чтобы достичь желаемой конверсии до того, как инициатор будет существенно израсходован. Таким образом, конечная конверсия в пре-полимеризаторе контролируется за счет рецептуры смеси. Содержимое пре-полимеризатора может быть в нем оставлено на какое-то время,

если по какой-то причине пост-полимеризатор еще не готов в ходе работы с использованием метода аварийного останова.

Процесс в массе имеет множество преимуществ. Так как в нем не используется вода, можно не соблюдать специальных мер по обеспечению качества воды. Суспензионный полимер имеет тонкую пленку, называемую окологранный мембраной, которая образуется на границе раздела вода / МВХ, и этот факт мы рассмотрим более подробно ниже. Полимер, полученный в массе, не обладает такой мембраной, т. е. характеризуется более высоким качеством. Также он должен быть способен быстрее абсорбировать компоненты соединения без образования пленки. Однородное распределение инициаторов, растворимых в масле от гранулы к грануле не является проблемой процесса в массе, однако оно должно тщательно регулироваться при загрузке в процессе в суспензии. Процесс не требует высоких затрат энергии для сушки полимера. На мгновение может показаться, что процесс в массе может заменить процесс в суспензии как более предпочтительный метод производства ПВХ.

Недавно было высказано несколько мнений, послуживших поводом не считать процесс в массе более предпочтительным. Недостатком процесса в массе является то, что в результате его проведения образуется очень много мелких частиц, которые могут создать проблемы при транспортировке продукта, загрязняют окружающую среду. Процесс удаления мелких гранул с помощью сортировки достаточно дорогой. Существовало мнение, что такие мелкие частицы со временем должны агломерировать на растущих гранулах, но этого не происходит. Открытие того факта, что МВХ является канцерогеном, создало множество проблем для процесса в массе. В целях снижения содержания остаточного МВХ до 1 ppm масса конечного продукта должна очищаться в течение существенно более длительного времени при высокой температуре в пост-полимеризаторе. Нагрев порошка является не простой задачей. В итоге для нагрева полимера стали использовать подачу острого пара в пост-полимеризатор, и затем часто требуется проведение азотных продувок для удаления МВХ и высушивания полимера. Введение инертного газа, такого как азот, в систему регенерации МВХ связано с некоторыми проблемами, так как удалить МВХ из азота до концентраций, которые позволяют азоту быть настолько безопасным, чтобы быть выпущенным в окружающую среду, очень сложно. Также представляется, что чистые поверхности реактора полимеризации в суспензии должны работать лучше, чем используемые в случае процесса в массе. Полимеризации в массе не могут быть реализованы в закрытом полимеризаторе в той степени, в которой это возможно при полимеризации в суспензии. Все эти моменты неблагоприятно влияют на возможность применения процесса в массе.

3.4. Специальные понятия

3.4.1. Кинетика полимеризации

В предыдущих разделах мы упоминали, что полимеризация ПВХ является самоускоряемой реакцией, так как скорость реакции внутри набухших частиц ПВХ существенно выше, чем скорость полимеризации в жидком МВХ. В присутствии инициатора с более длительным периодом полураспада это приводит к тому, что

скорость реакции пропорциональна конверсии. Инициаторы с долгими периодами полураспада обычно не используются, таким образом ускорение будет падать по мере расходования активного инициатора. Типичная кривая теплоты скорости реакции в зависимости от конверсии представлена на рис. 3.5.

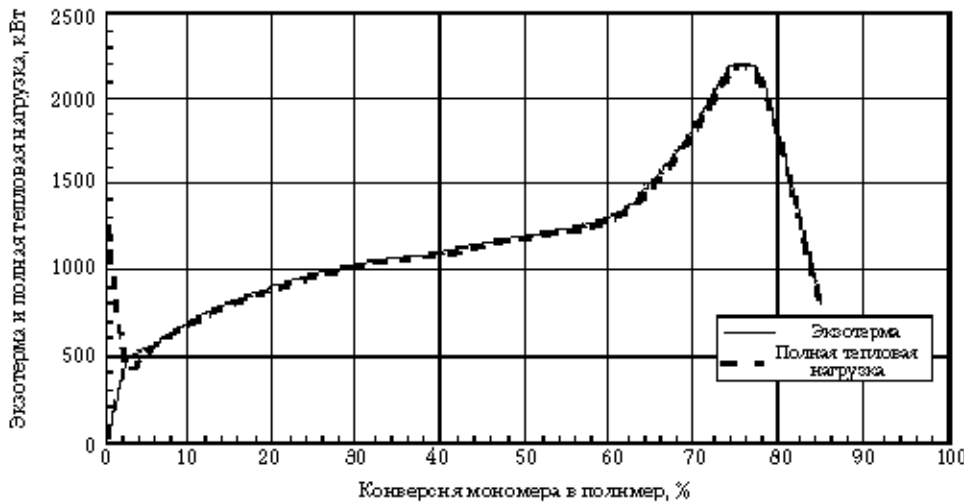


Рис. 3.5. Зависимость тепловой нагрузки от конверсии, рассчитанная с помощью компьютерной модели полимеризации для случая изотермической полимеризации

Данная кривая была построена по результатам компьютерного моделирования полимеризации [10], однако аналогичные кривые получаются и по результатам реальных измерений выделения теплоты из действующих полимеризаторов. Сплошная линия представляет собой расчетную кривую реакции, а пунктирная — количество тепла, которое на практике должно быть отведено от полимеризатора. Следует отметить, что пунктирная кривая проходит немного ниже сплошной, что обусловлено влиянием ввода воды. Начиная с конверсии 60%, наблюдается пик скорости. Этот факт был впервые отмечен Миксом [11]. Пик скорости появляется в тот момент, когда израсходован весь жидкий мономер и началось падение давления. Дальнейшее протекание полимеризации приводит к изменению состава фазы оставшегося набухшего полимера. По мере того как состав изменяется, локальная подвижность растущего полимера снижается по сравнению с подвижностью низкомолекулярного мономера. Радикалам уже не так просто найти друг друга. Следовательно, скорость реакции обрыва падает, способствуя тем самым росту концентрации свободных радикалов и соответственно увеличению скорости полимеризации. При конверсии примерно 75% состав фазы изменяется настолько, что и подвижность мономера начинает уменьшаться, и концентрация и скорость полимеризации начинают падать благодаря снижению скорости реакции роста. При конверсии выше 90% скорости стремятся к нулю, так как МВХ фаза полимера проходит через температуру стеклования и по существу вся подвижность прекращается. С экономической точки зрения вести реакцию до конверсии выше 80–85% не эффективно. Для регулирования

реакции в момент ее максимальной скорости полимеризатор, используемый для проведения реакции, должен быть способен отводить до 2250 кВт энергии. Подобные компьютерные модели особенно полезны при оптимизации производительности установки и крайне важны при проектировании предприятий. Полимеризация, представленная на рис. 3.5, характеризуется внутренней безопасностью. Скорость реакции ускоряется при конверсии 60%, когда падает давление. Нежелательно чтобы при этой конверсии реакция, вышедшая из-под контроля, привела к ситуации превышения давления. Кинетика полимеризации в массе по сути соответствует кинетике полимеризации в суспензии. Представьте каждую каплю мономера в процессе полимеризации в суспензии в качестве маленького собственного реактора, и вы поймете почему этот факт имеет место.

3.4.2. Структура и формирование частицы полимера

Частицы ПВХ, полученные в суспензии, имеют уникальную морфологию, обусловленную достаточно необычным типом полимеризации [12]. До того, как начнется полимеризация, высокий уровень смешения в полимеризаторах процесса в суспензии приводит к тому, что жидкий МВХ попадает на лопасть мешалки и диспергируется в воде в виде маленьких капелек, размер которых варьируется от нескольких единиц до 100 микрон. Первичный дисперсант способствует данному процессу за счет снижения межфазного натяжения между МВХ и водой. Когда полимеризация только начинается, сверхмикроскопические частицы ПВХ осаждаются внутри каплей МВХ. Эти частицы притягиваются к границе раздела между двумя жидкостями и быстро образуют исходную форму, которая позже станет тонкой мембраной вокруг капли, называемой околочлеточной мембраной. В ходе полимеризации относительная небольшая часть процесса полимеризации протекает в водной фазе. Как было описано выше, МВХ характеризуется низкой растворимостью в воде, как и инициатор. Если поливиниловый спирт (ПВС) используется в качестве первичного дисперсанта, растущий ПВХ как бы прививается к ПВС и медленно уводит его из раствора. Частицы такого привитого сополимера мигрируют к околочлеточной мембране и абсорбируются на ее наружной поверхности. В ходе полимеризации околочлеточная мембрана становится толще по причине дальнейшей агломерации частиц изнутри и снаружи. Полимеризованный МВХ абсорбируется в мембране, продолжая увеличивать ее толщину. Считается, что околочлеточная мембрана играет решающую роль в стабилизации маленьких каплей и предотвращении их агломерации в одну частицу размером с реактор. Предполагается, что околочлеточная мембрана также играет основную роль в образовании барьера диффузии HCl, образующейся в течение полимеризации, из фазы МВХ в водную фазу. Задержанное количество HCl притягивается к очень маленьким частицам ПВХ внутри каплей мономера, способствуя тем самым их электрической заряженности и, следовательно, стабилизации к агломерации. Однако HCl медленно исчезает, и при конверсии менее чем 5% пропадает и заряд, и осажденные частицы ПВХ начинают агломерировать. Эта агломерация продолжается, и к концу реакции образуются пористые зерна ПВХ. Осажденные частицы ПВХ называются первичными частицами, а пространство между ними — пористостью. Ключевое значение имеет регулирование данной внутренней морфологии,

в чем помогают вторичные дисперсанты. На рис. 3.6 представлена единичная частица ПВХ в разрезе, которая четко демонстрирует внутреннюю морфологию и околочлеточную мембрану.

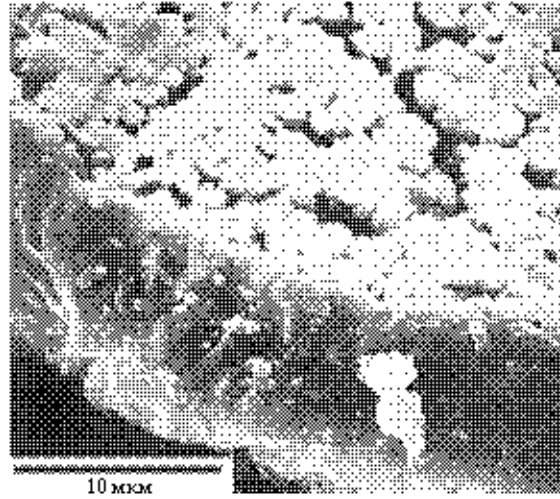


Рис. 3.6. Сканирующая электронная микрофотография частицы суспензионного ПВХ в разрезе, демонстрирующая внешнюю околочлеточную мембрану, внутреннюю пористость и первичные частицы
(Источник: *Wienhafer, D., Chapter 6, Encyclopedia of PVC, 2nd ed, Vol. I, Nass, L and Heiberger, C. (Ed.) (1985) Marcel Dekker.*)

На рис. 3.7 крупным планом представлена околочлеточная мембрана. Внутренняя морфология играет решающую роль в удалении ПВХ, поглощении компонентов соединения и распаде или рыхлости зерен ПВХ в процессе плавления или формировании конечного продукта.

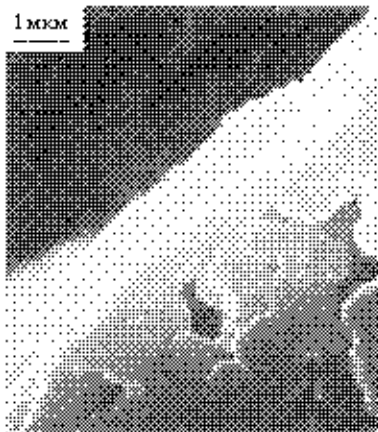


Рис. 3.7. Сканирующая электронная микрофотография частицы суспензионного ПВХ в разрезе, демонстрирующая околочлеточную мембрану
(Источник: *Wienhafer, D., Chapter 6, Encyclopedia of PVC, 2nd ed, Vol. I, Nass, L and Heiberger, C. (Ed.) (1985) Marcel Dekker.*)

В околочлечной мембране должно быть несколько отверстий или проходов, так как если бы она была полностью закрытой, приходилось бы тратить очень много времени для того, чтобы такие ингредиенты, как пластификатор абсорбировались в грануле. Также вероятно, что процесс перемешивания в сухом виде каким-то образом раскрывает околочлечную мембрану.

В ходе начального периода полимеризации протекает еще один процесс. Капли мономера начинают агломерировать таким образом, что конечная гранула состоит из нескольких самых первых маленьких капелек, которые собрались в агломерат. Такой агломерат представлен на рис. 3.8.

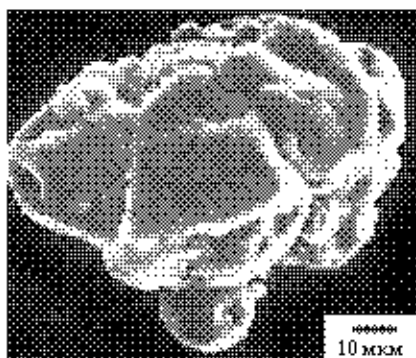


Рис. 3.8. Микрофотография агломерата, состоящего из частиц ПВХ, полученного в суспензии, сделана сканирующей электронной микроскопией. На микрофотографии видны субгранулы, которые первоначально представляли собой капли винилхлорида (Источник: *Wienhafer, D., Chapter 6, Encyclopedia of PVC, 2nd ed, Vol. 1, Nass, L and Heiberger, C. (Ed.) (1985) Marcel Dekker*)

Если зерно (рис. 3.8) состоит из нескольких частей, то можно видеть как околочлечная мембрана проходит через внутреннюю часть частицы. Процесс агломерации должен протекать после образования околочлечной мембраны, формирование которой, как предполагается, является самой ранней стадией. В этот момент процесс агломерации протекать не должен. В лаборатории можно приготовить серии, которые будут состоять только из капелек мономера. Такие серии характеризуются как содержащие значительные количества первичного дисперсанта в комбинации с относительно медленным смешением. Обычно они имеют широкое распределение частиц по размеру. Вероятно, что одной из основных причин использования процесса агломерации при получении полимера является стремление избежать такого широкого распределения. Присутствие очень мелких частиц особенно проблематично с точки зрения загрязнения. Процесс агломерации снижает проблему присутствия мелких частиц. Необходимо отметить, что процесс агломерации необходимо строго контролировать, так как он по сути своей очень неустойчивый. Разница между процессом агломерации семи и миллиона частиц очень мала. В регулировании данного процесса важную роль играют системы перемешивания, что будет описано ниже.

3.4.3. Перемешивание и дисперсанты

Перемешивание и его взаимодействие с дисперсантами возможно является наиболее важным и наименее изученным аспектом получения ПВХ в суспензии. При эмульсионной полимеризации важной особенностью является химия поверхности,

а смешение мало и незначительно. При суспензионной полимеризации смешение важно, по крайней мере так же, как и дисперсант при регулировании морфологии конечных частиц, включая внутреннюю морфологию и пористость. Говоря о смешении, мы подразумеваем всю внутреннюю структуру корпуса полимеризатора, а не просто тип используемой мешалки, хотя он также является важнейшей частью процесса смешения. Здесь необходимо рассмотреть множество моментов: размеры корпуса, соотношение его длины к диаметру, типы перегородок, зазор между стенкой и перегородками, форма кожуха (особенно если жидкость контактирует с кожухом), уровень жидкости, типы лопастей мешалки, расположение лопастей, форма дна реактора, зазор между лопастями и перегородками или стенками и т. д. Сколько в отрасли специалистов, столько существует способов хорошего смешения, поэтому мы поделимся с вами собственными взглядами, полагая, что они могут оказаться уникальными благодаря нашему опыту в этой области.

Очень важно понять, что будет происходить, если в обычном реакторе повысить уровень смешения. Предполагая, что имеется достаточное количество первичного дисперсанта для получения стабильной дисперсии капель МВХ, первое, что происходит при увеличении количества оборотов мешалки в минуту, это уменьшение размеров капель. Очевидно, что смешение играет значительную роль при образовании капель. В этой области смешения частицы после полимеризации являются одноклеточными с той точки зрения, что каждая капля превращается в одну конечную гранулу. По мере того как количество оборотов продолжает возрастать, размеры гранул не уменьшаются, а остаются неизменными. Смешение более не способствует уменьшению их размера. Наоборот, если количество оборотов в минуту увеличивается, конечный размер гранул полимера растет и морфология изменяется до многоклеточной с агломерированными каплями. Понятно, что при данном уровне смешения оказывается, что оно разрушает мономер на малых конверсиях, но затем начинает соединять растущие частицы вместе, вызывая тем самым их агломерацию. Большинство промышленных полимеризаторов работают в области агломерирующего смешения, потому что процесс агломерации снижает количество мелких частиц, а интенсивное смешение обеспечивает высокую пористость и более однородное распределение этой пористости по полимеру. Увеличение смешения может даже привести к образованию твердых образцов продукта, так как агломерация становится полностью неконтролируемой.

Второй принцип смешения подразумевает то, что на ранних стадиях полимеризации капли окружаются тонкой околоклеточной мембраной. Эти капли очень хрупкие и их не следует разрушать, если вы хотите, чтобы полимеризация протекала так, как вам необходимо. Позволим себе сравнение с перемешивающимися маленькими яичками, скорлупу которых нельзя разбивать. Существует несколько факторов системы смешения, которые могут привести к разрушению оболочки. Это может произойти в области очень высокой энергии сдвига. Система смешения должна быть спроектирована таким образом, чтобы избежать участков сильного сдвига или чего-то подобного, участков низкого перемешивания также следует избегать. Наиболее желательное образование однородного потока по всему реактору. Слеминг частиц в твердую поверхность может создать серьезные проблемы. Подобную проблему может, например, вызвать лопасть мешалки, располагающаяся слишком близко ко

дну реактора. Серьезной проблемой, вызывающей разрушение частиц, может быть кавитация. Лопасти перекачивают жидкость, а сзади лопастей всегда существует область более низкого давления. Жидкости в реакторе (и фаза МВХ, и водная фаза) находятся при температурах кипения, так как давление в реакторе является давлением пара данных жидкостей. Снижение давления за лопастями может вызвать кипение в каплях МВХ и вынос частиц. К счастью, в большинстве реакторов имеется нагнетательное давление, обусловленное весом жидкости над лопастью, и это является фактором безопасности. Однако иногда воронка жидкости может опустить уровень жидкости близко к лопасти, после чего начинается кавитация. Так как первичная роль перегородок заключается в том, чтобы остановить круговое движение и поддерживать движение вертикальное, наличие соответствующих перегородок необходимо в реакторах с мешалками, способствующими круговому потоку, такими как турбинные, с плоскими, наклонными или изогнутыми лопастями. Мы уверены, что, соблюдая перечисленные основные принципы, можно спроектировать хорошую систему смешения.

В промышленности считается, что маленькие лабораторные реакторы должны работать в присутствии значительно большего количества дисперсанта, чем промышленные реакторы. Наш опыт говорит, что это не так. При тщательном выборе лабораторного реактора и рабочих условий пропорциональные количества дисперсанта в 4-литровых реакторах будут приводить к образованию частиц того же размера и той же морфологии агломерации, что и промышленная установка. Подробное объяснение причин происходящего лежит за пределами данной главы.

3.4.4. Регенерация винилхлорида

В связи с тем что МВХ является канцерогеном, он должен быть удален из полимера до такого уровня, чтобы избежать вредного воздействия на рабочих, которое имеет место при содержании МВХ в воздухе более 1 ppm. Содержание МВХ в полимере также не должно превышать 1 ppm. МВХ должен быть регенерирован и использован вновь. Регенерация и вторичное использование создают проблемы при эксплуатации установки. Примеси в мономере или химические соединения, образующиеся в ходе полимеризации, возвращаются в оборот, и их содержание в регенерируемом МВХ возрастает до уровня, недопустимого для промышленной установки. Примером такого загрязнителя является бутадиев, который кипит при температуре, близкой к температуре кипения МВХ. В то время как примеси, кипящие при температуре ниже температуры МВХ, выводятся из установки в неконденсирующемся потоке, а примеси, кипящие при температуре выше температуры МВХ, выводятся вместе с водой или в полимере бутадиев просто накапливается. Бутадиев создает определенные проблемы, потому что он ингибирует полимеризацию винилхлорида.

Ключевым моментом, который обеспечит легкое удаление МВХ из гранул полимера, является производство маленьких однородных по размеру первичных частиц. Беренс [13] провел исследовательскую работу в этой области и доказал теоретически и экспериментально, что количество МВХ, удаленного из сферической частицы диффузией, обратно пропорционально квадрату диаметра этой частицы. Если

частица размером 1 мкм может быть удалена за одну минуту, потребуется 400 мин, чтобы достичь аналогичного удаления частицы размером 20 мкм и 10 000 мин. или примерно 7 дней для удаления частицы размером 100 мкм. Отсюда следует несколько очень важных моментов. Во-первых, одна стекловидная непористая гранула среди миллиона гранул полимера делает очень сложным или даже невозможным очистку полимерной суспензии до необходимой концентрации 1 ppm. Это единственная причина, почему так важно промывать реакторы от остаточных частиц до начала следующей загрузки. Наличие у реактора водостока на самом низком уровне корпуса значительно облегчает такие промывки. Во-вторых, наличие заметной фракции первичных частиц, агломерированных и сплавленных до размеров более 20 мкм очень осложняет очищение полимера до 1 мкм. Для очищения полимера от МВХ очень важно регулирование морфологии частиц.

3.4.5. Увеличение производительности реактора

В современном мире конкуренции достижение максимальной производительности установки является вопросом выживания. Любая установка имеет свои узкие места, и выявление и исключение таких мест — ключ к увеличению производительности. Так как глава посвящена полимеризации, предположим, что полимеризаторы являются таким узким местом. Полимеризаторы представляют собой наиболее дорогую часть установки, поэтому однажды, исключив другие узкие места, мы пришли к ситуации, в которой очень важно увеличение производительности полимеризатора. За счет увеличения производительности можно получить немалую выгоду. Например, на современной установке, производящей 140 000 т в год при 5-часовом цикле полимеризации, сокращение цикла на 1 мин даст выигрыш около \$50 000 в год. Эту цифру легко получить за счет пересчета расходов установки и затрат на сырье на новый увеличенный объем производства. Поэтому рост производительности так важен. Мы опишем различные методы увеличения производительности, начиная с самых простых и заканчивая самыми сложными.

Вероятно, самым простым способом увеличения производительности является увеличение загрузки мономера в реактор за счет сокращения количества воды. Уменьшение соотношения между мономером и водой имеет два преимущества. Во-первых, придется увеличить время реакции, предполагая, что работа шла при полной мощности теплообмена, позволяя экономить на инициаторе. Время простоя (выгрузка и загрузка) остается неизменным, но рабочее время увеличивается (действительное время полимеризации). Таким образом, время простоя становится лишь небольшой частью всего цикла полимеризации. Снижение содержания воды в высокопористых полимерах связано с уникальной проблемой. Ближе к концу полимеризации вода входит в поры и продукт иссушается. Количество свободной воды между частицами при смешении уменьшается. В данном случае очень рекомендуется ввод воды, как описано выше.

Другим хорошим способом увеличения производительности является сокращение времени простоя. Покупка более мощного насоса для откачки, установка продувочных резервуаров для регенерации части мономера или установка современной промывочной системы позволяют существенно сократить время простоя. Время за-

грузки реактора может быть сокращено за счет более быстрой загрузки ингредиентов (более мощные насосы) или за счет применения способов быстрого разогрева, таких как загрузка горячей воды, или непосредственного введения горячего пара в реактор. Однако не все методы быстрой загрузки будут работать так, как необходимо, и могут привести к настоящей беде. Так, например, процедура загрузки — ключевая для получения однородного (капля к капле) распределения инициатора. Только четкое понимание того, что далее будет происходить в реакторе, поможет правильно выбрать метод быстрой загрузки.

Третьим вариантом увеличения производительности является регулирование скорости реакции. Возвращаясь к рис. 3.5, полимеризатор в данном конкретном случае способен отводить до 2250 кВт энергии и работать быстрее без потери контроля за полимеризацией при конверсии 75% невозможно. При подробном рассмотрении рис. 3.5 видно, что при конверсии 20% только 800 кВт энергии удаляется. Иными словами, при такой конверсии используется только 35% мощности отвода тепла. Было бы идеально, если бы было возможно удалять по 2250 кВт в течение всего времени полимеризации. В данном случае требуется ускорение полимеризации в самом начале. В общем случае это можно сделать двумя способами: использовать смешанные инициаторы или температурно программируемые реакции. Эти два способа друг друга не исключают. В случае смешанных инициаторов инициаторы с коротким периодом полураспада смешиваются с инициатором с более долгим периодом полураспада. Инициатор с коротким периодом полураспада ускоряет реакцию в самом начале, а затем вносит небольшой вклад в скорость реакции близко к моменту перепада давления, так как он полностью распадается на радикалы именно в этот момент полимеризации. При температурном программировании реакция протекает при более высокой температуре в самом начале для ее ускорения, а затем температура снижается по мере хода полимеризации в целях регулирования скорости реакции. Так как средняя температура остается примерно такой же, отрицательного влияния на молекулярную массу полимера не наблюдается. Использование подобных методов приводит к значительному росту производительности и экономии миллионов долларов в год. Данные способы эффективны только в случае процесса в массе.

На рис. 3.9 представлена кривая, полученная компьютерным расчетом, близкая к кривой на рис. 3.5, когда было использовано линейное изменение температуры в реакторе, начиная с 57 °С при нулевом времени процесса и заканчивая 36 °С при 245 мин (конверсия 85%). Было загружено существенно большее количество инициатора по сравнению с базовым вариантом, представленным на рис. 3.5, но время полимеризации до конверсии 85% было сокращено с 350 до 245 мин. Следует отметить, что в данном случае пунктирная линия проходит выше кривой скорости полимеризации (сплошная линия). Разница между пунктирной и сплошной линиями отражает количество тепла, которое необходимо отвести от реактора для снижения его температуры в соответствии с запрограммированным значением. При всех конверсиях тепловая нагрузка (как показано пунктирной линией) меньше 2250 кВт, которые реактор способен переработать. Мы сократили цикл полимеризации на 100 мин. Данный пример приведен только как иллюстрация. Может быть так, что отвести 2250 кВт от реактора при низких температурах полимеризации будет не-

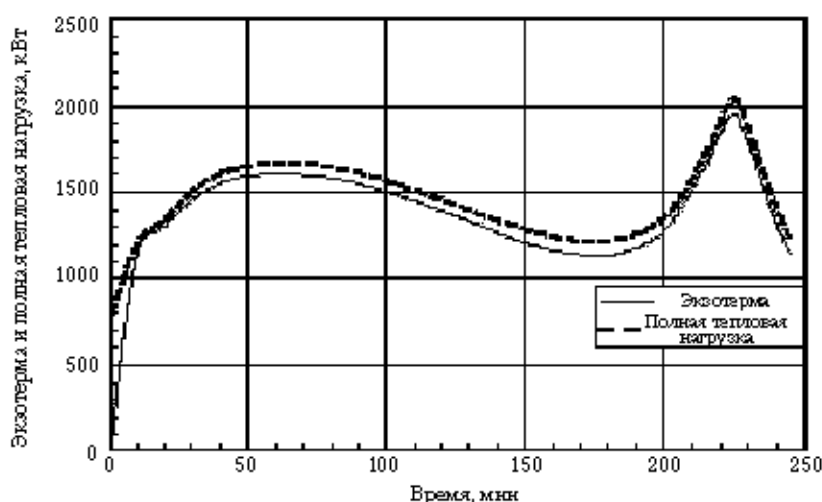


Рис. 3.9. График зависимости тепловой нагрузки от времени, рассчитанный на компьютерной модели полимеризации для линейного изменения температуры, описанного в тексте

возможно из-за уменьшения разницы температур по мере отвода тепла жидкостью. Если имеет место такая ситуация, линейное изменение температуры может быть модифицировано или допущен хвостовой пик. Основной принцип при этом остается действующим и очень полезным.

Другой метод увеличения производительности связан с использованием парциальных конденсаторов. Осуществить добавление парциальных конденсаторов к существующим реакторам не так просто. Они тяжелые и могут разрушить верх реактора, если не будут тщательно укреплены. Однако достаточно легко они могут быть добавлены к новым реакторам и быть очень эффективными средствами отвода тепла. Использование парциального охлаждения пришло из процесса в массе, где его использование несомненно обоснованно. В случае процесса в суспензии интересно понять, что происходит с только что орошенным мономером, который постоянно подается в полимеризацию. В случае наилучшего развития событий, орошенный МВХ начнет формирование новых частиц с нулевой конверсии и создаст ситуацию, при которой в конце полимеризации будет иметь место широкий диапазон эффективных конверсий. Частицы относительно высокой конверсии будут иметь большие первичные частицы и будет сложно удалить их из МВХ. Они также не смогут равномерно принимать компоненты соединения. Представляется, что столь отрицательное развитие ситуации не будет иметь места. Использование парциальных конденсаторов может ухудшать качество полимера, но оно не должно быть очень значительным. Полимер, полученный при использовании парциальных конденсаторов, может соответствовать всем предъявляемым к нему требованиям. Главной оборотной стороной использования парциальных конденсаторов является вспенивание. По мере того как мономер кипит, содержимое реактора начинает

вспениваться. Пена может регулироваться добавлением антивспенивающих компонентов или за счет обеспечения свободного пространства для пены. Свободное пространство в некоторых случаях может быть большим и обуславливает снижение количества мономера, которое может участвовать в полимеризации за одну загрузку. Известны случаи, когда 25% реактора должны были контролировать количество пены.

Еще одним методом увеличения производительности является использование внутренних охлаждающих приспособлений. Особый интерес вызывает применение охлаждающих перегородок. Охлажденная вода или может быть сам охладитель течет через перегородку с удалением тепла. Вместе с перегородками металл, через который передается тепло, должен быть достаточно толстым по отношению к стенкам, поэтому они могут иметь очень высокие абсолютные коэффициенты теплообмена. Очевидно, что наличие перегородок будет влиять на форму перемешивания в большинстве случаев положительным образом.

3.4.6. Дефекты цепи и термостойкость

В ходе полимеризации случайно образуются различные дефекты цепи ПВХ. Установлено, что такие дефектные структуры могут быть источниками термической нестабильности ПВХ. Когда ПВХ нагревается до температуры выше 100 °С без стабилизаторов, он выделяет хлористый водород (HCl) и изменяется от светложелтого в желтый, оранжевый, красный, коричневый и в конце концов черный. Эти цвета являются следствиями сопряженных последовательностей двойных связей, образующихся в цепи ПВХ. Если длина сопряженных двойных связей достигает шести или более, способность поглощать цвета достаточно заметна. Когда в ходе теплового разложения ПВХ выделяет 0,1% атомов хлора, он полностью черный. При температуре 100 °С реакция протекает очень медленно, но резко ускоряется с ростом температуры. Так как ПВХ должен будет перерабатываться в температурном диапазоне около 175 °С, необходим термостабилизатор. Некоторые исследователи считают, что ПВХ не содержащий дефектов, может перерабатываться при таких температурах без стабилизатора, тем самым вызывая большой интерес к типу и природе дефектов. Сопряженные двойные связи образуются через механизм «застежки молнии». Когда образуется первая двойная связь, у углерода, следующего за двойной связью, имеется аллильный атом хлора. Этот аллильный атом хлора быстро отделяет HCl, в результате чего наблюдаются уже две двойные связи. По мере того как цепь сопряжения удлиняется, аллильный хлор становится главным объектом теплового удаления. Таким образом, интенсивный цвет деградированного ПВХ является следствием всего нескольких очень сильно окрашенных сопряженных последовательностей.

Механизм «застежки молнии» деградации ПВХ имеет возможное скрытое преимущество. В начале 1970-х гг. было установлено, что мономер винилхлорид является для человека канцерогеном, вызывающим рак печени. Одним из основных вопросов для тех, кто работает над решением этой угрозы для промышленности, является опасение, что ПВХ будет деполимеризоваться. Если ПВХ может деполимеризоваться особенно в условиях переработки, необходимо принимать особые меры защиты окружающей среды на всех этапах производства изделий. Это станет суще-

ственной нагрузкой для перерабатывающего оборудования. Поскольку ПВХ деградирует через стадию выделения HCl, он не способен деполимеризоваться при всех температурах переработки. Таким образом, проблема защиты окружающей среды сводится к удалению остаточного мономера из ПВХ до очень низкого уровня содержания, обычно ниже, чем 1 ppm. Такой ПВХ может безопасно перерабатываться на необходимом оборудовании, без существенного риска для окружающей среды и рабочих, обслуживающих установку.

Дефекты в структуре ПВХ образуются вследствие различных механизмов. До сих пор не установлено, какой из них в первую очередь ответственен за низкую термостабильность материала. Два типа дефектов уже были описаны. Дефекты «голова к голове» имеют место в тех случаях, когда протекает передача цепи на мономер, но радикал способен реиницировать полимеризацию до того, как произойдет окончательная перестройка и процесс передачи цепи. В процессе передачи цепи образуется ненасыщенная концевая группа. Это второй вид дефекта структуры, который уже был описан ранее. В процессе перегруппировки возможно образование хлорметиловой группы во внутренней части цепи, если после перегруппировки цепь продолжает расти, прежде чем передающий радикал распадется. Это третий вид дефекта, обычно встречающийся в ПВХ. В действительности расположение «голова к голове» не наблюдается в значительных количествах, но приводит к появлению множества других дефектов. Еще один вид дефекта — наличие третичных атомов хлора, которые обнаруживаются в местах ответвления цепи. Водород, присоединенный к углероду, содержащему атом хлора, действует как центр радикальной передачи цепи. Таким образом, данный атом водорода может быть оторван свободным радикалом, а радикал остается на его месте, продолжая рост и оставляя хлор в виде третичного хлора в месте ответвления. Данный процесс может протекать либо по механизму «захвата сзади», оставляя короткое ответвление, или в процессе обычной передачи на полимер, образуя длинное ответвление от цепи. Так как большая часть полимеризации протекает в фазе набухшего полимера, как было описано выше, имеется масса возможностей для передачи цепи на полимер. Еще один тип дефекта структуры был идентифицирован в виде присутствия двойных связей в основной цепи полимера. Подробный механизм их образования не известен, однако эти ненасыщенные группы приводят к термической нестабильности, так как они являются первой стадией процесса по механизму «защелки молнии». Инициаторы тоже оставляют концевые группы. В дополнение к вышеперечисленным группам присутствуют пероксидные и гидропероксидные группы, возможно образующиеся из остаточного кислорода в реакторах или кислорода, образующегося в результате распада инициатора. Более подробное описание можно найти в работе [14].

3.4.7. Расширение диапазона молекулярных масс

Иногда необходимо, чтобы молекулярная масса была выше или ниже, чем получаемая при температурах полимеризации 50–70 °С. Температуры полимеризации ниже 50 °С могут быть использованы без опасности завывшения давления, но по мере снижения температура реакции приближается к температуре охлаждающей воды и способность отводить тепло снижается или полностью утрачивается. Вы-

сокомолекулярные продукты могут быть получены при нормальных температурах полимеризации с добавлением многофункционального мономера, такого как диаллилфталат или его аналогов. Это приводит к образованию разветвленного полимера более высокой молекулярной массы, но его кристалличность при этом не увеличивается. Однако количество многофункциональных компонентов, которое может быть использовано, ограничено, так как в итоге могут образоваться сшитые продукты. Чтобы поддерживать низкую концентрацию многофункционального мономера, его лучше всего дозировать. Получение низкомолекулярных полимеров — более сложная задача. Повышать температуру полимеризации не сложно с учетом возможностей теплообмена, но обычно реакторы полимеризации не справляются с давлением паров МВХ. В целях получения низкомолекулярного ПВХ обычно необходимо использование агентов передачи цепи. Однако до сих пор не предложено совершенного передатчика цепи. Все они имеют какие-либо недостатки. Некоторые из них способствуют формированию ПВХ с низкой термостойкостью. Другие слишком сильно затормаживают реакцию. Третьи должны использоваться в таких высоких концентрациях, что затем их следует регенерировать вместе с МВХ (соответственно регенерируемый мономер оказывается загрязненным). Сегодня наиболее широко используемым агентом передачи цепи является 2-меркаптоэтанол (2-ME) [15]. Он не является передатчиком цепи в чистом виде, но является ограничителем цепи, как и большинство меркаптанов. Необходимо добавлять дополнительное количество инициатора, чтобы компенсировать снижение скорости полимеризации, однако его концентрация поддерживается невысокой за счет дозировки 2-ME. Этанольная группа 2-ME вероятно придает соединению способность растворяться в воде. Еще одна проблема, связанная с получением низкомолекулярного полимера, заключается в том, что высокая температура и низкая молекулярная масса способствуют образованию особенно гибких и липких первичных частиц, вследствие чего теряется пористость. Очень часто возможность производства низкомолекулярного полимера связана с необходимостью использования вторичного дисперсанта, который обеспечит достаточную пористость для эффективной регенерации МВХ.

3.4.8. Сополимеризация

МВХ тяжело подвергается сополимеризации. Он характеризуется неподходящим соотношением активности почти со всеми мономерами, кроме винилацетата (ВАЦ). По причине неблагоприятных соотношений активностей получение иных сополимеров включает длинные реакции с медленной дозировкой мономера (того, который реагирует быстрее). Такая мера необходима для получения однородного сополимера, при котором состав в начале полимеризации близок к составу, наблюдаемому при больших конверсиях. Есть еще одна общая проблема, связанная с сополимерами. ПВХ нерастворим в мономере, что способствует образованию внутренней пористой структуры, которая облегчает регенерацию мономера. Одной из причин такой нерастворимости является определенный уровень кристалличности. При случайной сополимеризации кристалличность нарушается. Факт присутствия второго мономера изменяет растворимость полимера и делает его растворимым в

мономере. Это приводит к образованию непористой частицы и существенно изменяет кинетику реакции.

Сегодня большинство полимеров получают микросуспензионным или эмульсионным методами, так как в ходе этих процессов образуются маленькие частицы, которые могут быть очищены от остаточного мономера. Сополимеры запутываются и плавятся при низких температурах и текут легче при более низких температурах плавления, опять же по причине низкой кристалличности или ее отсутствия. Добавка ВАЦ несколько снижает термостойкость ПВХ, но не настолько, чтобы изготовление конкретных изделий стало невозможным. Другие сополимеры могут либо уменьшать, либо увеличивать термостойкость ПВХ. Сополимеризация в общем случае должна увеличивать термическую стойкость.

3.5. Выводы

Винилхлорид полимеризуется по радикальному механизму с образованием синдиотактической структуры. Это слабое преобладание синдиотактического замещения обуславливает невысокую кристалличность ПВХ. Кристалличность придает ПВХ способность к пластификации и проявлению себя в качестве термопластичного эластомера с кристаллитами, ведущими себя как псевдопоперечные шивки. Кристалличность также обуславливает нерастворимость полимера в мономере. По мере протекания полимеризации скорость процесса в осажденных, но набухших в мономере первичных частицах ПВХ существенно выше, чем скорость полимеризации в жидком мономере; скорость полимеризации по мере увеличения конверсии растет. Полимер, осаждаемый во время полимеризации, способствует формированию пористости в конечных частицах ПВХ. Эта пористость позволяет регенерировать остаточный мономер до очень низкого содержания, не более чем 1 ppm с использованием тепла и вакуума, а также способствует эффективному введению компонентов соединения в ПВХ. При суспензионной полимеризации мономер диспергируется в виде мелких капелек в воде за счет использования относительно интенсивного перемешивания и первичных дисперсантов, таких как поливиниловый спирт, а затем подвергается полимеризации. Внутренняя пористость обычно регулируется добавкой в мономер растворимых поверхностно-активных веществ. В процессе полимеризации в массе структура частицы, близкая к таковой в процессе в суспензии образуется за счет полимеризации жидкого мономера в условиях интенсивного перемешивания с образованием частиц в виде зерен. Эти частицы затем перемещаются в другой реактор, содержащий большее количество жидкого мономера и полимеризуются при слабом перемешивании, подходящем для перемешивания порошка до достижения высоких конверсий. «Зерна» на этой стадии вырастают до конечных частиц. Описаны методы увеличения производительности реакторов, такие как использование парциальных конденсаторов, смешанных инициаторов или температурно-программируемых процессов. Также описаны различные способы регулирования молекулярного веса и производства сополимеров. В ходе полимеризации образуются различные дефекты цепи и высказано предположение, что именно эти дефекты ответственны за относительно низкую термостойкость ПВХ.

3.6. Микросуспензионная и эмульсионная полимеризации

Микросуспензионная и эмульсионная полимеризации отличаются от процессов в суспензии и массе, в первую очередь по размеру частиц образующегося полимера. В ходе и микросуспензионного, и эмульсионного процессов образуются непористые частицы в диапазоне размеров 1 мкм, в то время как в процессах в суспензии и массе образуются гранулы в сотни раз больше. Маленькие размеры частиц позволяют отливать тонкие пленки без зернистости. Еще одним преимуществом частиц маленького размера в некоторых случаях, таких как сополимер, является то, что из маленьких частиц мономер удаляется легче. Частицы маленького размера, образующиеся в результате этих процессов, делают полимер пригодным для специализированного использования, например, в пластизолях. Пластизоли — это в основном маленькие частицы ПВХ, суспендированные в пластификаторе. При комнатной температуре диффузия пластификатора в ПВХ настолько медленная, что с точки зрения практического использования она не происходит вообще. В таком вязкотекучем состоянии легко приготовить смесь в требуемом конечном виде, таком как, например, тонкая пленка для винилового покрытия пола. Такие части, как, например, ручка отвертки, могут быть приготовлены за счет погружения горячего металлического жала отвертки в пластизоль. Когда глинистая суспензия нагревается до температуры, близкой к температуре стеклования ПВХ (т. е. примерно 80 °С), маленькие частицы ПВХ абсорбируют пластификатор, и смесь становится полутвердой. Дальнейшее нагревание примерно до 160–170 °С приводит к плавлению смеси с образованием молекулярных спутанностей и приобретают свойства пластифицированного ПВХ.

В пластизоле могут использоваться такие компоненты соединения, как суспензионные полимеры. Если система также содержит значительные количества растворителя, она называется органозоль. Система с высоким содержанием в воде называется гидрозолью.

Общим эмпирическим правилом является то, что минимальная толщина пленки из ПВХ не может быть меньше удвоенного значения диаметра частицы. В данном случае ПВХ продукты микросуспензионной или эмульсионной полимеризации обладают преимуществами, необходимыми при создании тонких пленок. Тем не менее они также могут быть использованы для создания покрытий в диапазоне толщин 100 мкм. Распределяющееся покрытие является еще одним примером, в котором к процессу предъявляются особые требования. В некоторых процессах производства ковров пластизоль распределяется по ковру для образования основы или функционирования в качестве адгезива. Для пластизоля очень важно проникнуть в структуру волокна настолько, чтобы образовать устойчивую связь. Применение покрытий требует определенной вязкости. Использование пластизоля в качестве поверхностного слоя для напольных покрытий требует достаточно высокой низкосдвиговой вязкости, чтобы жидкость не стекла с субстрата во время применения и до тех пор, пока она не расплавится. Оно также требует такой низкой высокосдвиговой вязкости, чтобы покрытие могло быть быстро использовано без дефектов и не требовало больших производственных затрат. Вязкость является важным свойством, характеризующим применение пластизоля. Особое внимание в технологических операциях полимеризации

входит за собой гражданско-правовую (П.Ф. Ст. 1252, 1253 до 5 млн. руб.), административную и/или уголовную ответственность (УК. РФ Ст. 146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Полное или частичное воспроизведение или иное использование материалов без письменного разрешения правообладателя является нарушением законодательства Российской Федерации

зации уделяется регулированию тех свойств полимера, которые будут способствовать получению желаемой вязкости для конкретных видов использования.

3.6.1. Микросуспензионная полимеризация винилхлорида в сравнении с полимеризациями в эмульсии и суспензии

Микросуспензионная полимеризация наиболее сильно отличается от эмульсионной полимеризации использованием в ней гомогенизатора для получения сверхтонких капель мономера, а также применением растворимых в масле инициаторов. Количество используемого поверхностно-активного вещества не оказывает значительного эффекта на скорость реакции. От полимеризации винилхлорида в суспензии этот процесс отличается по двум аспектам. Гомогенизация вне реактора в данном случае используется для того, чтобы получить более мелкие размеры капель мономера, чего можно достичь за счет смешения в реакторе. Капли мономера стабилизируются различными сырьевыми материалами.

В микросуспензионной полимеризации используются анионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), например, лаурилсульфат натрия в сочетании с водонерастворимыми компонентами, такими как длинноцепные спирты. Неионогенные поверхностно-активные вещества могут использоваться в сочетании с анионными ПАВ. Суспензионные реакции используют первичные дисперсанты, такие как высоко гидролизованные поливиниловые спирты или производные целлюлозы. Для получения пористости они используются совместно со слабо гидролизованными поливиниловыми спиртами. Размеры первичных частиц микросуспензионного процесса варьируются от 0,2 до 2 мкм. Эти частицы твердые и непористые. Порядок размеров частиц процесса в суспензии 100–200 мкм, при этом гранулы являются пористыми.

Типичными компонентами дополнительно к мономеру являются вода, ПАВы, со-ПАВы, а также маслорастворимые ингредиенты. Также можно использовать сомомеры. Наиболее широко распространенным сомономером является винилацетат.

3.6.2. Методика эксперимента и различные варианты

Стандартная процедура загрузки выглядит следующим образом:

1. Вакуумировать/регенерировать предварительно приготовленную смесь, реактор и трубопроводы для удаления воздуха.
2. Добавить в предварительно подготовленную смесь воду, ПАВ и инициатор.
3. Добавить мономер (сомономер), смешать.
4. Гомогенизировать.
5. Переместить в реактор.
6. Нагреть до температуры реакции.

Стадия смешения проводится до гомогенизации, так как компоненты характеризуются различными плотностями и могут разделиться в результате всплывания. Процесс гомогенизации обуславливает существенно больший сдвиг, чем стадия смешения. Он разрушает капли мономера до размеров, достигающих 0,1 мкм [16]. Для достижения необходимого размера капель и получения стабильной реакцион-

ной смеси гомогенизатор должен проделать большую работу. Затем содержимое перемещается в реактор на полимеризацию. Для снижения нарастания слоя полимера на стенках реактора и поддержания максимальной теплопередачи следует использовать в реакторе специальные покрытия.

В практике также используется вариант протекания процесса через образование зернообразных частиц. По такой схеме медленный (с длинным периодом полураспада) инициатор используется для получения частицы-«зерна». В такой полимеризации расходуется не весь инициатор. Частицы продолжают полимеризоваться далее на второй стадии процесса. На второй стадии полимеризации зернообразные частицы растут вместе с новыми частицами. Данная методика может служить способом совершенствования распределения частиц по размерам [17].

Еще одной версией микросуспензионного процесса является комбинирование стандартного микросуспензионного процесса и эмульсионной полимеризации. Микросуспензионные частицы могут быть смешаны с частицами, полученными эмульсионной полимеризацией. Широкое Гауссово распределение по размеру частиц, полученных в ходе микросуспензионного процесса, может быть модифицировано за счет введения соответствующего количества эмульсионного компонента с узким распределением. Это эффективный способ модификации размеров частиц, а следовательно, и реологических свойств пластиволя. Данный метод способствует улучшению упаковки частиц.

3.6.3. Эмульсионная полимеризация винилхлорида в сравнении с микросуспензионной или суспензионной полимеризацией ПВХ

При данном типе полимеризации использование водорастворимых инициаторов делают ее отличной и от микросуспензионной, и от суспензионной полимеризации винилхлорида. Реакционная смесь состоит из слоя мономера и сплошной фазы, которая содержит воду с каплями мономера, мицеллами, и если концентрация ПАВа достаточно высока, — растворенный мономер. Значение концентрации начального ПАВ при полимеризации ПВХ ниже критической концентрации мицеллообразования для получения частиц соответствующего размера. Предпочтительнее, чтобы большая часть ПАВ дозировалась по ходу процесса, вместо того, чтобы добавлять все его количество в самом начале. Это является еще одной отличительной особенностью процесса. Начало полимерной цепи формируется в водной фазе. Винилхлорид малорастворим в воде примерно при концентрации 10 мг/г. Мономер хорошо растворим в ПВХ при концентрации примерно 300 мг/г. Растущие полимерные цепи нерастворимы ни в воде, ни в винилхлориде. Исследования, проведенные различными специалистами, помогли понять механизм загрузок и непрерывной полимеризации [18, 19].

Диаметр первичных частиц варьируется в диапазоне 0,2–1,2 мкм. На практике проводят смешение двух или трех различных размеров. Каждый компонент характеризуется очень узким распределением частиц по размеру. Комбинирование частиц различных размеров в правильных соотношениях является важной стадией процесса производства продукта с необходимыми реологическими свойствами пластиво-

ля. Большинство эмульсионного продукта ПВХ производится в ходе периодического технологического процесса. Некоторые виды эмульсионного ПВХ производятся при помощи непрерывного процесса.

3.7. Процесс периодической полимеризации

Стандартная методика выглядит следующим образом:

1. Опорожнить реактор.
2. Добавить воду и первоначальное ПАВ.
3. Добавить инициатор и мономер.
4. Начать смешение и нагрев до температуры реакции.
5. Начать дозировать ПАВ для стабилизации растущих частиц до конверсии приблизительно 20–80%.

Сверхполимеризация отличается тем, что вместо первоначального ПАВ в реактор загружаются частицы-«зерна». Маленькая загрузка таких частиц приводит к образованию конечных гранул большого размера и обеспечивает отсутствие иницирования образования новых частиц. В отличие от микросуспензионной и суспензионной полимеризаций, большинство ПАВ добавляется на всем протяжении полимеризации для поддержания стабильности. Концентрация ПАВ влияет на скорость реакции. Более высокие значения содержания ПАВ увеличивают скорость [20] и, в отличие от суспензионной полимеризации, могут увеличивать количество частиц. Низкие скорости реакции могут быть увеличены за счет увеличения скорости добавки ПАВ.

Низкие концентрации ПАВ способствуют формированию частиц размером примерно 0,5 мкм. Более высокие значения начального содержания ПАВ снижают размер частиц до 0,2 мкм. На практике добавление отмеренного ПАВ основано на увеличении площади поверхности частиц по мере протекания реакции. Введение слишком большого количества ПАВ будет инициировать рост новых частиц. Иницирование образования слишком большого количества частиц влияет на распределение частиц по размерам и тем самым на реологические свойства конечного продукта. Такой ситуации следует избегать, так как слишком высокая вязкость пластиволя обычно не желательна [21].

3.8. Другие аспекты микросуспензионной и эмульсионной полимеризаций ПВХ

3.8.1. Системы ПАВ

Обычно используют анионные ПАВ, такие как лаурил сульфат. Это достаточно дешевый материал, который обеспечивает желаемое функционирование в ходе производства и хорошее качество конечных продуктов. В общем случае он может использоваться один в эмульсионной реакции или совместно со вспомогательным ПАВ, таким как спирт [22] для микросуспензионной реакции. Могут использоваться комбинации анионных и неионогенных ПАВ.

3.8.2. Инициаторы

Маслорастворимые инициаторы, используемые в микросуспензионной полимеризации, состоят из пероксиддикарбонатов, сложных пероксоэфиров и аналогичных соединений. Они могут использоваться самостоятельно или в сочетании с каким-либо другим инициатором. Способность реакционного оборудования отводить тепло определяет скорость протекания реакции. Обычно стараются сбалансированно использовать сложные инициаторы для того, чтобы экзотерма реакции проходила ниже уровня теплоотводящей способности оборудования.

Быстрый инициатор (с коротким периодом полураспада при необходимой температуре полимеризации) используют для регулирования конверсии с самого начала реакции. Медленные инициаторы используют для продолжения или полного завершения реакции. Существует множество инициаторов, из которого можно выбрать. Стоимость инициатора, эффективность, содержание кислорода и влияние на свойства конечного продукта должны быть сбалансированы таким образом, чтобы реакции протекали в чистом виде и в результате их протекания образовывались высококачественные продукты. Ингредиенты с двойными связями могут замедлить скорость реакции за счет взаимодействия с инициаторами.

В эмульсионных реакциях используются водорастворимые инициаторы персульфат аммония или калия. Скорость реакции при использовании этих инициаторов самостоятельно относительно невысокая при температурах используемых в производстве продуктов наиболее полезных молекулярных масс. На практике также используются окислительно-восстановительные системы. В таких системах комбинируется использование персульфата с металлом, таким как медь или железо, либо бисульфита или пероксида водорода.

3.8.3. Вода

Важное значение имеет качество воды. Желательно использовать деминерализованную воду. Ионы в воде негативно влияют на функционирование ПАВ. Жесткая вода может ингибировать действие поверхностно-активных систем. Чтобы среда в системе не стала слишком кислой, необходимо контролировать pH воды. Кислотность среды при полимеризации в винилхлорида может снизиться до pH 3.

3.8.4. Сополимеры

С винилхлоридом могут взаимодействовать различные сомомеры [23]. Основным мономером, использующимся в сочетании с винилхлоридом, является винилацетат. Они обладают подходящим соотношением активностей. В сущности, это означает, что большая часть сомономера входит в сополимер. Мономер, не превратившийся в полимер, используется вновь в последующих полимеризациях.

Большинство сомономеров снижают температуру стеклования продукта. Физические свойства сополимера проявляются при более низких температурах плавления из-за пониженной кристалличности и обычно пониженной T_g . Это полезное свойство в тех случаях, когда необходимо, чтобы полимер плавился при температурах ниже

температуры плавления ПВХ. Создание основ для ковров — один из видов применения такого полимера, так как слишком высокие температуры нагрева могут повредить волокна ковра. Акриловые мономеры также пригодны к использованию. Они улучшают водородное связывание конечного полимера и адгезию к материалу.

3.9. Микросуспензия первичных частиц

Распределение частиц по размерам в данных реакциях приближается к распределению Гаусса. На рис. 3.10 представлена микрофотография, сделанная при сканирующей электронной микроскопии ПВХ, полученного в ходе микросуспензионного процесса. Диаметр частиц варьируется в пределах 0,2–3,0 мкм. Как правило, образуются сферические непористые частицы. Широкое распределение частиц по размеру в микросуспензионных продуктах позволяет использовать их без применения смешивания с образцами ПВХ с другим размером частиц. Однако для улучшения вязкости продукта частичное смешение со смесевыми полимерами необходимо.

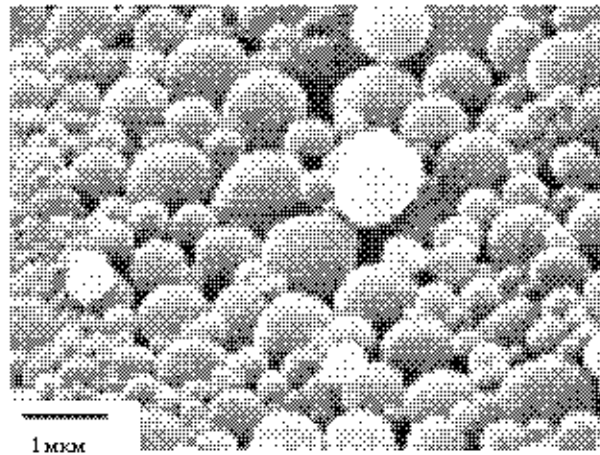


Рис. 3.10. Микросуспензионный ПВХ

3.9.1. Эмульсия первичных частиц

Первичное распределение частиц эмульсионного ПВХ продукта по размеру достигается в ходе многостадийного процесса. Одна из стадий — это полимеризация частиц. Затем они полимеризуются до столь высокой степени, чтобы далее на последующих стадиях вырастить на их основе гранулы крупного размера. Полученный полимер и компоненты с частицами маленьких размеров затем смешиваются вместе в определенном соотношении в целях оптимизации укладки частиц в пластизоле и достижения приемлемых реологических свойств. Для достижения наилучшей укладки частиц, продемонстрированной на рис. 3.11, может быть смешано более двух компонентов. Для каждого компонента требуется смесительный резервуар. На рис. 3.12 представлен типичный эмульсионный продукт. Для достижения приемлемых реологических свойств эмульсионные продукты необходимо смешивать с компонентами

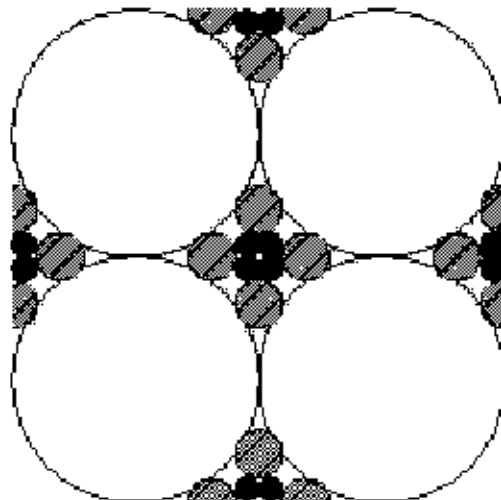


Рис. 3.11. Изображение частиц различных размеров улучшенной упаковки

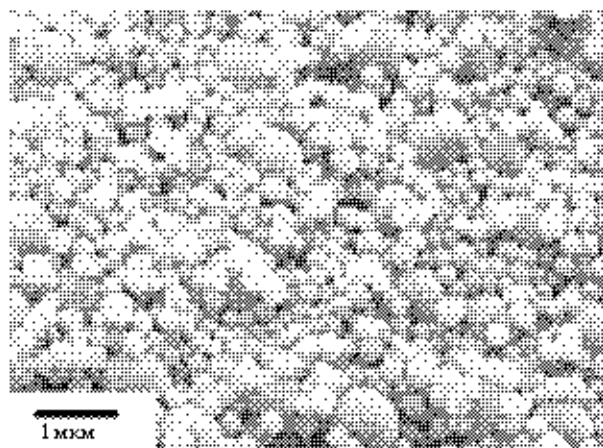


Рис. 3.12. Эмульсионный ПВХ

с различным размером частиц. Распределение частиц по размеру индивидуальных эмульсионных компонентов очень узкое. Узкое распределение частиц по размеру приведет к такому профилю вязкости, который не подходит для покровных работ.

Смещение соответствующего количества маленьких и крупных частиц улучшает укладку частиц в полимере. Для достижения желаемых физических свойств, таких как предел прочности на разрыв или сопротивление разрыву, следует использовать минимальное количество пластификатора. Чем выше соотношение пластификатора к полимеру конечные физические свойства ухудшаются. Для снижения вязкости пластиволя для его успешной переработки необходимо либо большее количество пластиволя, либо смеси с хорошо упакованными частицами. Наиболее желательно использовать полимер с высокоупакованной фракцией, так как для такого полиме-

входит за собой гражданско-правую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Публикация учебника является интеллектуальной собственностью издательства и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издательства «Профессия»

ра требуется меньшее количество пластификатора для достижения реологических свойств, необходимых для конкретного использования.

3.10. Молекулярная масса

Молекулярная масса обратно пропорциональна температуре полимеризации. Более высокие температуры смещают скорость радикальной передачи цепи в область более высоких значений по сравнению со скоростью роста цепи, тем самым снижая молекулярную массу. Для узкого молекулярно-массового распределения температура реакции должна быть изотермической, или линейной, для получения более широкого молекулярно-массового распределения. Более высокомолекулярный полимер характеризуется более высоким пределом прочности и сопротивлением разрыву. Для изменения молекулярной массы продукта могут использоваться многофункциональные мономеры (сшиватели).

3.11. Оборудование полимеризации

3.11.1. Гомогенизатор

Гомогенизаторы используются на стадии предварительного смешения полимеризационной микросуспензии для установления определенного размера капель мономера. Звуковая энергия, сдвигающее действие роторов и статоров или растяжение через множественные отверстия могут использоваться для введения значительной дополнительной энергии к предварительно смешанному содержимому для диспергирования и формирования капель мономера в воде. Аналогичный процесс, используемый для гомогенизации молока, где большие капли жира разбиты на маленькие капельки и диспергированы, может быть использован для получения стабильной эмульсии винилхлорида. В соответствии с данным рецептом ПАВ и спирт функционируют как вспомогательные компоненты для снижения межфазного натяжения и стабилизации капель от коалесценции.

Так как инициатор присутствует в течение всего процесса, очень важно поддерживать температуру, близкую к комнатной температуре. Более высокие температуры увеличивают скорость образования радикалов инициатора. Эти радикалы далее инициируют полимеризацию, что приводит к нежелательному образованию полимера в гомогенизаторе или соответствующих трубопроводах.

Очень важно соотношение мономера к воде или к ПАВ [31]. Чтобы минимизировать образование твердых отложений в реакторе, желательно работать с узким распределением капель по размерам.

3.11.2. Корпус реактора

Свойства реагирующих веществ ограничивают виды оборудования, которое можно безопасно эксплуатировать, определенными типами реакторов. МВХ при атмосферном давлении и комнатной температуре представляет собой газ, воспламеняющийся на воздухе при содержании 3,6–33%. Он также является химикатом, способным

вызвать рак в результате многократного воздействия или влияния в высоких концентрациях. Для производства продуктов ПВХ используются реакторы, спроектированные для работы под давлением в области 1400–2100 кПа или выше. Давление полимеризации обычно ниже 1400 кПа. В Северной Америке используются реакторы объемом 40 м³. Известны случаи использования реакторов и большего объема.

Первые реакторы были эмалированными. Это позволяло избежать проблемы хлоридной коррозии под напряжением или точечной коррозии [24], в то же время при многократном использовании эмалированное покрытие облупляется. Поверхность под эмалью не достаточно гладкая и в таких местах происходит накопление ПВХ. Современные реакторы плакированы нержавеющей сталью. С этой целью могут быть использованы различные сорта нержавеющей стали, но наиболее подходящей является Ст 304. Использование реакторов с нержавеющей сталью более предпочтительно, потому что в условиях реакции полимеризации металл не должен портиться под действием образующихся продуктов. Проведение полимеризации при более высоких температурах увеличивает скорость хлоридной коррозии под напряжением. Отполированные поверхности препятствуют накоплению и адгезии продуктов коррозии. Для снижения накопления адгезированных отложений на стенках реактора могут быть использованы различные покрытия. Снижение таких накоплений важно, так как это способствует увеличению выхода реакции и сокращению расходов на переработку отходов. Накопление ПВХ на стенках реактора препятствует теплоотводу, так как он изолирует реактор от охлаждающей среды.

Реакторы имеют цилиндрическую форму, высота которых значительно превосходит их диаметр. Такая форма обеспечивает большую поверхность для удаления тепла. Верх и дно реактора представляют собой эллиптические тарелки. Для улучшения смешения и дополнительного охлаждения могут использоваться перегородки. Плотность винилхлорида меньше, чем у воды. Наличие перегородок обеспечивает тщательное смешение содержимого по всей высоте реактора. Использование перегородок приобретает все большее значение при эксплуатации реакторов с большим диаметром. Воронка при смешении содержимого в реакторе с перегородками становится более выраженной. Перегородки также улучшают смешение компонентов с сильно отличающимися плотностями. Для достижения тех же эффектов, которые дают перегородки, можно использовать нецентральное смешение. На практике хорошо спроектированный реактор обеспечивает тщательное смешение компонентов, минимизирует площади, на которых может накапливаться продукт, и обеспечивает максимально эффективный теплообмен.

3.11.3. Смешение

Смешение для эмульсионных и микросуспензионных реакций должно быть спроектировано по типу области неполного перемешивания. Оно существенно медленнее для микросуспензионных и эмульсионных реакций по сравнению с полимеризацией в суспензии, так как в микросуспензионных и эмульсионных полимеризаторах влияние на размер капель и их диспергирование достигается не за счет смешения. Следует учитывать чувствительность системы к коагуляции. В создаваемой конструкции смешение должно быть сбалансировано таким образом, чтобы обеспечить

необходимый теплообмен, и при этом оно не должно быть слишком интенсивным, дабы не дестабилизировать глинистую суспензию. Используемые мешалки могут быть самыми разными. Они должны обеспечивать циркуляцию содержимого реактора по направлению к стенкам для лучшего охлаждения и от дна к верху реактора для преодоления разницы в плотностях компонентов. Могут использоваться одно- или многолопастные мешалки. Полимер может накапливаться на краях лопастей, которые характеризуются большой площадью среза.

Вал мешалки может закрепляться как в дне реактора, так и в его верхней части. Смещение с помощью мешалки, закрепленной в верхней части, может препятствовать размещению насадок для конденсаторов. В случае закрепления мешалки снизу дренажное отверстие приходится вынужденно размещать не по центру днища. Дренажное отверстие должно быть размещено в самой нижней точке днища, в противном случае дренаж содержимого реактора будет проблематичным. Желательно, чтобы конфигурация корпуса реактора способствовала наиболее полному извлечению содержимого. Соединения, остающиеся в реакторе, могут в ходе последующих процессов продолжать полимеризоваться. Такие выдержанные частицы будет труднее растворить в пластификаторе, и выступают они в виде гелей. При масштабировании смещения от прототипа установки к промышленной в расчетах должны учитываться такие параметры, как скорость конца лопасти и ее мощность на единицу объема.

Продукт реакции представляет собой дисперсию частиц ПВХ в воде, которую также называют глинистой суспензией. Вязкость в ходе реакции обычно не превышает 0,02 Па·с. Глинистая суспензия находится под действием коагуляции сдвига. Высокое значение сдвига или нестабильная система ПАВ могут вызвать слипание частиц. Такие агломераты по причине их большого размера будут осаждаться с большей скоростью, чем индивидуальные частицы. Поэтому представляется целесообразным избегать коагуляции, так как будет сложно перемещать твердый продукт. Коагулированная или высоковязкая глинистая суспензия приводит к существенному ухудшению качества продукта.

Стабильность глинистой суспензии может быть измерена различными методами. Оценка размера частиц при помощи лазера показывает распределение первичных частиц по диаметру, а также отмечает случаи образования даже небольших агломератов. При подготовке образца к исследованию важно соблюдать осторожность, чтобы не вызвать агломерацию сдвига до начала тестирования. По величине поверхностного натяжения можно оценить количество мыльной пленки на поверхности частиц. Вязкость глинистой суспензии дает информацию о ее стабильности. Результаты тестов по осаждению глинистой суспензии будут свидетельствовать о возможном присутствии агломератов, в том случае, если скорость осаждения выше, чем должна быть. По величине pH глинистой суспензии можно улучшать действие ПАВ, поддерживая продукт в заданном диапазоне. Качество продукта может быть также оценено визуально.

3.11.4. Отвод тепла

Реакция производства ПВХ является экзотермической с выделением примерно 1580 кДж/кг тепла. Отвод тепла реакции осуществляется традиционными метода-

ми. Корпуса реакторов закрыты кожухом, через который циркулирует охлаждающая система в целях регулирования температуры реакции за счет отвода тепла. Может использоваться либо вода из башенного охладителя, либо охлажденная вода, либо специальная теплоотводящая жидкость. Также часто используются охлаждающие змеевики или перегородки.

Еще одним эффективным методом является использование паровых конденсаторов. Необходимо аккуратно отслеживать скорость пара во избежание попадания пены в конденсатор. Теплоотводящая способность систем ПАВ, которые образуют очень много пены, существенно ниже, чем у систем, не образующих пену. Для снижения образования пены используют пеногасители или антипенные агенты. Конденсатор, заполненный пеной, полностью теряет свою способность охлаждать.

Скопление неконденсированных газов в конденсаторе снижает массопередачу конденсирующегося винилхлорида в нем и тем самым снижают эффективность охлаждения. Это может произойти в результате неполного удаления воздуха или перемещения газа по соединенным трубопроводам в системе. В мономере всегда присутствует воздух в качестве загрязняющей примеси. Перемещение мономера от производственного оборудования до транспортирующей емкости, от транспорта до резервуаров-хранилищ в месте проведения полимеризации и наконец до реактора является причиной появления неконденсируемых загрязняющих веществ. Кислород и азот не конденсируются в рабочих условиях конденсаторов реактора производства ПВХ. Индикатором, по которому можно оценить состояние в конденсаторе, является разница между температурами на его входе и выходе. Уменьшение разницы температур говорит о низкой скорости охлаждения. Удаление неконденсируемых соединений в систему регенерации восстанавливает эффективность действия конденсаторов. Использование коллекторов для сбора неконденсируемых веществ является еще одним вариантом решения проблемы.

Предпочтительно использовать прямые конденсаторы отпорного типа, закрепленные в верхней части реактора. Конденсаторы, закрепленные с внешней стороны, по причине ограниченного пространства для оборудования требуют установки большого количества трубопроводов, в которых могут накапливаться отложения полимера.

Теплопередача через стенки реактора зависит от конфигурации оборудования, его эксплуатации, используемых реагентов, соотношения вода/мономер и конверсии. По ходу полимеризации вязкость глинистой суспензии растет, снижая тем самым теплопередачу. В таком случае предпочтительны полимеризации с высоким содержанием твердой фазы (50%), так как в конечном счете вода должна быть удалена. Сочетание высокого содержания твердой фазы с низкой теплопередачей и высокой вязкостью ограничивает отвод тепла по мере роста конверсии.

3.12. Оборудование для последующей переработки

Процесс производства состоит из загрузки и непрерывной переработки. Полимеризации проводят как отдельные загрузки в отдельные реакторы, за некоторым исключением непрерывного эмульсионного процесса. Пост-полимеризационный процесс начинается только после того, как накопилось количество загрузок (в смесительных резервуарах), достаточное для проведения непрерывной переработки глинистой су-

спензии. Подобная процедура позволяет включить в одну линию переработки (при стабильных и устойчивых рабочих условиях) крупномасштабное оборудование, такое как стрипперы и сушилки. В таком случае получается продукт однородного качества, так как оборудование работает в устойчивых неменяющихся условиях.

3.12.1. Удаление остаточного винилхлорида (отпаривание)

Скорость превращения мономера в полимер начинает снижаться с момента начала падения давления. Обычно это происходит в области конверсий 80–90%. Образующиеся частицы представляют собой твердые структурные элементы сферической формы. Нередко реакция идет до величины падения давления 170–350 кПа относительно равновесного давления насыщенного винилхлорида при температуре реакции. На практике, начиная с этого момента, реакцию не продолжают, так как существенно падает ее скорость. Полимеризация ПВХ в условиях после насыщения приводит к образованию большего количества дефектов в цепи, по сравнению с процессом в условиях насыщения, и поэтому вероятность ее протекания должна быть минимизирована. Концентрация остаточного винилхлорида на данной стадии процесса превышает 10 000 ppm (1%). Также сохраняется давление паров, создаваемое оставшимся мономером. На данной стадии следует использовать компрессоры для вытягивания мономера из глинистой суспензии.

После первоначального удаления мономера глинистая суспензия подвергается воздействию высоких температур и вакуумируется в целях вычищения винилхлорида. Сочетание тепла и вакуума помогает удалить мономер из воды и частиц ПВХ. Мономер диффундирует из частиц ПВХ в воду и затем паровую фазу. Увеличение температуры ускоряет диффузию из ПВХ. Процесс диффузии мономера из частиц хорошо понятен [25–27]. Температуры выше 82–85°C разрушают продукт, так как ПВХ еще не был стабилизирован. По мере разрушения продукта его цвет меняется от белого к желтому, затем к коричневому и в конце концов становится черным.

Некоторые ПАВ обладают высокой склонностью ко вспениванию. Очень важно контролировать количество образующейся пены. Замедление скорости пара в самом начале отпаривания очень полезно, если вероятность образования пены велика. Из глинистой суспензии также удаляются (выкипают) водные пары благодаря применяемому низкому давлению и высокой температуре процесса, а вместе с ними выводятся и пары винилхлорида.

Конечной целью процесса отпаривания является удаление из продукта максимально возможного количества винилхлорида для соблюдения требований по защите окружающей среды, включая последующую обработку ПВХ. Регенерированный ПВХ используется вновь при полимеризации. Из смеси удаляются ПАВ и вода. Использование пеногасителей помогает снизить количество образующейся пены и перенос воды в места хранения регенерированного мономера.

Остаточное количество винилхлорида в продуктах эмульсионной и микросуспензионной полимеризаций не должно превышать 8,5 ppm. Данная норма недавно была пересмотрена Американским учреждением по защите окружающей среды [28]. Глинистая суспензия может быть отпарена в реакторе полимеризации или перемещена в другое оборудование, емкости, колонны или испарители.

3.12.2. Сушка

Распылительная сушка является основным методом удаления воды из продукта. Маленький размер частиц полимера делает менее дорогой процесс обезвоживания методом центрифугирования, используемый для продуктов суспензионного ПВХ, не пригодным к использованию для полимеров, полученных микросуспензионной и эмульсионной полимеризацией. Глинистая суспензия перекачивается в сушилку, где дробится до маленьких капелек и смешивается с нагретым воздухом. Воздух для сушилки можно нагреть при помощи пара, проходящего через змеевикотеплообменники. Также можно использовать системы горения, в которых для нагрева воздуха используется тепло пламени природного газа или пропана. Для удаления влаги температура на входе в сушилку должна достигать 200 °С. Более высокие температуры способствуют образованию агломератов, индивидуальные частицы внутри которых удерживаются очень плотно. Для качества полимера также важна температура на выходе из сушилки. Высокие температуры могут отрицательно повлиять на цвет, так как полимер еще не стабилизирован.

Глинистая суспензия, загружаемая в сушилку, может содержать от 30 до 50% твердой фазы. Низкое содержание твердой фазы существенно увеличивает затраты на процесс обезвоживания. Глинистая суспензия начнет обезвоживаться уже в распылителе, если содержание твердой фазы будет слишком высоко. Изменение в загружаемой твердой фазе негативно влияет на вязкость и распыление. Изменения в распылении влияют на процесс формирования агломератов и их размеры.

Распылитель может быть роторного типа или с насадками высокого давления. Роторный распылитель за счет высокой скорости формирует маленькие капельки глинистой суспензии по мере того, как они покидают край диска. Насадки высокого давления используют насос для выдавливания глинистой суспензии сквозь насадки с образованием маленьких капель. Для загрузки достаточного количества глинистой суспензии в большие сушилки используются многочисленные насадки.

Сушилки имеют цилиндрическую форму с коническими днищами. Распылители регулируются таким образом, чтобы влажный полимер не контактировал со стенками сушилки. Воздух в сушилку может подаваться прямоотком или противотком (относительно направления подачи глинистой суспензии). Большая часть высушивания протекает в камере сушилки. По мере того как вода испаряется из каждой капельки, частицы внутри капли могут объединяться и склеиваться.

Агломерация вероятнее всего начинается в тот момент, когда температура достигает значения температуры стеклования полимера. Время, в течение которого частицы находятся в сушилке, называется временем выдерживания. Сочетание высокой температуры и продолжительности выдерживания может вызвать начало разрушения полимера. Температура на выходе является максимальной температурой, действию которой подвергается продукт. Полимер, находящийся в сушилке, может обесцветиться благодаря склеиванию по поверхности.

Воздух удаляется из потока продукта при помощи совместного использования циклона и тканевого фильтра. Тканевый фильтр — это фильтр для удаления воздуха из продукта. Статическое удерживание продукта и избыточное количество мелких частиц могут снизить эффективность процесса. В статических условиях полимер

будет скорее накапливаться в оборудовании нежели продвигаться внутри него. Прилипание к рукавным фильтрам приводит к нарастанию давления внутри сушилки. Для снижения этого процесса можно использовать антистатические добавки. Принцип их действия заключается в сохранении небольшого количества влаги на поверхности частиц и агломератов.

Некоторые продукты способны притягивать больше влаги в зависимости от типа используемого ПАВ. Теплый влажный климат затрудняет высушивание, так как содержание воды в воздухе сушилки выше. Статическое прилипание представляет особую сложность в зимние месяцы.

Для изоляции сушилки от внешнего воздуха используются поворотные клапаны, из которых должен быть удален воздух, чтобы ПВХ не накапливался на подвижных частях. Частицы ПВХ будут плавиться при воздействии на них теплых температур и контактировании с вращающимся оборудованием. Имеется возможность регенерации тепловой энергии процесса высушивания при помощи распыления. Как правило, процесс более экономичен в том случае, когда температура в сушилке 60 °С или выше.

Ссылки на специальную литературу по процессу сушки приведены в конце главы [29, 30].

3.12.3. Измельчение

Продукт ПВХ состоит из первичных частиц и агломерирует на выходе из конического дна сушилки. Следующей стадией является измельчение или дробление при контактировании с молотками или штырями или при взаимодействии с ними одновременно. Стадия измельчения протекает с выделением тепла. В ходе этого процесса происходит дополнительное высушивание. Основной целью процесса является поддержание соответствующего количества агломератов наряду с первичными частицами. Результат слишком сильного измельчения — высокая вязкость пластизоля.

3.12.4. Упаковка

Из-за очень маленького размера частиц бестарная перевозка, используемая в случае суспензионных полимеров, невозможна. Гранулы продукта фасуются в пакеты по 25 кг. Также доступны более крупные упаковки по 1000 кг, но они требуют использования специализированного разгрузочного оборудования.

3.13. Качество продукта

Микросуспензионные и эмульсионные полимеры используются преимущественно в жидких системах. Полимеры смешиваются с пластификаторами, стабилизаторами и пигментами. Такая смесь называется пластизолом. Пластизол распыляется на субстрат, такой как, например, минеральная волокнистая основа для виниловых напольных покрытий или деталей для производства других изделий. Размер частиц и распределение их по размерам, наряду с типом и количеством используемого ПАВ,

являются ключами к производству пластизоля, отвечающего требованиям к вязкости, в зависимости от конечного применения.

Как правило, остаточное содержание систем ПАВ — от 2 до 4% от массы полимера. Эмульсионные полимеры обычно содержат меньшие количества ПАВ по сравнению с микросуспензионными полимерами. Присутствие остаточных количеств ПАВ в полимере может оказывать как положительный, так и отрицательный эффект, в зависимости от конечного использования. При создании чистых пленок или в случае применения в пищевой промышленности, где важны вкус и запах, предпочтительно, чтобы содержание ПАВ было низким. Высокое содержание ПАВ может привести к образованию пены.

Фактически производители ПВХ учитывают несколько факторов при производстве высококачественного и недорогого продукта.

3.14. Безопасность и окружающая среда

Для того чтобы оценить количество тепла, которое должно быть отведено, необходимо регулировать скорости реакции. Особое внимание уделяется планированию мероприятий в аварийных ситуациях, таких как нарушение охлаждения и/или перемешивания. Для приостановки реакции, вышедшей из-под контроля, добавляют специальные ингибирующие реагенты.

Для работы охлаждающих систем, разработанных для отвода тепла, необходима энергия. При отключении электричества охлаждение и перемешивание могут прекратиться. В таких случаях важно добавить останавливающие реакцию компоненты как можно скорее. Как только перемешивание перестает обеспечивать должное диспергирование масляной фазы в водной, маслорастворимые инициаторы начинают накапливаться в мономерной фазе. В результате может произойти массовая реакция, при которой инициатор накапливается в движущейся мономерной фазе.

Методика эмульсионной и склеивающей полимеризации более устойчива по отношению к длительным периодам без перемешивания по сравнению с суспензионными системами. В случаях эмульсионной и склеивающей полимеризаций используется либо более высокое содержание ПАВ, либо ПАВ более эффективные в снижении поверхностного натяжения. Некоторые эмульсионные системы могут полимеризоваться без перемешивания до тех пор, пока отводится тепло. Запасные источники энергии являются необходимыми мерами обеспечения безопасности. Их наличие и использование в аварийных ситуациях, таких как недавнее nordостовое нарушение энергопотребления обеспечивает возможность безопасной эксплуатации множества экзотермичных реакций.

Использование корпусов эксплуатационной мощности высокого давления предусматривают определенный запас прочности. Работа корпуса при давлении ниже максимального рабочего по времени предоставляет возможность протекания реакции в случае непредвиденных ситуаций, таких как нарушение энергопотребления. В такой ситуации безаварийные клапаны откроются для добавления в реактор реагентов остановки реакции.

Реакторы полимеризации всегда защищены от случаев неконтролируемого протекания реакции. Для безопасного выпуска избыточного давления используются

предохранительные клапаны в сочетании с дисками разрыва. Технические нормы при работе с винилхлоридом требуют установки предохранительных клапанов в верхней части дисков разрыва. Предохранительный клапан разработан для поддержания безопасного уровня давления. Это ограничивает общее количество выпускаемого материала. Еще одним способом защиты оборудования и окружающей среды является связывание реакторов полимеризации между собой. Давление может быть выпущено (выравнено) в пустые и разгруженные корпуса закрытой системы.

Литература

1. Carman, C. J., *Macromolecules* (1973) 6 (5), p. 725.
2. Witenhafer, D. E., *Journal Macromolecular Science - Physics* (1970) B4 (4), p. 915.
3. White, D. M., *Journal American Chemical Society* (1960) 82, p. 5678.
4. Summers, J. W., *J. Vinyl Technol.* (1981) 3 (2), p. 107.
5. Allsop, M. W., *Manufacturing and Processing of PVC*, Butters, G. (Ed.), Chapter 8 (1982) Macmillan Publishing, New York.
6. Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook* (1989) Wiley.
7. EP 8 799 (1980.)
8. D. E. Patent 2 628 700 (1977).
9. Fournel, F and Soussan, S., U.S. Patent 4 198 376 (1980).
10. Longeway, G. D., Witenhafer, D. E., *Journal of Vinyl and Additive Technology* (2000) 6, p. 100.
11. Meeks, M. R., *Polym. Eng. & Sci.* (1969) 9 (2), p. 141.
12. Davidson, J. A., Witenhafer, D. E., *J. Polym. Sci. Phys.* (1980) 18 (1), p. 51.
13. Berens, A. R., *Polymer* (1977) 18, p. 697.
14. Starnes, Jr., W. H., *Progress in Polymer Science* (2002) 27, p. 2133.
15. Kuwata, S., Ogasawa, K., and Kurimoto, U.S. Patent 4 189 552 (1980).
16. Yang, Henry W. H., *Journal Macromolecular Science - Physics* (1981) B20(2), pp. 199–206.
17. Rhone -Poulenc Industries, French Patent 2,344,579 (1977).
18. Harkens, W. D., *Journal American Chemical Society* (1947) 69, p. 1428.
19. Penlidis, A., Hamielec, A. E., and MacGregor, J. R., *Journal of Vinyl Technology* (1984) 6 (4).
20. Ugelstad, J., Lervik, Gardinovaacki and Sund, *Pure & Applied Chemistry* (1971) 26, pp. 121–152.
21. Nakajima, N. and Daniels, C. A., *Journal of Applied Polymer Science* (1980) 25, pp. 2019–2044.
22. Ugelstad, J., Mork, P. C., Kaggerud, K. H., Ellingsen, T. & Berge, A., *Adv. Colloid Interface Sci.* (1980) 13, p. 101.
23. Brandrup, J. and Immergut, E. H., *Polymer Handbook*, Wiley (1975).
24. *Nature* (2002) 415, p. 770.
25. Berens, A. R., *Polymer Preparations* (1974) 2, p. 197.
26. Berens, A. R., *Polymer Preparations* (1974) 15, pp. 203–208.
27. Berens, A. R., *Polymer* (1977) 18, pp. 697–704.
28. Federal Register 7/10/02, Part IV Environmental protection Agency, «40 CFR part 63 National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants for Polyvinyl Chloride and Copolymers Production; Final Rules».
29. Masters, K., *Spray Drying Handbook* (1991) John Wiley, New York.
30. Cook, E. M. and DuMont, H. D., *Process Drying Practice* (1991) McGraw-Hill.
31. Pandolfe W. D. *J. Disp. Sci. Technol.*, 16 (7), 663–650 (1995).

4. СТАБИЛИЗАТОРЫ И СМАЗОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ПВХ

Томас К. Дженнингс: разделы 4.1–4.12
Уильям Х. Старнс: разделы 4.13–4.16

4.1. Введение

За относительно короткий промежуток времени ПВХ превратился из объекта чисто научного интереса во второй в мире материал по объему производства и переработки. И это, — несмотря на присущую полимеру низкую термостойкость и высокий коэффициент трения из-за адгезии ПВХ к металлическим поверхностям при температуре переработки. Указанные и другие недостатки материала были преодолены благодаря развитию и использованию широкого ассортимента химических добавок — стабилизаторов и смазочных материалов. Применение относительно небольшого количества этих веществ позволяет производителям перерабатывать значительное число соединений эластичного и жесткого ПВХ. Развитие этих высокоэффективных добавок было эволюционным.

Большое количество прекрасных работ, описывающее использование термостабилизаторов и смазочных материалов ПВХ, упомянуто в специальной литературе [1–5]. Данная глава также обращается к ним, как свидетельству взаимосвязи данных добавок и как следствие тенденции их продвижения на рынке одним пакетом. Первый шаг в выборе смазочного материала ПВХ всегда определяется выбором термостабилизатора.

Первый промышленный процесс производства ПВХ был разработан в Германии Фрицем Клаттом в 1912 г. В значительной степени благодаря нестабильности и соответствующим проблемам переработки, связанным со смазыванием, интерес к ПВХ был утрачен. Материал вновь привлек к себе внимание в начале 1930-х гг., когда разработка непрерывного экструзионного процесса позволила перерабатывать жесткий ПВХ, а открытие пластификаторов Вальдо Семоном способствовало появлению рынка эластичных ПВХ продуктов в США.

Историю поиска термостабилизаторов и смазок для ПВХ можно разбить на три этапа: период открытий, период оптимизации и период зрелости.

Период открытий длился с середины 1920-х до начала 1950-х гг. На протяжении этого времени методом проб и ошибок было разработано и опробовано бесчисленное количество веществ. В начале 1950-х гг. появились четыре определенных химических класса термостабилизаторов и три класса смазок. Четыре принципиальных

класса термостабилизаторов: свинцовые, оловоорганические, смешанные металлические и вторичные органические. К трем классам смазок относятся производные жиров, углеводородные парафиновые производные и металлосодержащие мыла.

С начала 1950-х до середины 1970-х гг. в промышленности ПВХ наступил период интенсивного развития и стремительного роста производства. Для стабилизаторов и смазок ПВХ этот период стал временем оптимизации. Коммерческий акцент был смещен с создания новых материалов на оптимизацию свойств существующих, оптимизацию степени использования и формулирование синергетических сочетаний стабилизаторов и смазок в целях удовлетворения множества индивидуальных, специфичных требований и предпочтений потребителей. В течение этого периода десятки производителей стабилизаторов и смазок во всем мире разработали тысячи собственных, регламентированных, рецептированных продуктов. Это был период постоянно развивающейся конкуренции с поиском экономически эффективных преимуществ.

С середины 1970-х гг. направленность на дальнейшее развитие была смещена, так как стабилизаторы и смазки ПВХ перешли в период «зрелости». От части это произошло благодаря развитию движения зеленых и постоянной потребности промышленности в более дешевых, качественных, безопасных и простых в использовании химических добавках. Далее наступило время реализации концепции компаундирования стабилизаторов и смазок «в одной упаковке».

С наступлением XXI в. появился огромный интерес к «удобным» добавкам. Сегодня в Западной Европе наблюдается тенденция к созданию полного пакета присадок, при котором в один набор включаются не только термостабилизаторы и смазки ПВХ, но и все микроингредиенты. Если данная концепция будет внедрена во всем мире, она навсегда изменит сущность технологии, рынка и компаний по производству добавок.

4.2. Мировой рынок стабилизаторов и смазок ПВХ

С учетом объема мирового рынка ПВХ в 2003 г., равного 28 млн т, потребность в первичных термостабилизаторах составляет 600 тыс. т [6]. Также было подсчитано, что дополнительно потребляется 200 тыс. т вторичных термостабилизаторов и 300 тыс. т смазок ПВХ. Рынок первичных термостабилизаторов оценивается в 345 тыс. т свинцовых стабилизаторов, 180 тыс. т смешанных металлических стабилизаторов и 75 тыс. т оловоорганических стабилизаторов.

Рынок вторичных термостабилизаторов, оцененный в 200 тыс. т, в основном состоит из эпоксицированных масел и эфиров, которые составляют до 80% от общего числа продуктов. Остальную часть составляют преимущественно сложные фосфитные эфиры и фенольные антиоксиданты.

Потребность в ПВХ смазках в 2003 г. составила 300 тыс. т. Из них 175 тыс. т составили парафины на основе углеводородов, а 125 тыс. т были металлические и неметаллические производные природных жиров и масел.

Следует отметить, что большинство коммерческих первичных термостабилизаторов представляют собой точно рецептированные продукты, содержащие значительные количества смазочных веществ. Установлено, что 600 тыс. т первичных тер-

мостабилизаторов содержат 150 тыс. т смазочных ингредиентов, в первую очередь металлосодержащие мыла свинца, бария, кальция и цинка.

Для рынка ПВХ объемом 28 млн т требуется 1,1 млн т первичных и вторичных термостабилизаторов и смазок.

В табл. 4.1 обобщены данные мирового рынка термостабилизаторов за 2003 г.

Таблица 4.1. Мировой рынок первичных термостабилизаторов ПВХ (тыс. т) за 2003 г.

Тип	США	Западная Европа	Япония	Остальные страны мира	Всего
Свинцовые	14	84	50	197	345
Смешанные металлические	30	28	32	90	180
Оловоорганические	36	18	12	9	75
Всего	80	130	94	296	600

4.3. Структура и деградация ПВХ

На схеме 4.1 представлен процесс деградации ПВХ посредством последовательного отщепления HCl и образования сопряженных двойных связей:

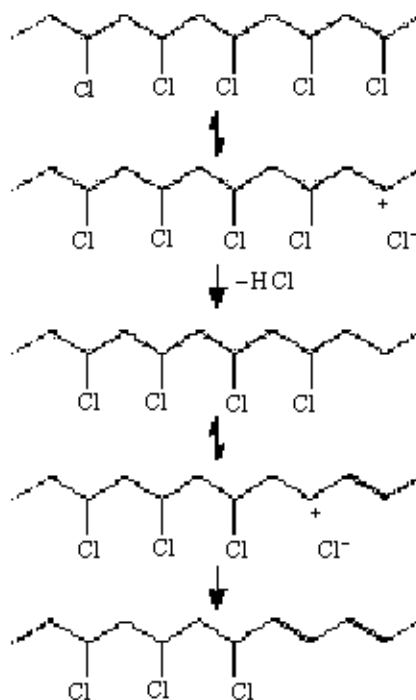


Схема 4.1

Если бы существовала возможность синтезировать совершенную молекулу ПВХ, то она была бы полностью линейной, в которой все мономерные звенья винилхлорида были бы соединены по принципу «голова к хвосту». Все хлоридные группы представляли бы вторичные хлориды, и в молекуле не было бы разветвлений, не было бы участков ненасыщенных связей, отсутствовали бы необычные конечные группы, и не наблюдалось бы остатков катализатора и эмульгатора. Такая молекула характеризовалась бы следующей структурой: $[-CH_2-CHCl-]_n$.

Основываясь на исследованиях модельных низкомолекулярных углеводородных соединениях, содержащих только чередующиеся вторичные хлориды, можно предположить, что совершенный ПВХ должен был бы быть стабильным вплоть до температуры 300 °С. Эта температура гораздо выше температуры переработки большинства соединений на основе ПВХ, которая составляет 170–220 °С. Однако переработка приводит к образованию дефектов, вызванных разрывом цепей, следовательно, даже совершенный ПВХ требует использования стабилизаторов.

В действительной практике промышленный полимер ПВХ получают полимеризацией, инициированной по свободнорадикальному механизму, и он содержит 500–3500 мономерных винилхлоридных звеньев, связанных преимущественно по типу «голова к хвосту». Он содержит множество структурных дефектов в виде длинных и коротких ответвлений цепи, ненасыщенных связей на концах и внутри цепи, нежелательных концевых групп и наличия остатков инициатора и эмульгатора.

Структурные дефекты ПВХ, являющиеся результатами процессов переработки, вызваны самой полимеризацией, а также могут быть обусловлены сопутствующим окислением, которое протекает во время высушивания и хранения полимера. Условия полимеризации способствуют разветвлению структуры, появлению двойных связей и концевых групп. Сопутствующее окисление обуславливает присутствие карбонильных, карбоксильных, гидропероксидных и пероксидных групп в полимере.

Хлоридные группы, которые присутствуют в некоторых типах дефектов, нестабильны и, как следствие, лабильны. Лабильность хлоридов уменьшается в следующем ряду: внутренние алиловые хлориды \approx третичные хлориды $>$ концевые алиловые хлориды $>$ единичные вторичные хлориды. Кетоалиловые хлориды наиболее лабильны, за ними следуют хлориды соседние с окисленными участками, внутренними алиловыми хлоридами, третичными хлоридами, конечными алиловыми хлоридами, и, наконец, единичными вторичными хлоридами [7].

На схеме 4.2 представлено инициирование дегидрохлорирования на участках с нерегулярной структурой по сравнению с нормальными мономерными звеньями ПВХ.

Лабильные хлориды составляют менее 0,5% от всех хлоридов в ПВХ, но их влияние на термостойкость очень существенно. Из-за них ПВХ начинает заметно разрушаться уже при температуре 100 °С, а при температурах переработки 170–200 °С деградация начинается протекать очень быстро.

Термическая деградация молекулы ПВХ при повышенных температурах включает три стадии: медленная стадия инициирования, быстрая стадия роста и стадия ограничения.

Механизм деградации является предметом активной дискуссии между сторонниками ионного, свободнорадикального и комбинированного механизмов [8, 9]. Тем не менее большинство исследователей согласны с тем, что несмотря на механизм,

Дегидрохлорирование на участках с нерегулярной структурой

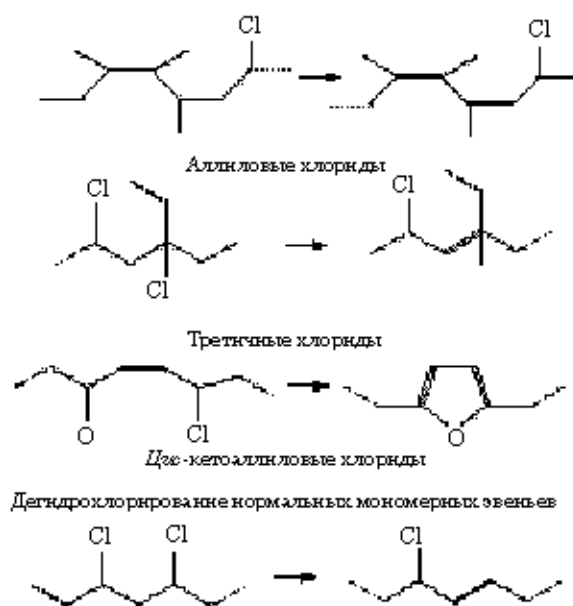


Схема 42

скорость деградации существенно увеличивается в присутствии кислорода, HCl и хлорсодержащих солей, известных как кислоты Льюиса.

На рис. 4.1 проиллюстрировано влияние различных металлических хлоридов на скорость дегидрохлорирования ПВХ. Соединения, являющиеся сильными кислотами Льюиса (электроноакцепторы), такие как хлорид цинка и хлорид кадмия оказывают максимальный разрушительный эффект на стабильность ПВХ.

Деградация ПВХ инициируется выделением лабильного хлора, например HCl, с образованием двойной связи. Вновь образованная двойная связь влияет на следующий соседний вторичный, а следовательно более лабильный аллиловый хлорид. В результате он выделяется следующим в виде HCl, создавая последовательность двух сопряженных двойных связей и влияя на следующий соседний вторичный аллиловый хлорид, ставший теперь лабильным. Он впоследствии аналогичным образом выделяется в виде HCl, создавая полиеновую последовательность из трех сопряженных двойных связей. Таким образом протекает быстрая стадия роста деградации ПВХ посредством так называемого механизма «расстегивания молнии», с образованием длинных сопряженных полиеновых последовательностей с выделением больших количеств HCl.

Сообщалось, что полиеновые последовательности могут достигать длины от 1 до 30 сопряженных двойных связей. Полимерные последовательности, состоящие из семи или более сопряженных двойных связей, являются хромофорами и способствуют пожелтению или обесцвечиванию, которые проявляются при нагреве ПВХ. Скорость роста полиеновых последовательностей увеличивается, а затем снижается

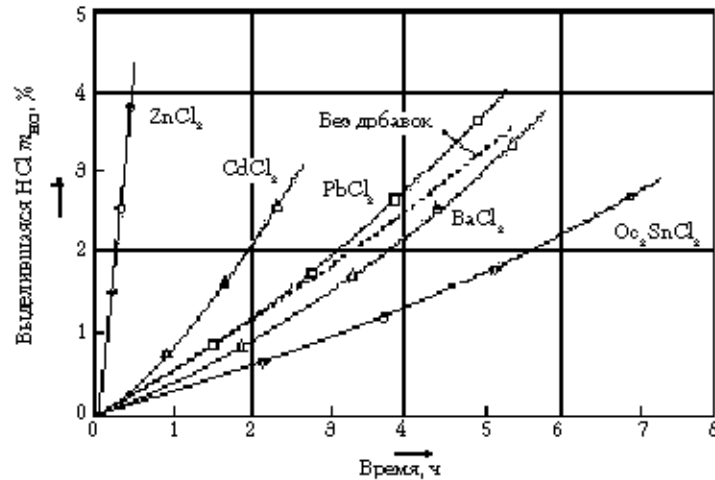


Рис. 4.1. Термическое дегидрохлорирование ПВХ при температуре 175 °C в присутствии различных хлоридов металлов, которые могут рассматриваться как продукты реакций соответствующих стабилизаторов

до нуля по мере увеличения их длины. Причины таких явлений также являются предметом дебатов в научных кругах.

Стадия ограничения деградации ПВХ может быть результатом достижения полиеновой последовательности критической длины, или напротив, окислительного разрушения цепи; меж- или внутримолекулярного сшивания по реакции Дильса–Альдера; или по причине достижения последовательностью конца полимерной цепи.

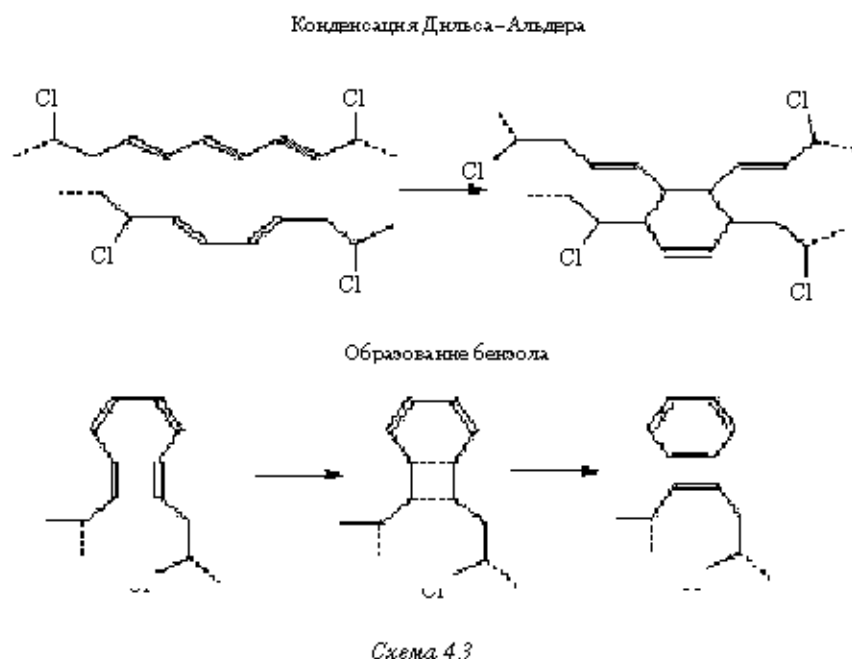
По ходу протекания деградации ПВХ, цвет полимера постепенно меняется от бесцветного до светло-желтого, затем до желтого, оранжевого, красного, коричневого и черного с выделением HCl. На поздних стадиях деградации ПВХ теряет свои физические свойства в результате разрушения цепи или ее сшивания. На конечных фазах разрушения обугливается до черной тугоплавкой массы, что сопровождается выделением значительных количеств HCl, бензола и замещенных ароматических соединений.

На схеме 4.3 представлены поздние стадии деградации ПВХ, которые способствуют росту сшивания по реакции Дильса–Альдера и образования бензола.

С практической точки зрения потере физических и механических свойств соединениями ПВХ предшествует пожелтение материала. Как следствие, все попытки стабилизации сфокусированы на сохранении первоначального цвета соединений ПВХ во время их переработки и использования.

4.4. Общие положения о стабилизации ПВХ

Деградация ПВХ начинается с потери лабильных хлоридных групп в виде HCl и протекает по цепной реакции, образуя все больше HCl и формируя длинные полиеновые последовательности, способствуя тем самым появлению цвета. Процесс



в целом ускоряется за счет присутствия кислорода, HCl, солей HCl со слабыми основаниями.

В общем случае стабилизатором является вещество, которое удаляет лабильные хлоридные группы, предотвращает окисление, абсорбирует HCl и ограничивает рост полиеновых последовательностей без образования какого бы то ни было количества солей HCl, являющихся кислотами Льюиса, ускоряющими деградацию.

Одинаково важно, но не очевидно, что типичный стабилизатор должен быть высоко активным, способным функционировать быстро при низких уровнях содержания без неблагоприятного влияния на процесс переработки или какое-либо эстетическое свойство соединения ПВХ.

Идеальный стабилизатор обеспечивает хороший первоначальный цвет, прозрачность, долгосрочную стабильность, стойкость к воздействию света, влиянию погодных условий и к условиям переработки. Он должен быть полностью совместим, перманентен, высоко эффективен, стойким к действию электричества, травлению, нелетучим, бесцветным, безвкусным, неэкстрагируемым, нетоксичным и недорогим.

Не сегодняшний день не существует совершенного стабилизатора. Процесс выбора всегда заключается в попытке получить необходимые свойства, пренебрегая менее существенными параметрами, основываясь на дальнейшем применении продукта.

Эффективный стабилизатор не зависит от уровня содержания. Хороший стабилизатор может стать плохим, если используется при несоответствующем содер-

жании. Присущая стабилизатору маслянистость часто может стать проблемой при оптимизации композиции как с точки зрения термостабильности, так и технологичности. Если стабилизацию и смазывание необходимо регулировать отдельно, тогда предпочтительны немаслянистые стабилизаторы.

4.5. Общие положения о смазывании ПВХ

В отличие от стабилизации ПВХ, являющейся химической реакцией, смазывание ПВХ — физическое явление. Смазки ПВХ являются материалами, которые добавляются к ПВХ в небольших количествах для улучшения его перерабатываемости.

Физическая структура полимера ПВХ очень сложна. Каждая гранула полимера состоит из агломератов первичных частиц, которые становятся звеньями предельного потока во время переработки. Первичные частицы содержат свои собственные микрообласти кристалличности и характеризуются аморфным характером и регулируют совместимость добавок. Плавление и телеобразование ПВХ во время переработки также являются сложными физическими явлениями. Плавление инициируется нагревом и является результатом трения между частицей и частицей, между частицей и стенкой.

ПВХ, в отличие от большинства полимеров, становится более липким по мере роста его температуры. Как следствие, смазки должны добавляться к ПВХ для снижения его склонности к прилипанию к металлу перерабатывающего оборудования. Такие смазки, препятствующие прилипанию к металлу, часто называют внешними смазками, потому что обычно они являются практически несовместимыми с расплавом ПВХ. Смазки, совместимые с ПВХ и способствующие потоку в расплаве за счет снижения трения между первичными частицами, называют внутренними.

Некоторые вещества могут вести себя либо как внешние, либо как внутренние смазки, в зависимости от температуры и их концентрации в ПВХ. Структурно смазки ПВХ состоят из молекул с длинными, неполярными, линейными углеводородными последовательностями, прерванными или ограниченными полярными спиртами, карбоновыми кислотами, сложными эфирами, амидами или металлосодержащими карбоксилатными группами (структура ПВХ). Предполагается, что в полимере они функционируют по механизму, который включает в себя ориентацию их полярных концов по направлению к полярным частицам ПВХ полимера и по направлению к полярным металлическим поверхностям. Их неполярные концы ориентированы в противоположные от ПВХ и металла стороны. Так как силы полярного притяжения сильнее, чем неполярного, смазки создают барьер, который функционирует как плоскость скольжения, облегчая поток первичных частиц относительно друг друга, первичных частиц и высвобождение металла.

Идеальная смазка ПВХ должна образовывать мономолекулярный слой на всех первичных частицах ПВХ и металлических поверхностях со значительной прочностью пленки, обеспечивая поток частиц относительно друг друга. Полярный конец смазки обладает большим притяжением к металлической поверхности, чем полярный ПВХ, и тем самым препятствует адгезии ПВХ к металлической поверхности. При телеобразовании он полностью и надолго абсорбируется в матрице ПВХ-соединения, не ухудшая конечных физических свойств соединения ПВХ или каких-либо его важ-

ных вспомогательных качеств. Все эти свойства теоретически должны достигаться при содержании смазки существенно меньше, чем 1 phr* (частей на сто частей полимера).

Оптимальная смазка ПВХ не должна отрицательно влиять на термостойкость, устойчивость к действию света, к действию погодных условий, к травлению, сказываться на чувствительности к влаге, пригодности к нанесению печати, на летучесть, цвет, запах или вкус. Она должна быть нетоксичной, дешевой, высокоэффективной при низком содержании.

Совершенной смазки ПВХ не существует. Однако существует множество материалов и их комбинаций, которые позволяют приблизиться к идеалу. Существенно больше, чем стабилизация ПВХ, технология смазывания развивалась вне зависимости от потребности в смазочных веществах, которые являются дешевыми и готовыми к использованию. Как и в случае стабилизаторов, хорошие смазки зависят от уровня их содержания. Хорошая смазка может стать плохой, если ее объем недостаточен или превышен. Слишком низкое количество смазки негативно проявится в процессе переработки; высокое содержание — приведет к проблемам при переработке и отрицательно скажется на множестве вспомогательных свойств смеси.

4.6. Свинцовые стабилизаторы

Свинцовые стабилизаторы являются самыми первыми, наиболее дешевыми и намного более распространенными среди четырех классов термостабилизаторов ПВХ. Они составляют более 50% мирового объема термостабилизаторов ПВХ. Следует отметить, что на рынке США стабилизаторы на основе свинца занимают менее 15%, что связано с их влиянием на окружающую среду. Использование свинцовых стабилизаторов в США ограничено их применением при производстве изоляционных материалов, где им нет адекватных заменителей. В Европе свинец используют для изготовления жестких трубопроводов и профилей.

Европейцев обязали заменить значительные количества стабилизаторов на основе свинца в течение следующего десятилетия. Будущее использование стабилизаторов на основе свинца будет определяться развивающимися рынками в Азии и странах третьего мира, где соотношение цена / качество будет основным определяющим моментом. Экономические оценки свидетельствуют о том, что рынок свинцовых стабилизаторов сократится до 30% за последующие 10–20 лет, так как их использование в Европе и Северной Америке будет ограничено.

4.6.1. История стабилизаторов на основе свинца

Считается, что началом использования свинцовых стабилизаторов ПВХ послужило бурное развитие полимерной промышленности, где ранее окись свинца (PbO) использовалась для предотвращения выделения HCl при переработке хлорированных полимеров. Первое упоминание об использовании оксидов, гидроксидов и основных солей свинца для стабилизации ПВХ встречается в английском патенте 1924 г.

* *Parts per Hundred parts Resin* — единица концентрации добавки/модификатора.

[10]. Первыми коммерческими свинцовыми стабилизаторами были окись свинца и белый свинец (основной карбонат свинца), которые в то время являлись коммерческими пигментами для краски.

И окись свинца, и белый свинец создают ряд проблем при их промышленном использовании. Окись свинца сама по себе была желтой с низкой светопрочностью. Белый свинец имел склонность к газообразованию при переработке соединений ПВХ при температурах, превышающих 180 °С. Поэтому в конце 1930-х начале 1940-х гг. был открыт новый светопрочный не выделяющий газов свинцовый пигмент — трехосновный сульфат свинца ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Он и сегодня остается наиболее значительным в мире термостабилизатором ПВХ на основе свинца.

Наряду с тем что трехосновный сульфат свинца является предпочтительным свинцовым стабилизатором жесткого ПВХ, было обнаружено, что он способен реагировать с пластификаторами на основе сложных эфиров при высокотемпературных обработках эластичного ПВХ, таких как первичная изоляция проводов.

Это приводило к омылению сложноефирного пластификатора с выделением летучих веществ и потерей физических свойств. При попытке получить менее основной свинцовый стабилизатор для данных направлений использования был разработан двухосновный фталат свинца и было установлено, что он обладает улучшенными свойствами в условиях высокотемпературных обработок эластичного ПВХ по сравнению с трехосновным сульфатом свинца.

Двухосновный фосфат свинца был разработан в целях улучшения светостойкости систем стабилизаторов на основе свинца для материалов, которые применяются как внутри, так и в не помещений. Также было установлено, что он улучшает светостойкость и устойчивость к воздействию погодных условий при его использовании в сочетании с твердыми смешанными стабилизаторами на основе металлов.

Трехосновный сульфат свинца, двухосновный фталат свинца и двухосновный фосфит свинца не являются смазочными материалами. Двухосновный стеарат свинца был разработан как смазочный стабилизатор на основе свинца. Обычный стеарат свинца является ярко выраженным внешним несовместимым смазочным материалом ПВХ. Поэтому не так широко используется, особенно в случае эластичного ПВХ.

При оптимизации свинцовых стабилизаторов в течение 1940–1960-х гг. реализовывалось три подхода: поиск новых соединений, поиск новых направлений использования существующих материалов, создание синергетических смесей.

Новые направления применения были найдены для основного силиката свинца и основного хлорсиликата свинца в областях специального применения пластификаторов с низкой активностью. Трехосновный малеат свинца и четырехосновный фумарат свинца нашли свое применение для жестких материалов, а также для использования совместно с огнезащитными пластификаторами на основе фосфатов сложных эфиров. Нормальный ортосиликат свинца и 2-этилгексоат свинца использовались при необходимости просвечивания. Перечисленные направления использования в общем объеме не занимали более 5% рынка стабилизаторов даже в годы их наиболее интенсивного развития.

Синергетические смеси из четырех или более свинцовых стабилизаторов, а именно трехосновного сульфата свинца, двухосновного фталата свинца, двухосновного

фосфита свинца и двухосновного стеарата свинца с небольшими добавками стеаратов бария или кальция нашли широкое применение для специфичных нужд потребителей, где требуется уравновешенный баланс между оптимизированными стабилизационными и смазочными свойствами. Запатентованные смеси свинцовых стабилизаторов нашли свое применение в 65% случаев применения свинцовых стабилизаторов в данный период оптимизации продукта.

Так как требования норм безопасности для окружающей среды начиная с 1960-х гг. постоянно ужесточались, новые свинцовые стабилизаторы более не разрабатывались, а поиск новых направлений применения промышленных свинцовых стабилизаторов был приостановлен. В США при разработке продуктов акцент делался на создание соединений на основе свинца более безопасных для работы, а также на замену свинцовых стабилизаторов стабилизаторами, не содержащими свинца, везде, где это было технически и экономически реализуемо.

В результате разработка свинцовых стабилизаторов превратилась в производство и преобразование продуктов в безопасные для окружающей среды формы: в виде промасленных, пастеризованных, гранулированных и беспыльных гранулированных веществ. Стабилизаторы улаковывают в возвратную тару.

Концепция производства стабилизатора/смазки в одной упаковке впервые возникла в Европе при разработке свинцового стабилизатора. Вариант комбинирования свинцового стабилизатора с парафинами появился при попытке снизить вредное воздействие свинцовой пыли. Позже было установлено, что при производстве свинцовых стабилизаторов в присутствии парафиновых смазочных материалов могут быть достигнуты определенные технические преимущества. Европейцы часто ссылаются на *in situ* реакцию PbO с кислотами в присутствии парафинов, называя ее «соосаждением», что в США подразумевает двойную реакцию разложения-осаждения в воде.

В Европе сегодня большинство жестких ПВХ-смесей используют комбинированные добавки, содержащие и свинцовый стабилизатор, и парафиновую смазку, также намечается их переход к смешанным металлическим кальций-цинковым добавкам или полностью органическим системам. Кроме того, в Европе работают над выводом на рынок «полного пакета добавок», который будет включать в себя не только термостабилизатор и смазочный материал, но и пигмент, полимерные технологические добавки и модификаторы.

4.6.2. Производство свинцовых стабилизаторов

Классический способ получения свинцовых стабилизаторов включает несколько стадий и реализуется с использованием высокочистого металла, содержащего 99,84% свинца. На первой стадии первичного окисления обычно свинец загружается со строго контролируемой скоростью при смешении в резервуар, где проводится окисление. Прохождение воздуха через резервуар окисления приводит к образованию некальцинированного оксида в потоке воздуха. Сырой оксид отделяется в разделительной камере снабженной комбинацией циклона и тканевого рукавного фильтра. Сырой оксид обычно содержит смесь монооксида свинца и от 5 до 20% металлического свинца.

Вторая стадия — вторичное окисление, включает нагрев сырого оксида в печи до 750 °С для превращения всего свободного металла в PbO , после чего чистая желтая окись свинца просеивается и механически размалывается в стальной молотковой мельнице. Тщательно приготовленный стабилизатор на основе окиси свинца (PbO) содержит минимальные количества голубого (Pb) и красного (Pb_3O_4) свинца.

Третья стадия включает производство свинцового стабилизатора реакцией окиси свинца с серной, фталевой, фосфорной или стеариновой кислотами в присутствии воды при температуре 100 °С. После завершения реакции свинцовые стабилизаторы высушиваются в потоке горячего воздуха и измельчаются на мельнице.

Последняя стадия заключается либо в сухом смешении, либо в смешении в расплаве одного или более свинцовых стабилизаторов с синергетическими и парафиновыми смазочными веществами. Материал получают в виде промасленного порошка или в виде хлопьев, гранул, шариков.

4.6.3. Механизм стабилизации свинцом

Все виниловые термостабилизаторы стабилизируют ПВХ по одному или нескольким из шести основных механизмов:

- замещение лабильных хлоридов устойчивыми лигандами;
- нейтрализация HCl ;
- присоединение по двойным связям;
- предотвращение окисления;
- комплексообразование с антагонистами деградации;
- деактивация свободных радикалов.

Замещение лабильных хлоридов рассматривается как первичный механизм стабилизации, а остальные пять механизмов — как вторичные механизмы стабилизации.

При рассмотрении структуры основных солей свинца становится ясно, что все они обладают способностью нейтрализовать HCl за счет действия присутствующей в них окиси свинца PbO . Не менее очевидно и то, что из четырех наиболее распространенных свинцовых стабилизаторов только двухосновный фосфит свинца обладает некоторым противокислительным характером. Двухосновный стеарат свинца и двухосновный фталат свинца, будучи солями слабых карбоновых кислот, обладают способностью функционировать как первичные стабилизаторы, то есть замещать лабильные хлориды ПВХ карбоксилатными лигандами. Трехосновный сульфат свинца и двухосновный фосфит свинца по существу не обладают такой способностью, однако могут действовать как псевдопервичные термостабилизаторы в соответствии с механизмом, предложенным Мишелем и названным им как «истинная стабилизация» [11]. По мнению Мишеля, любой основной свинцовый стабилизатор может стать истинным стабилизатором благодаря присутствию в нем некоторого количества PbO , который вступает в химическую реакцию, либо со свободной стеариновой кислотой, либо с пластификатором на основе сложного эфира. Эта реакция протекает с образованием карбоксилатов свинца, которые способны замещать лабильные хлориды ПВХ карбоксилатными лигандами.

4.6.4. Наиболее широко применяющиеся свинцовые стабилизаторы

Пять наиболее распространенных свинцовых стабилизатора (в порядке убывания):

трехосновный сульфат свинца	$3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
двухосновный стеарат свинца	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$
двухосновный фталат свинца	$2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$
двухосновный фосфит свинца	$2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
нормальный стеарат свинца	$\text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$

В настоящее время трехосновный сульфат свинца является наиболее широко применяющимся стабилизатором при изготовлении трубопроводов и профилей из жесткого ПВХ. Обычно он используется в сочетании с двухосновным стеаратом свинца как дополнительным стабилизатором-смазкой. Небольшие количества двухосновного фосфита свинца могут быть добавлены для улучшения светостойкости, и совсем маленькие количества нормального стеарата свинца вводятся в тех случаях, когда требуется исключительная внешняя маслянистость.

Двухосновный фталат свинца является наиболее предпочтительным свинцовым стабилизатором для большинства продуктов эластичного ПВХ. Он обладает менее основным характером по сравнению с трехосновным сульфатом свинца, и, как следствие, проявляет меньшую склонность реагировать с пластификаторами на основе сложных эфиров за счет омыления с образованием летучих веществ при эксплуатации изделий из ПВХ при высоких температурах. Он идеально подходит при изготовлении изоляционных материалов и кабелей. Его использование может быть дополнено добавкой двухосновного фосфита или стеарата свинца, когда необходимо улучшить светостойкость или достичь дополнительной маслянистости.

4.6.5. Сильные и слабые стороны свинцовых стабилизаторов

Свинцовые стабилизаторы как класс и как типизированные по трехосновному сульфату свинца соединения, выступая в качестве термостабилизаторов ПВХ, характеризуются тремя принципиальными достоинствами и тремя основными недостатками: достоинства — это долгосрочная термостойкость, непревзойденные электрические свойства и низкая себестоимость единицы продукции; недостатки — непрозрачность, которая не позволяет использовать свинцовые стабилизаторы в чистых соединениях, их склонность к окрашиванию под действием серы, и их вредное влияние на окружающую среду, в частности совокупная токсичность.

Долгосрочная термостойкость и отсутствие сшивок, которые сообщают основные соли свинца ПВХ, являются результатом их уникальной химии поверхности. Основные соли свинца комбинируют очень маленькие частицы (1–3 мкм) с большой площадью поверхности и высокоповерхностно-активные гидроксильные группы для эффективного взаимодействия с HCl и связывания ее на своей поверхности в виде нерастворимых основных хлоридов свинца. Это препятствует появлению свободной HCl или любой растворимой хлоридной соли в результате катализа реакции дегидрохлорирования или сшивания [12].

Блестящие электрические свойства проводов и кабеля из эластичного ПВХ, стабилизированного свинцом, являются результатом уникальной способности основных солей свинца связывать HCl в нерастворимые в воде основные хлориды. Среди всех металлов только свинец, серебро и ртуть образуют нерастворимые в воде хлориды. Высокая стоимость серебра и высокая токсичность ртути исключают их использование в качестве стабилизаторов ПВХ.

Современные термостабилизаторы ПВХ могут рассчитывать на такие металлы, как свинец, цинк или олово, как на первичные металлы-источники стабилизации. При стоимости олова за фунт \$3,50, цинка \$0,50 и свинца – \$0,25 с точки зрения экономики наиболее привлекательными представляются стабилизаторы на основе цинка и свинца. Тем не менее, если учесть, что уровень использования цинка в ПВХ значительно ограничивается чувствительностью полимера ПВХ к хлориду цинка, и что цинковые стабилизаторы синтезируют с использованием органических кислот, в то время как свинцовые стабилизаторы, такие как трехосновный сульфат свинца, готовят на основе недорогой серной кислоты, то предпочтения с экономической точки зрения смещаются на свинцовые стабилизаторы, представляющие наиболее экономически целесообразный выбор.

Непрозрачность, которая передается от свинцовых стабилизаторов, не является существенным препятствием их использованию в наполненных и пигментированных продуктах. В то же время это может стать достоинством, если необходимо достичь хорошей светостойкости.

Серное окрашивание является уместным явлением для гибких соединений, стабилизированных свинцом, которые подвергаются воздействию H_2S . Этому моменту уделяется значительно больше внимания в операциях по компаундированию, в которых участвуют оловоорганические меркаптиты с использованием общепринятого оборудования для компаундирования или жесткий ПВХ, переизмельченный из оловоорганического меркаптитного стабилизированного сырья.

Чрезвычайным недостатком свинцовых стабилизаторов, который уже привел к значительному сокращению их использования в США и из-за чего их применение будет снижено к 2015 г. в Европе, является их токсичность.

Свинцовые соединения являются кумулятивными ядами. Научные, политические и эмоциональные проблемы, связанные с токсикологической опасностью использования свинца в США, в первую очередь стали результатом случаев отравления свинцом при его применении в качестве свинцовых пигментов для красок. Данные проблемы переросли в регулирование использования свинцовых пигментов в пластмассах и стали началом строго контролируемого использования свинца во всех отраслях промышленности. Положения закона о технике безопасности и гигиене труда (США), контролирующие проведение обязательного мониторинга содержания свинца в крови рабочих, подвергающихся воздействию свинца, требуют прекращения использования свинца во всех отраслях промышленности США, где ему может быть подобрана адекватная замена [13].

В США свинец был исключен из производства всех видов изделий из ПВХ, за исключением проводов и кабелей. Недавно был достигнут определенный прогресс при исключении использования свинца при создании стеновых панелей. Тем не менее промышленность неохотно внемлет заместителей свинца в производство

материалов для первичной изоляции, особенно для строительной проводки, применяемой во влажных условиях, для которых эксплуатационный коэффициент и фактор безопасности свинцовых стабилизаторов десятилетиями оставались непревзойденными.

Не смотря на 60-летнюю историю успешного использования свинцовых стабилизаторов в трубопроводах для питьевой воды, они были классифицированы как «токсичные для репродукции» и «возможен риск ухудшения рождаемости». В результате европейская промышленность производства ПВХ добровольно обязалась сократить использование свинца на 50% к 2010 г. и полностью исключить его из оборота к 2015 г. [6].

В некоторых азиатских и латиноамериканских странах также растет тревога, связанная с использованием свинца, однако в большинстве стран третьего мира в обозримом будущем, скорее всего, будут продолжать его использовать.

4.6.6. Уровни использования свинцового стабилизирующего/смазочного материала

Типичные исходные уровни использования систем свинцовый стабилизатор/смазка по областям их применения представлены в табл. 4.2. Данные приведены только как иллюстрация. Специальные рекомендации должны выдаваться поставщиками добавок к сырьевым материалам.

Таблица 4.2. Типичные уровни использования свинцового стабилизатора/смазки по областям применения

Добавка	Уровень использования добавки, phg				
	Трубопроводы	Фитинги	Оконные профили	Кабельная проводка	Кровельные материалы
Трехосновный фталат свинца	0,8	1,5	1,5	—	8,0
Двухосновный фталат свинца	—	—	—	5,0	—
Двухосновный фосфит свинца	—	—	0,5	—	1,0
Двухосновный стеарат свинца	0,4	0,5	0,8	0,5	0,5
Нормальный стеарат свинца	0,2	0,1	0,2	—	м
Стеарат кальция	0,4	0,8	0,4	0,2	0,2
Парафины окисленного ПЭ	0,2	0,1	0,1	—	0,1
Сложноэфирные парафины	—	1,0	0,5	—	0,2
Парафиновый воск	—	—	—	0,8	—
<i>Всего</i>	2,0	8,5	4,0	6,0	5,0

4.7. Оловоорганические стабилизаторы

Оловоорганические соединения являются предпочтительными стабилизаторами при применении для жесткого ПВХ; в Северной Америке они доминируют в качестве стабилизаторов для производства большинства трубопроводов и профилей из жесткого ПВХ. Оловоорганические жидкие стабилизаторы хорошо совместимы с

ПВХ и достигают растворимости первичных пластификаторов. По существу их использование представляет несколько уникальных проблем смазывания и в общем случае требует больше смазки, чем просто свинцовые или смешанные металлорганические стабилизаторы.

Оловоорганические соединения являются наиболее эффективными и наиболее дорогими среди промышленных классов первичных термостабилизаторов.

4.7.1. История оловоорганических стабилизаторов

В середине 1930-х гг. компания *Union Carbide* работала над разработкой соединения ПВХ с кристалльной прозрачностью. Данное качество не могло быть получено с использованием термостабилизаторов на основе свинца или смешанных металлов, применяемых в те времена. В 1936 г. Ингве впервые заявил о возможности использования в качестве термостабилизаторов ПВХ производных тетраалкил или тетраарил олова, описываемых формулой R_4Sn [14]. Эти материалы, в отличие от неорганических солей и мыл олова, придавали ПВХ отличную прозрачность. Это было результатом их уникальных металлоорганических свойств, которые являются следствием непосредственной связи между оловом и углеродом.

За этим открытием последовала серия патентов авторов Ингве, Куоттлебаума и других, принадлежащих компании *Carbide* и освещавших целый ряд соединений общей структуры $R_nSn(X)_{4-n}$. Первым распространение получил дибутилолово дилаурат, запатентованный Куоттлебаумом в 1939 г. [15].

Доктор Куоттлебаум, которого часто называли «отцом оловоорганических стабилизаторов», покинул компанию *Carbide*, чтобы основать первую компанию по производству промышленных оловоорганических термостабилизаторов, в частности по производству дибутилолово дилаурата. Смазывающая способность дибутилолово дилаурата ограничивает уровень его использования. Поэтому он был модифицирован дибутилолово малеатом и дибутилолово малеатом со сложными эфирами, которые снижали его смазывающую способность и существенно увеличивали его термостабилизирующую способность. Считалось, что малеат будет снижать желтизну ПВХ за счет присоединения к полиеновой последовательности по реакции присоединения Дильса–Альдера, тем самым разрушая последовательности хромофорных сопряженных двойных связей. Благодаря дибутилолово лаурату–малеату в 1940-х гг. в промышленности были установлены стандарты прозрачности и эффективности действия.

Следующим прорывом в развитии оловоорганических стабилизаторов стало открытие эффективности действия оловоорганических меркаптидов в качестве термостабилизаторов. В 1947 г. Роуланд и Рейд впервые сообщили об использовании смеси меркаптанов с оловоорганическими карбоксилатами в целях улучшения термостабильности [16]. 27 июня 1950 г. Стефл и Бест подали заявки на патенты по применению стабилизаторов со связью Sn–S [17]. В них описывался состав соединений, методы их приготовления и использование стабилизаторов типа $R_2Sn(SR)_2$. Несколько дней спустя, 30 июня 1950 г., Лейстнер и Кнопке из компании *Argus Chemical* составили аналогичные заявки на состав и применение дибутилолово дидодецил меркаптида [18, 19]. И наконец, в июне 1951 г. Уинберг и Джонсон из

компания *Metal and Thermit* заявили о создании оловоорганических соединений меркаптокислот и их эфиров, одним из которых являлся дибутилолово-*S,S'*-бис-(изооктилмеркаптоацетат), который был призван стать одним из доминирующих стабилизаторов для жестких ПВХ на следующие 17 лет [20].

Два значительных открытия оставались латентными в период действия предшествующих патентов, но стали очень важными позже. Это были патенты Вейнберга описывающие использование оловоорганических сульфидов и патент Лейстнера по «обратному сложному эфиру», в соответствии с которыми меркаптоспирты легче, чем меркаптокислоты этерифицируются с образованием сложных меркаптоэфиров, которые связывают олово через серу:



Когда основные оловоорганические меркаптитидные продукты вышли из под действия патента в 1968 г., широкий набор улучшенных продуктов был предложен на замену стандартному жидкому дибутилолово-*S,S'*-бис-(изооктилмеркаптоацетату), содержащему 18% олова и 10% серы.

Некоторые подходы к улучшению раннего цвета очень просты, вплоть до просто-го добавления небольшого количества фенольных антиоксидантов или тиокислот. Другие методы включают добавление либо небольших количеств сульфидов дибутилолова для получения долгосрочной стабильности, либо введение производных сульфида монобутилолова или монобутилолова *трис*(изооктилмеркаптоацетата) для улучшения первоначального цвета.

Параллельно с выходом на рынок широкого ряда модифицированных продуктов произошло падение цен, когда истек срок действия патентов на основные оловоорганические меркаптитиды.

Спрос со стороны производителей оловоорганических стабилизаторов на дешевые стабилизаторы на основе олова для использования их на североамериканском рынке жестких трубопроводов и профилей был удовлетворен успешным развитием дешевых технологий на основе метилолова, введенных в 1970 г. компанией *Cincinnati Milacron Chemicals* и продолженным компанией *Argus Chemical* в 1972 г. Сложные эфиры метилолова меркаптоацетата в 1975 г. получили одобрение для использования их в косвенных контактах с пищей, и присоединились к октилолово меркаптоацетатам, которые получили одобрение в 1961 г.

Продолжающееся ценовое давление спровоцировало развитие более радикальных подходов к снижению содержания олова в стабилизаторах. К ним относится разбавление стабилизаторов на основе олова активными комплексами бария или кальция, а также полное исключение олова за счет использования *трис-S, S', S''*-(изооктилмеркаптоацетата) сурьмы [21–23].

Ни один из этих подходов не получил широкого распространения. Бариевые оловосодержащие соединения обеспечивали долгосрочную термостабильность, но и являлись недостатком для начального цвета непосредственно самого олова. Меркаптоацетаты сурьмы обеспечивали необходимую термостабильность, но не давали необходимой светостойкости и могли вызвать взаимное окрашивание при использовании в контакте с конкретными типами оловоорганических стабилизаторов.

В начале 1980-х гг. были разработаны недорогие смазывающие смешанные моно и обратные сложные меркаптоэфиры диметилолова, связанные через серный мостик, которые оказались непревзойденными для использования в ПВХ трубопроводах и профилях и защитили вышеупомянутые рынки от всех конкурентоспособных продуктов, не содержащих олова.

Оловоорганические соединения, которые нашли наиболее широкое применение в качестве термостабилизаторов ПВХ, являются моно- и/или диалкилоловом общей формулы R_2SnX_2 и R_2SnX_2 , где R – метил, *n*-бутил или *n*-октил и лиганд X, могут быть сложными меркаптоэфирами, карбоксилатами или сульфидами (схема 4.4).

Определенные соединения моноалкилолова менее токсичны, чем диалкилолова и в общем случае токсичность снижается по мере роста длины цепи алкильных групп. Триалкилово R_3SnX обычно более токсично, чем моно- и диалкилово, поэтому при синтезе оловоорганических стабилизаторов уделяют особое внимание тому, чтобы содержание триалкилолова оставалось минимальным. Значения токсичностей выбранных оловоорганических хлоридов представлены в табл. 4.3 [24]

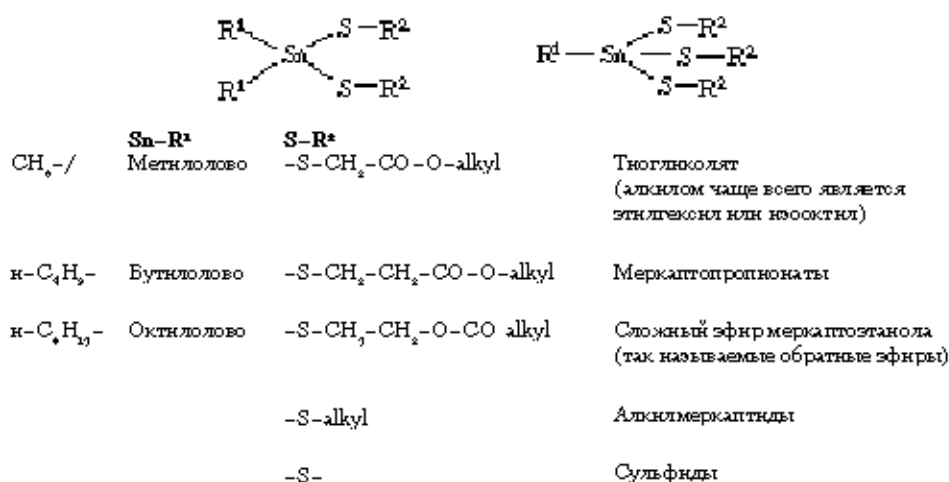


Схема 4.4

Таблица 4.3. Токсичность оловоорганических хлоридов

Соединение	Значение LD50
Монометилолово трихлорид	575–1870
Диметилолово дихлорид	74–287
Триметилолово хлорид	9–20
Моно- <i>n</i> -бутилово трихлорид	2200–2800
Ди- <i>n</i> -бутилово дихлорид	112–219
Три- <i>n</i> -бутилово хлорид	122–849
Моно- <i>n</i> -октилово трихлорид	2400–3800
Ди- <i>n</i> -октилово дихлорид	4000–7000
Три- <i>n</i> -октилово хлорид	4000–29 000

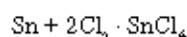
входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146 лишние ее общи на срок до 6 лет)

этого можно проверить в системе ЭБС ЮНЕСКО № 201102008 по адресу www.e-library.ru

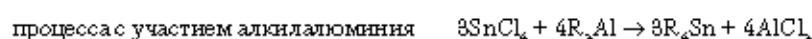
Нельзя считать данную книгу в открытом доступе, если она не имеет открытого доступа. Электронная книга является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия».

4.7.2. Производство оловоорганического стабилизатора

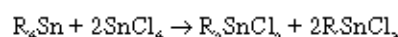
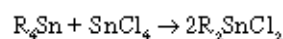
Производство оловоорганического стабилизатора начинается с реакции олова с хлором с образованием хлорида олова:



Следующая стадия включает прямое алкилирование либо олова, либо хлорида олова. Соединения тетраалкилолова могут быть получены из хлорида олова реакцией с алкилхлоридом в ходе процессов Гриньяра, Вюртца или процесса с участием алкилалюминия [25]:

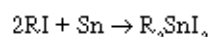


После алкилирования тетраалкилолово диспропорционируется по реакции с различным соотношением хлорида олова в целях получения желаемого хлорида алкилолова:

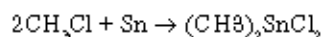


Соотношение моноалкила к диалкилу в конечном продукте является функцией стехиометрии, температуры и условий реакции. Эти параметры критичны для предотвращения образования токсичных производных триалкилолова.

В 1953 г. компания *Kyodo Yakuhin* разработала метод прямого йодирования для производства дибутилолова диiodида из олова:

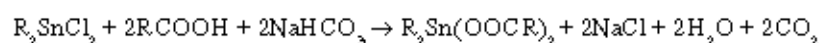
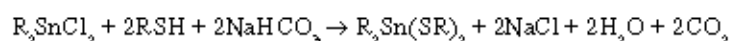


В 1970 г. компания *Cincinnati Milacron Chemicals* была первой, кому удалось завершить процесс прямого каталитического алкилирования олова метилхлоридом с образованием смешанных моно- и диметилолово хлоридов, не содержащих триметилолово хлорида. Данный процесс сделал алкилированное олово существенно более дешевым:



Это значительное достижение позволило получить в 1975 г. одобрение Управления по контролю за продуктами и лекарствами США на использование стабилизаторов на основе метилолово там, где возможен косвенный контакт с пищей.

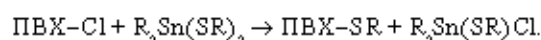
Хлориды алкилолова превращаются в конечные стабилизаторы в ходе реакции хлоридов с карбоновыми кислотами, меркаптанами или сложными меркаптоэфирами в присутствии стехиометрических количеств основания:



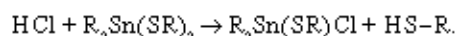
Концентрация олова в рецептированных оловоорганических стабилизаторах может быть увеличена за счет добавления сульфидов моноалкилолова (R_2SnS_{15})₃ или сульфидов диалкилолова R_2SnS в целях получения высокоэффективных оловосодержащих продуктов. Эти материалы могут быть получены отдельно из оловоорганических хлоридов или сформированы *in situ* с образованием продуктов на основе олова с серным мостиком. Они могут быть получены при концентрации олова в диапазоне 20–30%.

4.7.3. Механизм стабилизации оловоорганическими соединениями

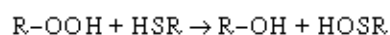
Оловоорганические стабилизаторы, такие как дибутилолово бис(изооктилмеркаптоацетат) способны стабилизировать ПВХ по нескольким механизмам. Они могут замещать лабильные хлориды:



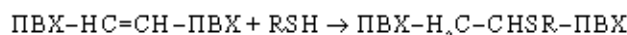
Они способны нейтрализовывать HCl и генерировать меркаптан:



Меркаптан далее может разрушать гидропероксиды:



или присоединяться к полиеновым последовательностям:



Оловоорганические стабилизаторы являются наиболее эффективными среди первичных термостабилизаторов. Они способны стабилизировать жесткий ПВХ при содержании 0,5%.

Столь высокий уровень эффективности является прямым результатом совместимости с полимером ПВХ.

Дибутилолово бис(изооктилмеркаптоацетат) является маловязкой жидкостью, которая быстро абсорбируется зернами и агломератами первичных частиц ПВХ. При нагреве полимера стабилизатор быстро мигрирует из пространства щелей в аморфные области первичных частиц с легкостью первичного пластификатора. Начиная с этого момента он выполняет двойную функцию, одновременно замещая лабильный хлор и нейтрализуя HCl. В ходе нейтрализации HCl он генерирует меркаптан, который способен разрушать гидропероксиды и присоединяться к полиеновым последовательностям, тем самым предотвращая ускорение дегидрогалогенирования и предупреждению образования хромофоров.

Отличительное превосходство оловоорганических меркаптидов при сравнении с оловоорганическими карбоксилатами в первую очередь обусловлено антиокислительным действием серы и преимуществом меркаптид-лигандов по сравнению карбоксилатными лигандами как нуклеофилов. Данный факт вытекает из большей поляризованности электронной плотности связанной с наличием серы против кислорода в их структурах.

4.7.4. Коммерческое значение оловоорганических стабилизаторов

Наиболее коммерчески значимыми типами серосодержащих и не содержащих серу оловоорганических стабилизаторов являются следующие:

- серосодержащие:
 - моно- и дибутилолово изооктил меркаптоацетаты;
 - моно- и диметилолово изооктил меркаптоацетаты;
 - моно- и диоктилолово изооктил меркаптоацетаты;
 - сульфиды моно- и диметилолово 2-меркаптоэтил карбоксилатов;
 - сульфиды моно- и дибутилолово;
- не содержащие серу:
 - дибутилолово бисалкилмалеаты;
 - малеаты дибутилолово лауратов;
 - дилаураты дибутилолово.

Жидкие оловоорганические стабилизаторы меньшей значимости включают производные додецилолово, производные сложноефирного алкилолово, карбоксилаты алкилолово, лаурилмеркаптитды алкилолово и алкилмеркаптопропионаты алкилолово. Твердые оловоорганические стабилизаторы, представляющие некоторый интерес, — это полимерный дибутилолово малеат и дибутилолово 3-меркаптопропионат.

Бутилолово изооктил меркаптоацетаты были первыми и остаются образцами длительного действия для жесткого ПВХ, применяемого для трубопроводов и профилей общего назначения в Северной Америке.

Метилолово изооктил меркаптоацетаты в силу высокого содержания олова, низких производственных затрат и разрешения Управления по контролю за продуктами и лекарствами (США) на их использование в продуктах, контактирующих с пищей, быстро вытеснили своего бутилолово аналога в Северной Америке. За пределами Северной Америки, и особенно в Европе, их признание шло медленнее по причине летучести, особенно при каландровании с использованием жесткого ПВХ.

Октилолово изооктил меркаптоацетаты выбраны для каландрования жесткого ПВХ благодаря их низкой летучести. Они получили разрешение Управления по контролю за продуктами и лекарствами (США) и обладают несколько большей смазывающей способностью, чем их метиловые или бутиловые аналоги.

Сульфиды метилолово 2-меркаптоэтил карбоксилата в выбраны в качестве стабилизаторов для производства экономически эффективных трубопроводов и профилей. При помощи этерификации меркаптоэтанола либо олеиновой кислотой, либо жирными кислотами могут быть получены производные со смазывающей способностью. Дополнительно часто получают производные, содержащие сложные структуры с серным мостиком типа Sn-S-Sn, которые существенно улучшают их эффективность и позволяют разбавлять их до содержания олова 4–8%, сохраняя при этом свою эффективность. Растворителями обычно являются минеральные масла или 2-меркаптоэтилталлат.

Сульфиды моно- и дибутилолово используются в качестве усилителей, призванных увеличить содержание олова и эффективность оловоорганических стабилизаторов.

торов. Их добавление к стандартному оловоорганическому изооктил меркаптоацетату может увеличить содержание олова с 15–20 до 22–24%.

Перечисленные стабилизаторы на основе олова, не содержащие серу, занимают меньше 10% рынка оловоорганических стабилизаторов. При таких направлениях использования эластичного ПВХ, как напольные покрытия и пластизолы, их использование придает отличный цвет, прозрачность, долгосрочную умеренную стабильность к температуре и стабильность к действию света. В жестком ПВХ, где светостойкость обратно пропорциональна содержанию серы в оловоорганическом стабилизаторе, не содержащие серу стабилизаторы на основе олова используются для частичного замещения серосодержащих стабилизаторов на основе олова, тем самым улучшая светостойкость и запах продукта.

4.7.5. Синергетические добавки для оловоорганических стабилизаторов

Действие оловоорганических стабилизаторов в общем может быть улучшено за счет включения или использования синергетических добавок.

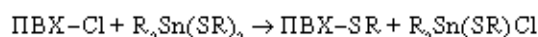
Оловоорганические карбоксилаты в общем случае вытесняют от включения 2–5% фенольного антиоксиданта в их состав. Обычно с этой целью используют ВНТ.

Оловоорганические меркаптитидные стабилизаторы обычно комбинируются с небольшими количествами тиооксидот или свободными меркаптанами в целях улучшения их начального цвета в ПВХ. 3-Меркаптопропионовая кислота является примером и используется для этой цели при содержании 1–3%.

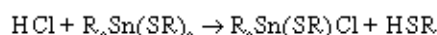
Синергетический эффект от использования комбинаций меркаптитидов моноалкилолова и диалкилолова представлен на рис. 4.2. Этот синергетический эффект связывают со следующими фактами:

- 1) соединения моноалкилолова более эффективны, чем диалкилово благодаря стерическому эффекту;
- 2) трихлориды моноалкилолова являются более сильными кислотами Льюиса, чем дихлориды диалкилолова;
- 3) моно- и диалкилово подвергаются перераспределению хлоридных и меркаптитидных лигандов [26].

Наиболее значительный синергизм, действующий в экструдированных соединениях из жесткого ПВХ, — это синергетический эффект между оловоорганическими меркаптитидными стабилизаторами и стеаратом кальция. Первичная стабилизирующая функция алкилолова меркаптитида заключается в замещении лабильных хлоридов при помощи ПВХ:



Тем не менее стабилизатор меркаптитид алкилолова может также быть израсходован в реакции с HCl:



Если по рецептуре присутствует стеарат кальция, он проявляет защитное действие по отношению к меркаптитиду оловоорганического соединения от действия

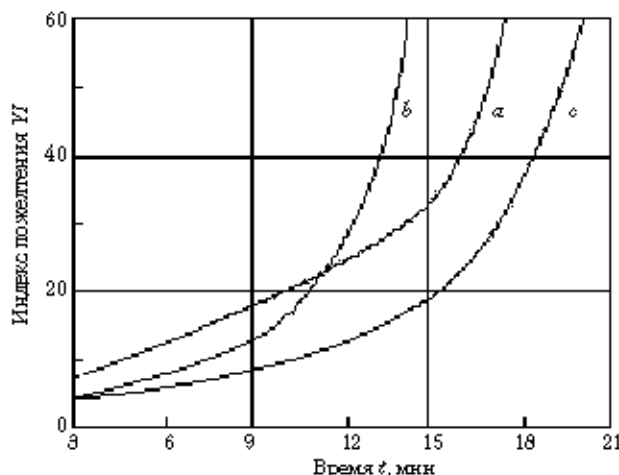
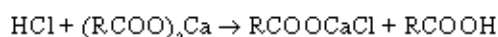


Рис. 4.2. Синергизм моно- и диалкилово-изооктилтиогликолятов, проиллюстрированный индексом пожелтения (YI) в зависимости от времени измельчения (t) в тесте на динамическую термостойкость в двухшариковой мельнице при 200 °С; а – диоктилово-бис(изооктилтиогликолят); б – монооктилово-трис(изооктилтиогликолят), с – 80% диоктилово-бис(изооктилтиогликолят), 20% монооктилово-трис(изооктилтиогликолят)

HCl, таким образом предотвращая реакцию HCl с оловоорганическим соединением и позволяя оловоорганическому соединению расходоваться на первой стадии на первой стадии стабилизации:



4.7.6. Смазывающая способность оловоорганических стабилизаторов

Смазывающая способность, характерная для оловоорганических соединений, является функцией их структуры. Большинство оловоорганических соединений работают скорее как классические пластификаторы, нежели классические смазки.

По мере того как алкильные группы оловоорганического соединения увеличиваются по длине, от метильной до *n*-бутильной или *n*-октильной, смазывающая способность увеличивается лишь незначительно.

Смазывающая способность сложных меркаптоэфиров алкилолова может быть увеличена при помощи этерификации меркаптоуксусной кислоты или меркаптоэтанола длинными, линейными жирными кислотами или жирными спиртами, а не типичными изооктанолом или 2-этилгексановой кислотой, которые обычно используются при получении большинства производных. Данный процесс был проведен при производстве 2-меркаптоэтил таллата для использования и в качестве лиганда, и в качестве смазывающего разбавителя сульфидов обратного сложного монометилового эфира на рынке США трубопроводов и обшивочных материалов.

В области соединений на основе олова, не содержащих серу, смазывающая способность стабилизаторов может быть модифицирована за счет смешения не смазывающих оловоорганических малеатов со смазывающими оловоорганическими дилауратами. Добавочные смазки, которые используются в сочетании с данными оловоорганическими соединениями, обычно добавляются отдельно. В общем случае они состоят из двух или трех различных смазок. Они выбираются с тем, чтобы добиться соответствующего диапазона полярности и молекулярных масс. Для конкретных применений, при которых оловоорганические соединения применяются в концентрациях от 1,5 до 2,5 phr комбинации полярных/неполярных смазок, таких как моностеарат глицерина и стеарил стеарата или стеарилового спирта и этиленгликоль дистеарата являются обычными. Такие комбинации смазок обычно используются при концентрации 2–3 phr.

Для непрозрачных жестких продуктов, таких как трубопроводы или жесткие профили, в которых оловоорганические меркаптиды используются при содержании 0,5–1,5 phr, обычно используются три отдельных смазки: стеарат кальция с содержанием 0,5–1,5 phr, парафиновые воски при содержании 1,0–1,3 phr и окисленный полиэтилен при содержании 0,10–0,20 phr. Более высокое содержание стеарата кальция обычно применяют, если используются высокие концентрации пигмента диоксида титана или наполнителя карбоната кальция.

4.7.7. Преимущества и недостатки оловоорганического стабилизатора

Достоинствами оловоорганических меркаптидов являются их высокая эффективность и прозрачность. Недостатки, которые ограничивают их применение, связаны с наличием серы — это запах, слабая светостойкость и серное окрашивание. Недостаток светостойкости может быть устранен за счет использования УФ-поглочителей и TiO_2 пигментов. Проблемы запаха и окрашивания препятствуют использованию стабилизаторов на основе оловоорганических меркаптидов в большинстве случаев использования эластичного ПВХ.

Сильными сторонами оловоорганических карбоксилатов являются их светостойкость, долгосрочная низкотемпературная стабильность и прозрачность. Недостатком оловоорганических карбоксилатов являются их относительно высокая стоимость по сравнению со смешанными металлическими стабилизаторами. Оловоорганические карбоксилаты находят наиболее широкое применение в напольных покрытиях, пластиволях и погодостойких прозрачных покрытиях.

4.7.8. Уровни использования оловоорганического стабилизатора/смазки

Типичные начальные уровни использования оловоорганического стабилизатора/смазочной системы по областям применения пребилизатора/смазки в зависимости представлены в табл. 4.4. Данные приведены лишь в качестве иллюстрации. Особые рекомендации могут быть даны поставщиками сырьевых добавок.

Таблица 4.4. Типичные уровни применения оловоорганического стабилизатора в ряде областей использования

Добавка	Уровень использования, phg				
	Трубопроводы	Фитинги	Профиль	Бутылки	Каландрованное полотно
Оловоорганический стабилизатор	0,5	1,2	1,5	2,0	2,0
Стеарат кальция	–	1,0	0,5	2,5	2,7
Эфирные воски	1,1	–	0,5	–	–
Парафиновые воски	0,1	–	–	–	0,8
Окисленный ПЭ-воск					
<i>Всего</i>	2,2	3,0	4,0	4,5	5,0

4.8. Смешанные металлические стабилизаторы

В основе стабилизирующего действия смешанных металлических термостабилизаторов лежит взаимодействие как минимум двух различных типов металлических солей с ПВХ и друг с другом. Типы смешанных металлических стабилизаторов обычно называют по конкретной первичной соли металла или по содержащемуся в ней мылу, например, стабилизаторы типа барий кадмий, типа барий кадмий цинк, типа барий цинк и типа кальций цинк. Имеются твердые, жидкие и пастообразные формы стабилизаторов.

Смешанные металлические стабилизаторы являются предпочтительными при использовании для эластичного ПВХ во всем мире. Предполагается, что они смогут заменить значительные количества стабилизаторов на основе свинца в Европе в течение будущего десятилетия для применения его в эластичном и жестком ПВХ.

Композиции смешанных металлических стабилизаторов значительно более совместимы с синергетическими добавками, чем свинцовые или оловоорганические стабилизаторы. Композиции смешанных металлических стабилизаторов обычно содержат более 50% масс. синергетическими добавками, в частности фосфитов сложных эфиров, сложных эпоксиэфиров, высокомолекулярных спиртов, гидроталькинтов и цеолитов. Они работают в первую очередь как поглотители HCl и кислотных хлоридов металлов.

Смешанные металлические стабилизаторы требуют использования меньшего количества смазки благодаря присутствию мыл в их составе.

4.8.1. История стабилизаторов на основе смешанных металлов

Необходимость нейтрализации HCl в ходе нагрева ПВХ была выявлена очень давно по мере развития различных направлений использования полимера. Вальдо Смон, изобретатель эластичного ПВХ, однажды заявил о том, что он установил, что силикат натрия — первый материал, являющийся эффективным стабилизатором. В то время он работал над связующими материалами и адгезивами ПВХ и не нуждался в смазках.

Для этого при попытках переработать ПВХ в мельнице был необходим поглотитель HCl. Ринд и Грофф из компании *Union Carbide* стали известны благодаря открытию металлосодержащих мыл в качестве стабилизаторов ПВХ, по которым в 1937 г. была подана заявка на патент, в частности на лаурат кадмия как наиболее эффективный [27].

Дальнейшее исследование одиночных металлосодержащих мыл в качестве стабилизаторов и смазок ПВХ выявило, что все металлосодержащие мыла функционируют как смазки. Однако было отмечено, что мыла щелочноземельных металлов из группы IIА периодической таблицы элементов, а именно магния, кальция, стронция и бария дают долгосрочную стабильность, но придают ПВХ склонность к раннему желто-оранжевому окрашиванию. Напротив, металлосодержащие мыла цинка и кадмия из группы IIВ периодической таблицы элементов не придают склонности к раннему окрашиванию измельченного ПВХ, но неожиданно распадаются и после нескольких минут измельчения катастрофично приводят к образованию сшитой массы черного цвета.

В истории не сохранилось имени ученого, который предложил смешивать металлы обнаружив, что смесь мыл металлов группы IIА и мыл металлов группы IIВ придает наилучшие свойства. Однако в конце 1930-х гг. лаураты бария кадмия были признаны как наилучшие твердые смешанные металлические стабилизаторы общего назначения, а стеараты кальция цинка являются наилучшим выбором там, где необходим нетоксичный ПВХ для изготовления изделий, допущенных для контакта с пищевыми продуктами.

Вскоре после этого было установлено, что смешанные твердые соединения бария кадмия и кальция цинка значительно более эффективны, если использовать их в сочетании с фенольными антиоксидантами. В результате в твердые соединения бария кадмия добавляется 5 и 10 %масс. Бисфенола А и 5–10 %масс. ВНТ в нетоксичные комбинации кальций цинк.

В конце 1940-х гг. уровень использования твердых соединений смешанных металлов был ограничен их смазывающей способностью. При их использовании на уровне 1–2 phr наблюдается тенденция сверхсмазывания. В ответ на необходимость получить добавки с меньшей смазывающей способностью были опубликованы два патента компании *Du Pont*, описывающие использование эпоксидных соединений и фосфитов сложных эфиров в качестве вторичных термостабилизаторов ПВХ [28, 29]. В случае их использования совместно со смазывающими порошками смешанных металлов фосфит и эпоксидные соединения расширяют термическую стойкость без заметного влияния смазывающей способности на соединения ПВХ.

В конце 1940-х гг. использование жидких эпоксидных и фосфитных сложных эфиров стимулировало поиск жидких барий кадмий стабилизаторов. Ранние попытки компаний привели к стабилизации растворов рицинолеата бария и нафтената кадмия в уайт-спирите. Первичные предложения не были широко приняты из-за проблем с совместимостью, которые приводят к плакированию, помутнению и несовместимости при промышленном использовании.

Значительным достижением, которое навсегда изменило природу смешанных металлических стабилизаторов, было открытие, запатентованное Лейстнером из компании *Argus Chemical* в 1951 г. [30]. Он заявил об использовании алкилфенатов

бария в сочетании с карбоксилатами кадмия и/или цинка и органических фосфитов сложных эфиров. Результатом явилась жидкая композиция с существенно улучшенной совместимостью с ПВХ, которая значительно улучшает прозрачность и стойкость цвета композиций ПВХ по сравнению со стабилизаторами — порошками смешанных металлов. В течение следующих нескольких лет предпочтения рынка на смешанные металлические продукты сместились с 80% порошков, 20% жидкостей на 80% жидкостей и 20% порошков для применения в эластичном ПВХ.

С 1950-х до середины 1970-х гг. барий кадмий цинк жидкости, содержащие сложные фосфитные эфиры, распространялись за счет развития сотен направлений потребления специфичных запатентованных смесей стабилизаторов. Конкуренты боролись за достижение ценовых преимуществ предлагаемых ими стабилизаторов за счет подбора типов и соотношений компонентов бария, кадмия, цинка, фосфитов и синергетических добавок в их продуктах. В этот период технология стабилизации перешла из сферы научных интересов в промышленную практику.

В сфере производства твердых соединений смешанных металлов Лалли открыл преимущество добавочных высокомолекулярных спиртов, таких как сорбит и пентаэритритол, для измельчения смешанных металлов, которые улучшают их действие в качестве смазывающих усилителей в эластичном ПВХ, а также выступают стабилизаторами к действию погодных условий в материалах профилей из жесткого ПВХ для наружного использования [31].

В середине 1970-х гг. развивающаяся промышленность нуждалась в стабилизаторах на основе смешанных металлов, которые являются более предпочтительными с точки зрения защиты окружающей среды. Давление было увеличено, чтобы исключить использование кадмия и летучих органических растворителей. В середине 1980-х гг. были предложены адекватные альтернативные технологии, которые позволяли удалить кадмий сначала из порошков, а затем из жидких продуктов. Это было дополнено использованием барий цинк продуктов, которые в качестве синергетических добавок используют β -дикетоны, гидроталькит и цеолиты. Необходимость удалить летучие органические соединения была решена за счет исключения летучих растворителей и использования сложных фенольных эфиров, не содержащих фосфит.

В последние годы внимание было вновь сфокусировано на развитии твердых соединений смешанных металлов и неметаллических стабилизаторов для замены стабилизаторов на основе свинца. Значительный прогресс был достигнут в области стабилизаторов на основе органических соединений и предполагается, что именно они станут предметом дальнейших исследований.

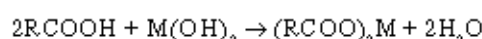
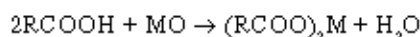
4.8.2. Производство соединений смешанных металлов

Смешанные металлические стабилизаторы являются сложными смесями солей металлов и мыл с соответствующими синергетическими добавками, которые обычно содержат от 3 до 8 индивидуальных компонентов.

Смешанные твердые смеси металлов обычно включают металлосодержащие мыла бария, кадмия, цинка, и кальция, производных жирных кислот, встречающихся в животных жирах и растительных маслах. Промышленные жирные кислоты по-

лучают из триглицеридов и состоят из линейной цепи карбоновых кислот с четным количеством атомов углерода, длина которой варьируется от 8 до 24 углеродов. Лауриновая кислота (C-12), получаемая из кокосового масла и стеариновая кислота (C-18), получаемая из соевого масла, являются наиболее важными жирными кислотами, используемыми в производстве металлосодержащих мыл, применяемых в твердых термостабилизаторах ПВХ.

Мыла получают непосредственной нейтрализацией кислот металлическими оксидами или гидроксидами:



Конденсированные мыла затем дробят, прунтуют и гранулируют.

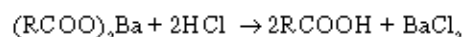
Грунтованные мыла смешивают с порошкообразными синергетическими добавками, затем их уплотняют и гранулируют для получения композитного стабилизатора на основе смешанных металлов в необходимой физической форме. В качестве альтернативы композитный продукт может быть смешан при расплавлении и также представлен в виде гранул, если позволяет его вязкость. Добавление парафиновых смазок с низкими температурами плавления обычно позволяют проводить смешение через процедуру плавления.

Жидкие соединения смешанных металлов обычно готовят из растворимых в растворителях и пластификаторах карбоновых кислот или алкилированных фенолов, таких как 2-этилгексановая кислота, неодекановая кислота, бензойная кислота, олеиновая кислота, кислота таллового масла или нонилфенол. Они взаимодействуют с оксидами или гидроксидами, такими как: гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; оксид кадмия CdO ; оксид цинка ZnO ; гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии соответствующего разбавителя в целях получения концентратов отдельных металлов, которые затем смешиваются вместе с добавлением синергетических добавок. В качестве альтернативы и в зависимости от композиций соединения смешанных металлов могут быть получены в одну стадию нейтрализации смешанных кислот несколькими оксидами или гидроксидами, а затем смешаны с растворимыми синергетическими добавками.

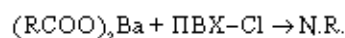
В качестве иллюстрации в табл. 4.5 и 4.6 представлены типичные составы, выбранные из сотен наиболее популярных рецептов.

4.8.3. Механизм стабилизации смешанными металлами

Мыла щелочноземельных металлов группы IIА, таких как барий и кальций, обладают ионным характером и считается, что они функционируют как стабилизаторы ПВХ в первую очередь за счет нейтрализации HCl:



Они незамещают лабильные хлориды:



4.8. Смешанные металлические стабилизаторы

149

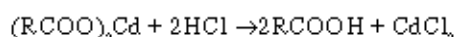
Таблица 4.5. Типичные твердые соединения смешанных металлов

Барий кадмий (вспомогательный смазывающий агент)		Барий цинк (высокоэффективный)	
Стеарат бария	60	Стеарат бария	35
Стеарат кадмия	30	Стеарат цинка	25
Ирганокс 1076	10	Гидроталькит	33
	100	Стеароилбензоил метан	3
Барий кадмий (устойчивый к УФ)		Ирганокс 1010	4
Лаурат кадмия	50		100
Лаурат бария	25	Кальций цинк (покрытие полов)	
Пентаэритритол	20	Стеарат кальция	10
Бисфенол А	5	Стеарат цинка	20
	100	Цеолит	65
		Ирганокс 1076	5
			100

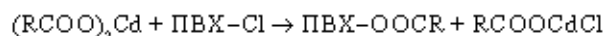
Таблица 4.6. Типичные жидкие соединения смешанных металлов

Барий кадмий цинк (общего назначения)		Кальций цинк (пластизоль)	
Нонилафенат бария	25	Неодеканоат кальция	10
2-этилгексоат кадмия	15	Неодеканоат цинка	10
2-этилгексоат цинка	2	Тридецил фосфит	30
Дидецил дилаурат фосфит	33	Жирная кислота талового масла	7
Уайт-спирит	25	Ирганокс 1076	3
	100	Октилэпоксиацетат	40
Барий цинк (высокоэффективный)			100
Нонилафенат карбонат бария	25		
1-этилгексоат цинка	10		
Тридецил фосфит	25		
Дидецил фосфит	5		
Тетрадецил Бисфенол А дифосфит	25		
Дибензониметан	2		
Ирганокс 1076	3		
Жирная кислота талового масла	5		
	100		

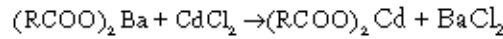
Мыла тяжелых металлов группы ПБ, такие как кадмий и цинк, способны нейтрализовать HCl:



Наиболее важным является то, что они способны работать как первичные стабилизаторы по нуклеофильному механизму замещения лабильных хлоридов:



Хлорид бария не влияет на ПВХ, в то время как хлориды кадмия и цинка являются сильными кислотами Льюиса и при образовании в ПВХ заметно ускоряют дегидрохлорирование, как было показано выше. В 1959 и 1960 г. Фрай и Хорст в результате исследований ИК- и радиоактивных меток показали, что синергизм, наблюдаемый между карбоксилатами бария и кадмия, являлся результатом реакции карбоксилата бария с хлоридом кадмия с регенерацией карбоксилата кадмия и хлорида бария, что препятствует накоплению продеградационного хлорида кадмия [32, 33]:



Хотя этот момент не был детально изучен Фраем и Хорстом, наиболее вероятно, что данному механизму способствует мицеллярная структура металлодержащих мыл, которая вытекает из схожести ионных пар смешанных металлов в ламинарных мицеллах $[(\text{RCOO})_2\text{Ba}-\text{Cd}(\text{OOR})_2]_n$ как предполагает Гроссман [34].

На рис. 3.4 представлен синергетический эффект стеарата бария и стеарата цинка. Максимальный синергетический эффект обычно достигается при молярном соотношении двух индивидуальных мыл 1 / 1.

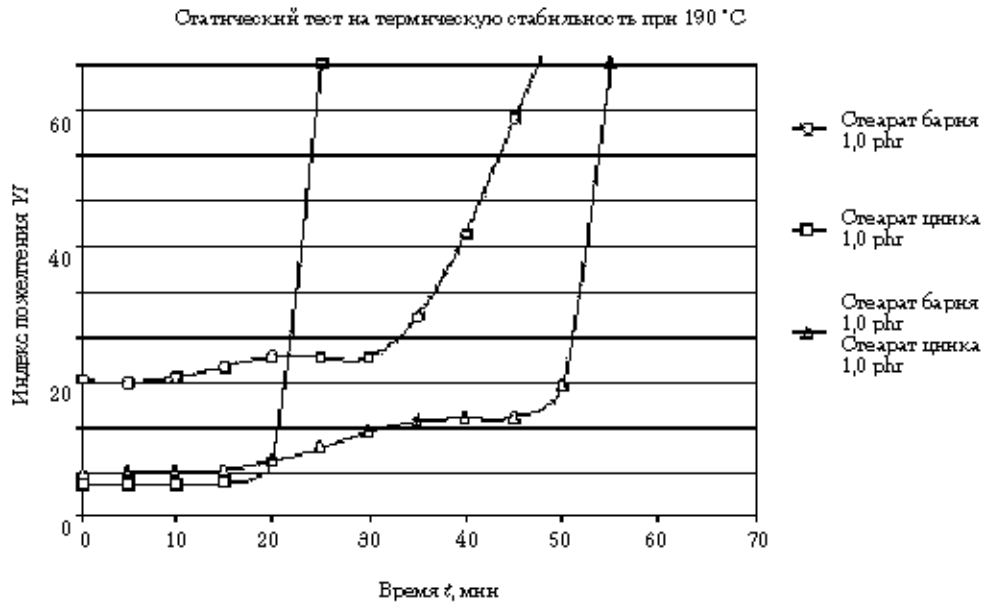


Рис. 3.4. Синергизм между карбоксилатами бария и цинка, оцененный по эффекту обесцвечивания (индекс пожелтения YI) в зависимости от времени (t) в тесте на термическую стабильность при 190 °С; состав: S-ПВХ (KV 70) — 100 частей; ЕС БО — 2 части; диоктил фталат — 48 частей; стеарат бария и/или цинка — 1 часть

4.8.4. Синергетические добавки стабилизаторов на основе смешанных металлов

Коммерческий успех стабилизаторов на основе смешанных металлов зависит от возможности их использования совместно со значительными количествами ряда ключевых синергистов. Эти материалы усиливают действие мыл на основе смешанных металлов через различные механизмы. В табл. 4.7 приведен список наиболее важных синергетических добавок и их принципиальные механизмы действия. Структуры органических добавок представлены на схеме 4.5 (эпоксисоединения), схеме 4.6 (фосфиты), схеме 4.7 (фенольные антиоксиданты), схеме 4.8 (высокомолекулярные спирты) и схеме 4.9 (дикетоны).

Таблица 4.7. Механизмы действия синергетических добавок

Синергетическая добавка	Первичный механизм действия
Сложные эпоксиэфиры	Абсорбция HCl
Фосфиты сложных эфиров	Многофункциональны
Блокированные фенолы	Антиоксидант
Высокомолекулярные спирты	Комплексообразование Кислоты Льюиса
Гидроталькиты	Абсорбция HCl
Цеолиты	Абсорбция HCl
1,3-Дикетоны	Замещение лабильных хлоридов

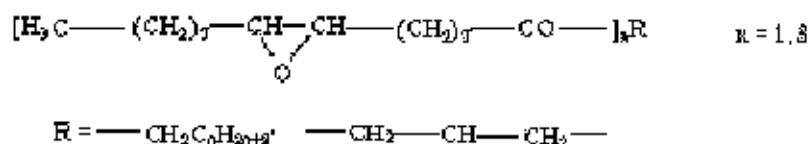


Схема 4.5. Эпоксисоединения

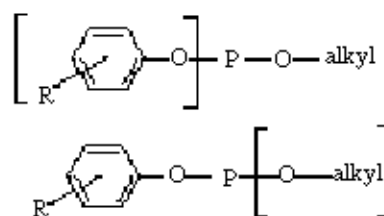


Схема 4.6. Фосфиты

влечет за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную (УК РФ Ст. 146 лишние свободы на срок до 6 лет)

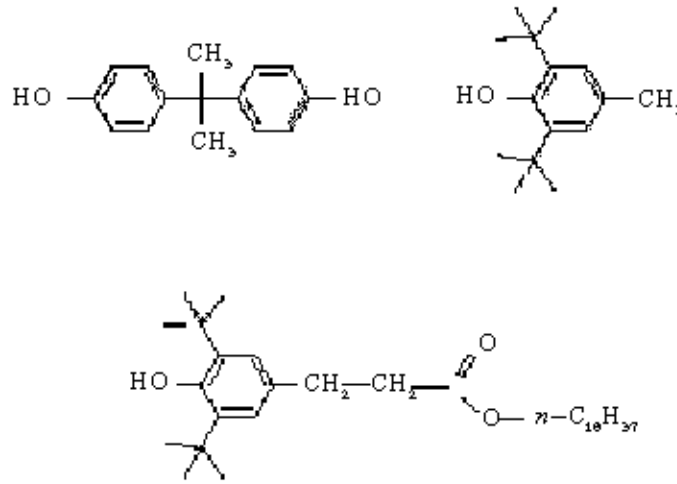


Схема 4.7. Фенольные антиоксиданты

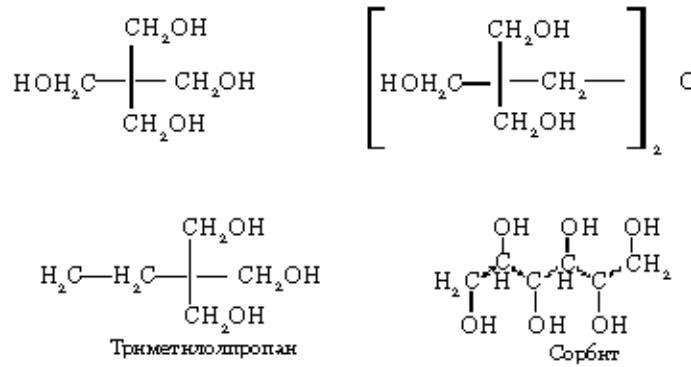


Схема 4.8. Высокомолекулярные спирты



Схема 4.9. Дикетоны

Нельзя копировать данную книгу или ее фрагменты, воспроизводить иллюстрации, вносить любые изменения в текст и форму без письменного разрешения издательства. Электронная книга доступна

4.8.4.1. Сложные эпоксиэфиры

Сложные эпоксиэфиры являются наиболее широко распространенными и важными синергетическими добавками смешанных металлов. Обычно они используются на уровне 1–5 phr со смешанными металлами. Эпоксидированное соевое масло является наиболее ценным и состоит из более чем 90% использованного эпоксида. Другие типы включают эпоксидированное льняное масло и сложные эпоксиэфиры октила. Эпоксисоединения в первую очередь функционируют как абсорбенты HCl (схема 4.10). Эпоксисоединения также могут выполнять функцию неметаллических первичных стабилизаторов в случае использования совместно со следовыми количествами соединения цинка (схема 4.11).

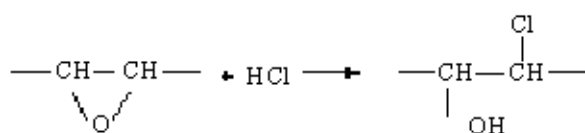


Схема 4.10

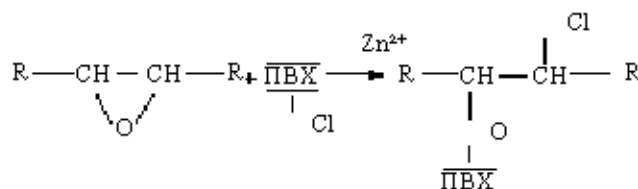


Схема 4.11

На рис. 4.4 показан синергетический эффект фосфита и эпоксисоединения на стабильность стеаратов кальция и цинка. На рис. 4.5 продемонстрировано преимущество 1,3-дикетонов в сочетании со стеаратом кальция цинка и эпоксидированного соевого масла.

4.8.4.2. Фосфитные сложные эфиры

Органические сложные фосфитные эфиры являются вторыми по значимости синергетическими добавками для смешанных металлов и органических вспомогательных стабилизаторов. Сложные фосфитные эфиры играют роль, важность которой постоянно растет с момента их введения в процесс в конце 1940-х гг. в целях дополнения действия порошком смешанных металлов. Проценты фосфита в жидкостях смешанных металлов неуклонно увеличивались с 20% в начале 1950-х гг. до более чем 50% в настоящее время во внедренных продуктах высокого качества. Используемые фосфиты изменились от традиционных трифенил и дифенил децил фосфитов до растущего использования таких материалов, как трилаурил фосфиты, тетрадецил бисфенол А дифосфит, и тетрадецил пентаэритритол дифосфиты.

На рис. 4.6 показан положительный эффект увеличения содержания фосфита на стабильность ПВХ. Список фосфитов, являющихся многофункциональными

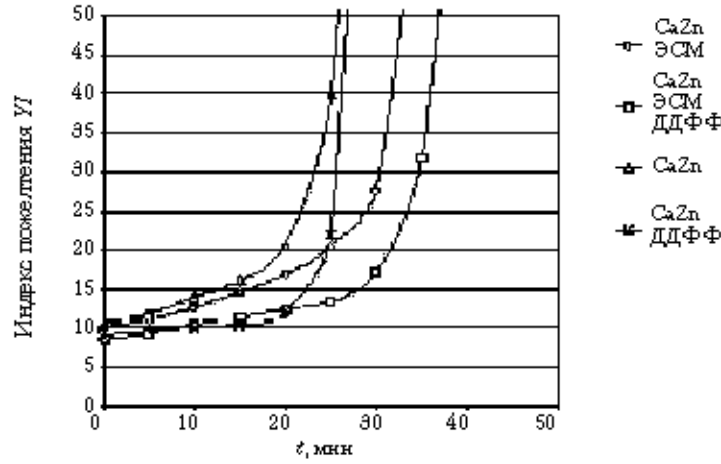


Рис. 4.4. Совместная эффективность эпоксицированного соевого масла и дидецилфенилфосфита ДДФФ, а также улучшение за счет комбинирования обоих стабилизаторов, оцененное по индексу пожелтения (YI) в зависимости от времени (t) при статическом испытании на термостабильность при 190 °C; рецептура S-ПВХ (значение К 70) — 100 частей; DOP — 50 частей; стеарат CaZn — 1,0 часть; использованные вспомогательные стабилизаторы: эпоксицированное соевое масло ЭСМ — 2 части; дидецилфенилфосфит ДДФФ — 0,5 части

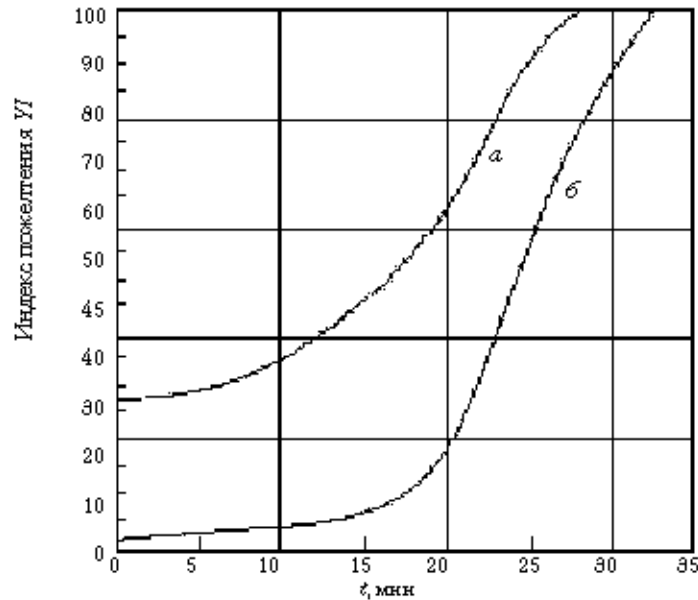


Рис. 4.5. Совместный стабилизационный эффект 1,3-дикетона, зависимость индекса пожелтения (YI) от времени (t) в статическом испытании термостабильности при 180 °C; а — без добавок; б — с добавлением 0,8 части стеарилабензоил метана; рецептура: S-ПВХ (значение К 64) — 100 частей; эпоксицированное соевое масло — 3,0 части; стеарат Ca — 0,35 части; стеарат Zn 0,15 части

вместе за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную (УЛГ РФ Ст. 146 лишние сведения на срок до 6 лет)

электронная библиотека по адресу www.kitbook.ru № 2011620088 по адресу info@kitbook.ru

Нельзя считать данную книгу в открытом доступе, так как она является интеллектуальной собственностью издателя и распространяется в электронной форме без письменного разрешения издателя.

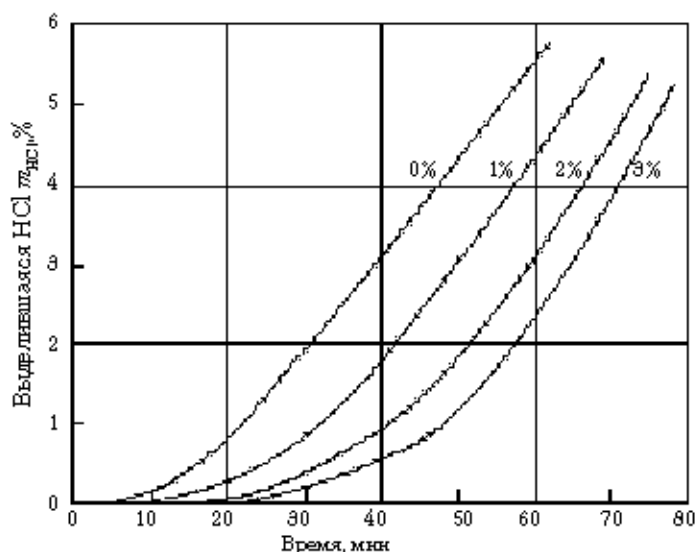


Рис. 4.6. Дегидрохлорирование ПВХ при 190 °С в присутствии различного содержания ДДФФ

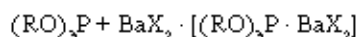
синергистами представлен в табл. 4.7. Никакие другие синергисты не могут быть противопоставлены многофункциональной роли фосфитов, заключающейся в усилении действия жидких смешанных металлов.

Фосфиты улучшают стабильность материала, действуя в качестве:

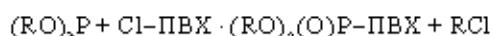
- разрушителей гидропероксида;
- абсорбентов HCl;
- заместителей лабильных хлоридов;
- аддуктов двойных связей;
- комплексообразователей хлоридов металлов;
- солюбилизаторов мицеллы металлосодержащих мыл.

Якупка, Харр и Стивенсон показали, что определенные фосфиты в присутствии эпокси соединений и небольшого количества цинковых солей и, что важно, при отсутствии компонентов традиционных стабилизаторов на основе щелочноземельных металлов, способны во многих случаях полностью заменить обычные стабилизаторы на основе смешанных металлов [35]. Системы на основе фосфитов, которые называют ФосБустерами, обеспечивают превосходный первоначальный цвет, лучшую прозрачность, свободу от загрязнения, лучшую пригодность для печатания и отсутствие выделения фенола и летучих органических веществ.

По мнению авторов, первичный механизм стабилизации, в соответствии с которым функционируют фосфиты, зависит от присутствия или отсутствия растворимых компонентов щелочноземельных металлов в системе стабилизатора. В присутствии растворимых бариевых или кальциевых солей фосфит предпочтительно выступает донором своей свободной электронной пары для соли бария или кальция, образуя растворимый комплекс:



В отсутствие растворимых солей щелочноземельных металлов фосфит работает как нуклеофильный агент или истинный стабилизатор, замещая лабильные хлориды ПВХ по реакции Арбузова:



Фосфиты обычно не используются в составе твердых стабилизаторов, так как большинство фосфитов являются нестабильными жидкостями, легко подвергающимися гидролизу и окислению. Недавняя коммерциализация устойчивых к гидролизу высокоплавких фосфитов, таких как бис-(2,4-дикумилфенил)пентаэритритол дифосфит, открыла возможности использования высокоэффективных фосфитов в смешанных системах стабилизатор-смазка для необходимого использования ПВХ в жестких профилях.

4.8.4.3. Второстепенные органические синергетические добавки

Фенольные антиоксиданты, полиолы и diketоны являются второстепенными органическими синергистами, которые используются в небольшом количестве по сравнению с эпокси соединениями и фосфитами, но являются важными для действия рецептурных стабилизаторов на основе смешанных металлов. Обычно они составляют от 1 до 20% композиции стабилизатора на основе смешанных металлов.

4.8.4.4. Неорганические поглотители кислоты

В составе стабилизаторов на основе смешанных металлов в качестве синергистов используют целый ряд поглотителей неорганических кислот. Эти материалы называют HCl и кислотные хлориды. По составу они варьируются от простых материалов, таких как оксид магния MgO и гидроксид кальция Ca(OH)₂, до более сложных материалов, таких как цеолиты Na₂O·Al₂O₃·2SiO₂·xH₂O, гидроталькиты Mg₈Al₂(OH)₁₆CO₃·4H₂O и гидрокалюмит [Ca₂Al(OH)₆]_x·zH₂O.

4.8.5. Преимущества и недостатки смешанных металлов

Очень сложно говорить о достоинствах смешанных металлов как о едином классе реагентов, так как рецептура большинства из них определяется потребителем для оптимизации желаемых свойств и смягчения недостатков в зависимости от области применения и целей потребителя. Гибкость и универсальность, пожалуй, — их самое главное преимущество.

Принципиальный недостаток смешанных металлов как класса связан с их достоинством: существует необходимость тесного сотрудничества между потребителем и поставщиком для обеспечения наилучшего эффекта. Преимуществом, которое приветствовалось бы потребителем, является меньшее количество типов соединений при расширении сферы их использования. В некоторой степени этот принцип был реализован для оловоорганических и свинцовых стабилизаторов, но очень медленно развивается в случае стабилизаторов на основе смешанных металлов. В результате потребители стабилизаторов на основе смешанных металлов вынуждены полагать-

ся на поставщиков этих соединений, как на обеспечивающих наиболее квалифицированную и своевременную техническую поддержку.

4.8.6. Уровень использования стабилизатора на основе смешанных металлов/смазки

Ниже представлены типичные начальные составы, включающие стабилизатор и смазку в зависимости от дальнейшего применения. Они приведены в качестве иллюстрации.

- Каландрование эластичного ПВХ (общего назначения):

жидкие смешанные металлы	2,5 phr
соевая эпоксидная смола	3,0 phr
стеариновая кислота	0,5 phr
- Каландрование эластичного ПВХ (высокий сдвиг):

жидкие смешанные металлы	2,5 phr
порошок смешанных металлов	0,5 phr
соевая эпоксидная смола	5,0 phr
- Экструзия эластичного ПВХ:

жидкие смешанные металлы	2,0 phr
соевая эпоксидная смола	3,0 phr
стеариновая кислота	0,5 phr
- Пластизоль:

жидкие смешанные металлы	3,0 phr
эпокситалят	3,0 phr
- Половая плитка:

порошок смешанных металлов	4,0 phr
парафиновые воски	0,2 phr
- Покрытия проводов и кабелей:

порошок смешанных металлов	4,0 phr
соевая эпоксидная смола	3,0 phr
- Трубопроводы:

порошок смешанных металлов	2,0 phr
парафиновые воски	0,8 phr
воск окисленного полиэтилена	0,2 phr
- Профиль из жесткого ПВХ:

порошок смешанных металлов	3,0 phr
соевая эпоксидная смола	2,0 phr
сложный фосфитный эфир	0,5 phr
воск сложного эфира	0,5 phr
парафиновые воски	0,5 phr

4.9. Смазки для ПВХ

Смазки ПВХ являются добавками, которые влияют на характер расплавления, переработки и подвижности соединений ПВХ. Первичные частицы — это обычно единицы первоначального потока расплавленного ПВХ. Беспрепятственный поток первичных частиц относительно друг друга и относительно металлического инструмента обуславливает простоту переработки ПВХ.

На рис. 4.8 представлены различные степени ориентации молекул смазки внутри и вокруг частиц ПВХ и инструментов, которые способствуют большей пластификации, снижению вязкости, теплоотдаче, снижению трения, расщеплению и скольжению.



Рис. 4.7. Морфологическая структура ПВХ. Дисперсный распад гранул ПВХ на первичные частицы обычно происходит при 160–170 °С. Гелеобразование (плавление первичных частиц) начинается при 160–170 °С (структура первичных частиц также представлена на рис. 9.1 и 9.4)

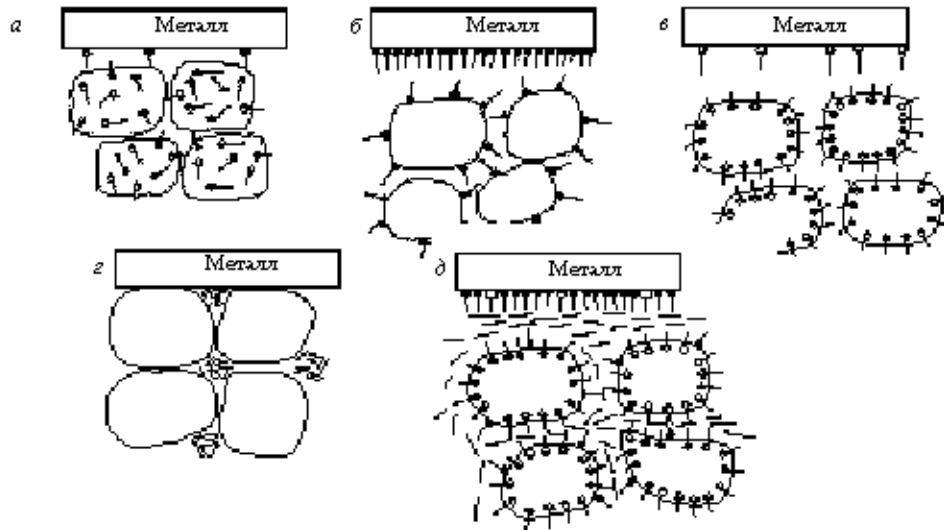


Рис. 4.8. Первичные частицы ПВХ: а — с пластифицирующей смазкой; б — с высокополярной смазкой, в — с умеренно полярной смазкой; г — с неполярной смазкой; д — с комбинацией смазок, обеспечивающей оптимальные разделение с металлом, скольжение частиц и снижение вязкости

вступает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную (УК РФ Ст. 146) и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146) на срок до 6 лет)

Не допускается копирование и распространение информации без письменного разрешения издателя. Электронная книга «Смазочные материалы для ПВХ» размещена в открытом доступе по адресу www.kitbook.ru

4.9.1. Внутренние и внешние смазки

Самая простая классификация смазок характеризует их или как внутренние, или как внешние, основываясь на относительной совместимости с первичными частицами ПВХ. Множество молекул смазок имеют полярную голову и не полярный хвост, как и в случае поверхностно-активных веществ. Воски с полярными головами, такие как жирные спирты, жирные кислоты, сложные эфиры жирных кислот, жирные амиды имеют умеренную совместимость в ПВХ и характеризуются как внутренние смазки. Неполярные воски, такие как парафиновые и полиэтиленовые воски, несовместимы с ПВХ; их относят к внешним смазкам. Низкие уровни внутренних смазок обычно не оказывают негативного влияния на прозрачность ПВХ и не понижают его температуру стеклования.

Небольшое содержание внутренних смазок обычно вызывает затуманенность и не оказывает отрицательного влияния на температуру стеклования. Фич и Бакалогу подробно изучили влияние смазок на температуру стеклования ПВХ при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии [36, 37]. Они сообщили, что в присутствии объемной фракции смазки, равной 0,08 (примерно 5 phr), температура стеклования ПВХ уменьшается на 0–5 °С в случае внешних смазок, на 6–10 °С — при использовании внутренне-наружных смазок и на 13–26 °С — при внутренних смазках и пластификаторах. Далее они использовали температуры стеклования для определения двух новых параметров, относящихся к свойствам смазки: концентрация насыщения (C_s) и константа эффективности (k_p). Концентрация насыщения определяет уровень, при котором действие смазки меняется от внутреннего до внешнего. Константа эффективности характеризует степень, до которой смазка вносит свой вклад в поток расплава полимера.

Полярные внутренние смазки внутри гомологического ряда обладают меньшим внутренним смазыванием и большим внешним смазывающим действием по мере роста длины углеводородной цепи. Это явление продемонстрировано на рис. 4.9 на примере сложных фталатных эфиров.

Механизм, по которому внутренние и внешние смазки влияют на профиль потока расплавленного ПВХ, представлен на рис. 4.10. С совместимой внутренней смазкой скорость потока при фиксированном давлении увеличивается от нуля у стенки до максимальной скорости в центре. Внешние смазки способствуют образованию

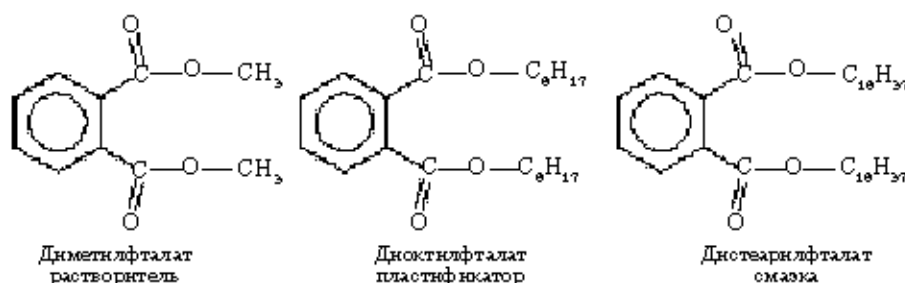


Рис. 4.9. Эффекты сложных эфиров гомологического ряда фталевой кислоты в ПВХ

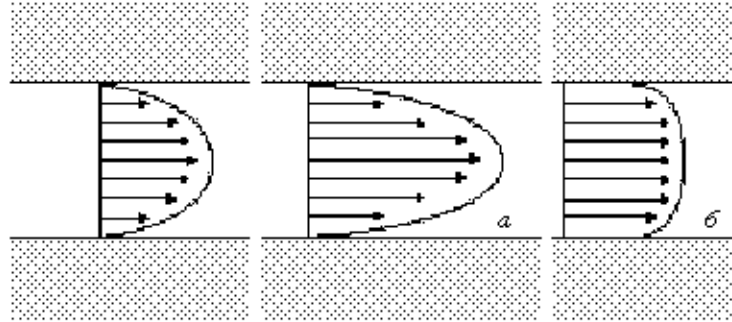


Рис. 4.10. Влияние внутренней (а) и внешней (б) смазки на скорость расплава

граничного слоя между расплавом и матрицей, который выполняет роль скользящей плоскости между расплавом и матрицей, что в результате приводит к поршневному режиму потока.

Концентрация, чаще чем структура, определяет, является ли действие смазки внешним или внутренним. Большинство внутренних смазывающих материалов становятся смазками более внешнего характера, как только уровень их использования в ПВХ увеличивается. На определение внешнего или внутреннего характера действия смазки также влияет температура переработки.

4.9.2. Трехразрядная классификация смазок

На рис. 4.11 представлены различные смазки в порядке, в котором уменьшается полярность: от жирных спиртов до парафиновых восков. Кто-то может предположить, что их смазывающая способность от внутренней к внешней будет меняться в том же порядке. Это предположение было бы справедливо, если бы не одно значительное явление — химическая активность жирных кислот и металлосодержащих мыл по отношению к металлическим поверхностям, поверхностям наполнителей и определенным основным стабилизаторам. Металлические поверхности, особенно нержавеющая сталь и хромированные поверхности, образуют оксиды металлов в качестве защитной поверхности. Оксиды металлов достаточно полярные и могут проявлять активность. Данная активность с конкретными поверхностями определяет жирные кислоты и металлосодержащие мыла в особую категорию смазок, которая может быть названа как «пленкообразующие». Соответственно, более точной классификацией смазок является их разделение на три класса: неполярные смазки, полярные смазки и пленкообразующие.

Неполярные смазки представляют собой линейные и разветвленные углеводороды, несовместимые с ПВХ и не имеющие полярной головы, которая бы ориентировала их в расплавах полимеров. Примерами являются минеральные масла, парафиновые воски и полиэтиленовые смолы. Их активность является функцией их несовместимости, температур плавления, вязкостей расплава и их летучести.

Полярными смазками являются углеводородные соединения, содержащие функциональные группы, такие как спиртовые, сложноэфирные и амидные группы. Эти

влетает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)


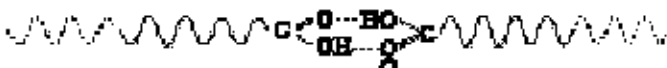
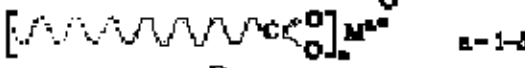
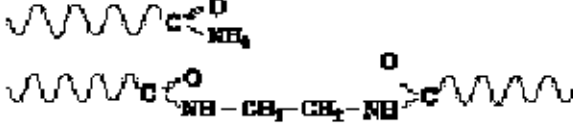

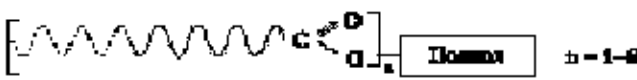
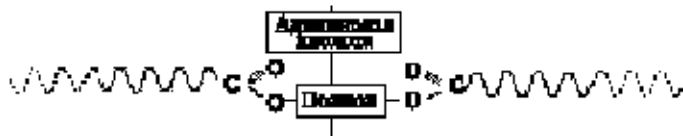






Химическая группа	Структурная формула
Спирты	
Кислоты	
Мыла	
Амиды	
Сложные эфиры	 
Комплексные сложные эфиры	
Полярные полиэтиленовые воски	
Полиолефиновые воски	
Парафиновые воски	
	 Углеводородный цепь от C ₁₂ до C ₂₀  Углеводородный цепь от C ₂₀ до C ₃₀  Аليفатический углеводородный цепь

Рис. 4.11. Типы химических соединений

материалы слабо совместимы с ПВХ и ориентируются в расплаве полимера за счет полярной головы, проявляющей притяжение к ПВХ. Примерами являются стеариловый спирт, глицерин моностеарат, стеарил стеарат, дистеарил фталат, пентаэритритол тетрастеарат и монтанный сложноэфирный воск Е. Их активность является

Неважно как вы будете использовать этот материал, вы можете быть привлечены к ответственности за нарушение законодательства о рекламе

функцией степени их совместимости с ПВХ, их температур плавления, их вязкостей в расплаве и летучести.

Пленкообразующие соединения являются полярными реакционными смазками двух типов: карбоновые кислоты и металлосодержащие карбоксилаты. Типичные карбоновые кислоты включают стеариновую кислоту, окисленный полиэтилен монтаннй кислотный воск. Типичные металлосодержащие карбоксилаты включают стеарат кальция, стеарат свинца, стеарат бария и стеарат цинка.

Пленкообразующие смазки взаимодействуют с поверхностью инструментов, с наполнителями и стабилизаторами с образованием полярных мицеллярных пленок, которые негативно влияют на поток ПВХ вдоль и вокруг поверхностей. Эта реакция пленкообразования и взаимодействия с металлическими поверхностями подавляет умеренное полярное притяжение ПВХ к металлической поверхности. Таким образом, ПВХ удаляется с металлических стенок и не приклеивается к ним. Избыточное использование пленкообразующих смазок способствуют внешнему лакированию инструментов.

Некоторые пленкообразователи являются промоторами плавления, остальные — нет. Данное явление вызвало много неразберихи по отношению к природе смазок ПВХ. Пленкообразователи являются промоторами плавления в том случае, если их вязкости плавления очень высоки при температуре переработки. Когда существует такое условие, пленкообразователи становятся веществами для повышения клейкости и способствуют генерации теплоты трения в результате увеличения сдвига, который происходит между наполнителем и частицами полимера, покрытыми клейкой пленкой пленкообразователя.

Двумя материалами, функционирующими как промоторы плавления, являются стеарат кальция и окисленный высокомолекулярный полиэтилен. Стеарат кальция является промотором плавления благодаря его стекловидной жидко-кристаллической структуре в диапазоне температур 110 и 190 °С. Окисленный высокомолекулярный полиэтилен является промотором плавления ввиду его неотъемлемой высокой вязкости расплава при температурах переработки соединений ПВХ.

4.9.3. Взаимодействие между смазками

В случае соединений эластичного ПВХ один тип смазок, а именно пленкообразующие смазки, является наиболее соответствующим во всех случаях их применения, потому что присутствие пластификатора на основе сложного эфира проявляет себя как смазка с полярной головой. Однако иногда смазка специального назначения с полярной головой, такая как глицерин моноолеат, более предпочтительна для придания специальных дополнительных свойств, как, например, сопротивление эластичной ПВХ-пленке.

В случае жесткого ПВХ, как основополагающего признака, ПВХ-смазки из одного класса не могут обеспечить той эффективности, которая может быть достигнута при использовании двух и более типов смазок. Часто для достижения оптимальных результатов необходимо использовать все три класса, а именно неполярные, полярные и пленкообразующие типы смазок. Появление экструзии высокого сдвига

включает за собой гражданские права согласно (ТК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (ТК РФ Ст. 146 лишние свободны на срок до 6 лет)

Необходимо учитывать, что данный материал не может быть использован в качестве основы для создания новых форм без предварительного разрешения владельца интеллектуальных прав. Электронная книга является

в 1960-х гг. выявило необходимость более глубокого понимания роли смазок. Нагревание вследствие сдвига и адгезия металла обусловили проблемы качества экструзии, связанные с дефектами поверхности, вызванными слипанием и нарушением расплава. Момент, когда соединение начинает течь (начинает течь в виде первичных частиц или в виде расплава) в цилиндре экструдера, является одним из важнейших параметров, определяющих качество процесса экструзии. Если соединение начинает течь слишком поздно из-за недостаточного перемешивания или недостаточного распада на единицы потока первичных частиц, экструдат слишком жесткий. Результатами слишком раннего начала течения соединения являются перегрев, пульсация расплава и сниженный выход.

Хартитц был первым, кто открыл синергетическую взаимосвязь между металло-содержащими мылами и неметаллическими восками [38]. С помощью серии уникальных исследований на реометре Брабендера с вращающим моментом было однозначно показано, что когда металлосодержащее мыло используется в сочетании с неметаллическим воском, времена течения значительно увеличиваются по сравнению с временами, которых можно достичь при использовании либо только металлосодержащего мыла, либо только неметаллического воска. Его открытия были основополагающими в развитии и понимании смазывания жестких продуктов экструзии ПВХ. Частично его результаты представлены в табл. 4.8.

Таблица 4.8. Времена течения двухкомпонентных смазывающих систем

Уровень содержания смазки, phr		Время течения, мин
1,0	Стеарат кальция	0,6
2,0	Стеарат кальция	0,6
1,0	Стеарат бария	1,2
2,0	Стеарат бария	1,3
1,0	Парафиновый воск	1,3
2,0	Парафиновый воск	1,5
1,0	Этилен бис-стеарамидный воск	0,5
2,0	Этилен бис-стеарамидный воск	1,0
1,0	Ca St; 1,0 Ba St	0,75
1,0	Парафин; 1,0 EBS wax	0,7
1,0	CaSt; 1,0 Парафин	> 15
1,0	BaSt; 1,0 Парафин	> 15
1,0	CaSt; 1,0 EBS Wax	> 15
1,0	BaSt; 1,0 EBS Wax	3,3

Тест-состав: полимер ПВХ – 100; акриловый технологический ад – 2; оловоорганический стабилизатор – 2; TiO₂ – 2.

Рабинович разъяснила механизм, действующий в результатах Хартитца. Лучше всего он виден в работах с комбинациями стеарата кальция и парафиновых восков [39].

После изучения влияния стеарата кальция и парафинового воска на помутнение, морфологию, плавление и характеристики экструзии, Рабинович сделала следующий вывод: «Когда в ПВХ добавляется только стеарат кальция, полярные концы его молекул приклеиваются не только к полярному ПВХ, но и к полярным металлическим поверхностям, позволяя неполярным хвостам осуществлять смазывание, отодвигая расплав ПВХ от металлических поверхностей благодаря вязкой жидкокристаллической структуре, обеспечивая ограниченное скольжение. Напротив, использование только парафинового воска не смачивает металлические поверхности и не перемещает более полярный ПВХ, тем самым не обеспечивая плоскости скольжения».

Когда стеарат кальция и парафиновый воск используют совместно, парафиновый воск смачивает органические хвосты ориентированного стеарата кальция, образуя плоскость скольжения между пленкой стеарата кальция и расплава полимера. Это явление способствует росту синергетического смазывающего эффекта стеарата кальция с парафиновым воском, что впервые было обнаружено Хартитцом, и сейчас обозначается как механизм Рабинович.

Если металлическая поверхность и неорганические пигменты, являющиеся оксидами металлов, сильно полярны, наилучшими смазками будут те, у кого наиболее полярные головы. Сильно полярные химические структуры оксидов металлов будут притягивать сильно полярные химические структуры смазок. Такими смазками являются металлосодержащие мыла и органические кислоты. Для сравнения, ПВХ следует рассматривать как умеренно полярное соединение, не допускающее перемещения сильно привязанных к поверхности металлического оксида смазок, следовательно обеспечивающие хорошее скольжение по металлу. Смазки с умеренно полярными головами будут преимущественно присоединены к умеренно полярному ПВХ. Смазки с умеренно полярными головами содержат сложные эфиры, спирты, амиды, или, в некоторой степени, кислоты. Они оптимальны для скольжения первичных частиц ПВХ по сравнению с другими первичными частицами. Кроме того, смазки будут способствовать умеренной растворимости в ПВХ для достижения таких свойств, как прозрачность. неполярные смазки, такие как полиэтилен, парафин, и минеральное масло, вообще не притягиваются к сильно полярным оксидам металлов или умеренно полярному ПВХ. Они притягиваются только к неполярным хвостам смазок. Притягивание между неполярными хвостами очень слабое, таким образом, такие неполярные смазки достаточно жидкие и способствуют скольжению только в сочетании с другими смазками, содержащими либо сильно полярные или умеренно полярные головы. С учетом вышеприведенных рассуждений механизм Рабинович может быть распространен и на другие комбинации смазок.

Линднер изобразил механизм Рабинович в работе «*Fried Egg Scenario*» [40]. Он сравнивает двойной смазывающий эффект стеарата кальция и парафинового воска в экструзии ПВХ с поджариванием яйца на масле в сковороде с тефлоновым покрытием. Яйцо представляет полимер ПВХ, сковорода — экструдер, тефлоновое покрытие представляет стеарат кальция, а масло — парафиновый воск. С помощью такого образа он показал разницу между пленкообразующим граничным смазыванием, которое обеспечивается стеаратом кальция и гидродинамическим смазыванием, обеспечивающимся парафиновым воском.

4.9.4. Взаимодействие между стабилизатором и смазкой

В своих исследованиях Рабинович обнаружила, что максимальный синергизм между парафином и стеаратом кальция имеет место при их соотношении 3 : 1. Следует отметить, что данное исследование было проведено для системы, содержащей 2 phr оловоорганического стабилизатора, который влияет на оптимальное соотношение смазок.

Стабилизаторы сильно различаются по своему смазывающему эффекту. Диметиллово бис-изооктил меркаптоацетат по совместимости приближается к первичному пластификатору. Трехосновный сульфат свинца аналогичен пигменту и не оказывает смазывающего эффекта. Смешанные металлосоодержащие стабилизаторы проявляют такой же смазывающий эффект, как металлосоодержащие мыла и содержащиеся в них синергисты. Как следствие, выводы об относительном действии различных смазок имеют значение только в том случае, если рассматриваются совместно с соединениями ПВХ, которые стабилизированы аналогичным образом.

Имеется несколько очень важных фактов, которые должны быть рассмотрены при попытке выбрать подходящую смазку для данного типа стабилизатора.

Первый заключается в том, что большинство азотсодержащих смазок (жирные амины, жирные амиды и четвертичные аммониевые соединения) понижают термостойкость ПВХ со стабилизаторами любого типа. Часто применяемые материалы, такие как воск бис-амида или олеамид, требуют более высокого уровня содержания стабилизатора, дабы возместить вредное влияние на стабильность.

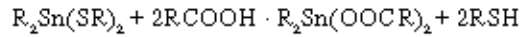
Жирная кислота, как, например, стеариновая кислота улучшает термостабильность большинства смешанных металлических жидких стабилизаторов и в общем случае рекомендуется как наилучший выбор для дополнительной смазки на уровне содержания 0,25–0,50 phr. В случаях применения ПВХ, включающих порошки смешанных металлов и порошки свинца, которые уже содержат стеараты металлов, нет необходимости использовать смазки на основе стеариновой кислоты. В областях применения жесткого ПВХ с использованием оловоорганических меркаптидов, смазки на основе стеариновой кислоты оказывают негативное влияние и их не следует использовать.

Смазки с полярными головками, содержащие свободные карбоксильные группы, такие как стеариловый спирт, глицерин моностеарат и пентаэритритол дистеарат, улучшают термостабильность всех классов стабилизаторов.

Стеарат кальция следует всегда использовать в сочетании с оловоорганическими меркаптидными стабилизаторами при применении в наполненных и пигментированных жестких профилях. Стеарат кальция следует использовать на уровне 1,5 phr для высоконаполненных и сильно пигментированных применений, в которых он выступает как блестящий дисперсант пигментов, а также как стабилизатор и промотор плавления. Однако чрезмерное количество стеарата кальция может действовать как клей для частиц и привести к плакированию и агломерации частиц при высокоскоростном перемешивании порошка (см. раздел 9.2.2). Тем не менее использование стеарата кальция в умеренных количествах приветствуется.

Ни стеарат кальция, ни стеариновая кислота не должны использоваться в соединениях, стабилизированных чистыми оловоорганическими меркаптидами. Первый

приводит к помутнению; последний вызывает пожелтение, обусловленное химической реакцией, в результате которой образуется оловоорганический карбоксилат и свободный меркаптан:



4.9.5. Смазывающие стабилизаторы

Смазывающие стабилизаторы не являются новой концепцией. Большинство ранних стабилизаторов обеспечивали достаточное смазывание. Среди них такие материалы, как двухосновный стеарат свинца, дибутилолово дилаурат и лаураты бария кадмия. Данные материалы часто оказывались слишком смазывающими, если использовались на уровне, необходимом для достижения соответствующей стабильности. В результате они были заменены или частично заменены на менее смазывающие аналоги, такие как трехосновный сульфат свинца, дибутилолово бис-изооктилмалеат и барий кадмий 2-этилгексоаты. Тогда почему вновь возник интерес к смазывающим стабилизаторам? Ответ прост. Он связан с технологией и экономикой.

Технология стабилизаторов в последние годы в своем развитии достигла улучшенного уровня эффективности. Высокоэффективные соединения алкилолова для жесткого ПВХ, основанные на смешанных моно- и диметилолово меркаптидах, и улучшенные системы смешанных металлов для эластичного ПВХ, основанные на технологии кальций цинк фосфита могут использоваться при таком низком содержании, что общее содержание не исключает использования смазывающих анионов. Это минимизирует необходимость использования отдельных смазок, тем самым снижает общую стоимость стабилизатора-смазки.

Соответственно, множество современных трубопроводов и профилей из жесткого ПВХ переключились с традиционных оловоорганических изооктил меркаптоацетатов на оловоорганические 2-меркаптоэтил таллаты, которые обладают большей смазывающей способностью и низкой стоимостью.

С точки зрения смешанных металлосодержащих жидких соединений замена кадмия сделала необходимым использование более самосмазывающих продуктов, как, например, барий цинк и кальций цинк. Традиционные системы на основе барий нонилфенат-кадмий октоат-дифенил изооктил фосфита были заменены на смазывающие системы на основе барий нонилфенат-цинк олеат-трилаурил фосфита.

4.9.7. Стабилизатор и смазка в одном составе

Стабилизатор и смазка в одном составе представляют собой смесь стабилизатора и смазки, которая реализуется на рынке в виде единого компонента. Компания *Akros Chemicals* стала известна благодаря развитию первого коммерчески успешного состава стабилизатора со смазкой в 1967 г. Это была комбинация свинцовых стабилизаторов и смазок, которые были разработаны в первую очередь для ограничения количества пыли, обусловленного использованием продуктов на основе свинца. В табл. 4.9 проведено сравнение композиций типичного свинца, оловоорганическо-

го соединения и состава смешанных металлов, который нашел применение при изготовлении трубопроводов и профилей из жесткого ПВХ.

Таблица 4.9. Композиции стабилизатора и смазки в одном составе

Компонент	phr	%
Свинец в одном составе		
Трехосновный сульфат свинца	0,8	40
Двухосновный стеарат свинца	0,4	20
Нормальный стеарат свинца	0,2	10
Стеарат кальция	0,4	20
Парафиновый воск	0,2	10
	2,0	100
Оловоорганическое соединение в одном составе		
Оловоорганический меркапид	0,4	20
Стеарат кальция	0,4	20
Парафиновый воск	1,1	55
Окисленный полиэтилен	0,1	5
	2,0	100
Кальций цинк в одном составе		
Стеарат кальция	0,4	20
Стеарат цинка	0,2	10
ВНТ	0,1	5
Гидроталькит	0,5	25
Парафиновый воск	0,8	40
	2,0	100

Линднер показал, что потребность в акриловых технологических ядах при применении жесткого ПВХ, стабилизированного оловоорганическим соединением, часто может быть ограничена за счет изменения рецептуры смазывающей системы от трехкомпонентной системы, содержащей стеарат кальция, парафиновый воск и воск окисленного полиэтилена до системы, содержащей четыре смазки: стеарат кальция, воск сложного эфира, парафиновый воск и воск окисленного полиэтилена. Он показал, что новые системы предлагают ценовые и практические преимущества, а также преимущества, связанные с физическими свойствами, особенно при замене всех акриловых технологических ядов и части парафина на воск комплексного сложного эфира.

Холсоппле рекомендовала использовать пакеты, в которых скомбинированы модификаторы, технологические яды, стеарат кальция и жидкий оловоорганический стабилизатор, но не содержат неполярных смазок, которые не используются для того, чтобы предоставить рецептурщику больше свободы при контроле смазывания. Ее подход подразумевает многосторонность, сокращение списка продуктов, простоту использования, сокращенные циклы смешивания, улучшенную консистенцию и снижение ошибок, обусловленных человеческим фактором [41].

По мере развития промышленности ПВХ поставщики все более диверсифицируют свою продукцию, и нет сомнений, что тенденция к созданию пакетов, включающих все необходимые добавки, сохранится.

4.9.8. Источники получения смазок

Разделение смазок на полярные, неполярные и пленкообразующие — это классификация по типу действия. Смазки также могут быть охарактеризованы в соответствии с источниками их получения. Смазки ПВХ могут быть получены из четырех принципиальных источников: нефти, синтетических углеводородов, минеральных восков и натуральных триглицеридов.

4.9.8.1. Нефтяные воски

Нефть содержит бесчисленное количество жидких (масляных) и твердых (воски) компонентов и значительно различается в зависимости от источника ее получения. Нефтяные воски обычно отделяются в процессе перегонки и сольветной сепарации. Соответственно, существует три категории нефтяных восков: парафиновый, промежуточный, микрокристаллический. Парафиновый воск обычно содержит первичные линейные алканы в диапазоне от C_{20} до C_{40} . Они являются микрокристаллическими, твердыми, хрупкими и обладают низким сродством к нефти. Плавятся они в диапазоне температур 46–68 °С. Микрокристаллические воски содержат значительные количества разветвленных и циклических алканов C_{30} – C_{80} . Они являются микрокристаллическими, мягкими, плотными и характеризуются высоким сродством к нефти. Плавятся такие воски при 60–93 °С. Промежуточный воск также называют полумикрокристаллическим воском. Он обладает свойствами между парафином и микрокристаллическим воском. Свойства трех типов нефтяных восков обобщены в табл. 4.10.

Таблица 4.10. Свойства нефтяных восков

Тип воска	Интервал плавления, °С	Длина цепи	Средняя молекулярная масса	Процент разветвленности	Тип действия
Парафин	46–68	20–36	300–420	< 20	Nonpolar
Промежуточный	50–80	30–50	400–600	20–60	Nonpolar
Микрокристаллический	60–93	30–75	600–800	> 60	Nonpolar

4.9.8.2. Синтетические углеводородные воски

Три основных типа синтетических углеводородных восков используются для ПВХ в качестве смазок: синтетический парафиновый воск, полиэтиленовый воск и воск окисленного полиэтилена.

Синтетический парафиновый воск также известен как полиметиленовый воск или воск Фишера–Тропша (воск ФТ). Впервые он был получен в Германии в конце 1930-х гг. реакцией двух объемов водорода с одним объемом монооксида углерода в присутствии катализатора при высокой температуре и давлении. Синтетические

парафиновые воски плавятся при высоких температурах: они белые, твердые, не содержат масла. Эти воски являются микрокристаллическими материалами и их часто смешивают с натуральными восками для увеличения температуры плавления. Синтетические парафины имеют диэлектрическую константу, электрическое сопротивление и силу электрического пробоя, которые превышают соответствующие величины для нефтяных восков и поэтому их предпочтительно использовать в качестве смазок для кабельных и проводных материалов.

Полиэтиленовые воски являются низкомолекулярными полиэтиленами, полученными полимеризацией этилена (либо при высоком давлении, либо при низком (Циглер)), или регулируемой термической деградацией высокомолекулярного полиэтилена. Их температуры плавления изменяются в диапазоне 100–140 °С, а молекулярные массы — от 50 до 10 000. Слишком высокомолекулярные аналоги несовместимы с ПВХ.

Воски окисленного полиэтилена получают плавлением гомополимеров в колонне и продувкой их в оздужом. В результате окисления происходит разрушение цепей в местах разветвлений, сопровождающееся образованием широкого ряда продуктов окисления, включающих кислоты, спирты, сложные эфиры, альдегиды, кетоны и гидропероксиды. Образующиеся окисленные полиэтилены значительно более полярны, более совместимы с ПВХ, и в расплавах ПВХ, функционируют как пленкообразующие типы. Свойства синтетических углеводородных восков представлены в табл. 4.11.

Таблица 4.11. Свойства синтетических углеводородных восков

Тип воска	Температура плавления, °С	Средняя молекулярная масса	Кислотное число	Тип действия
Синтетический парафин	От 100 до 110	1000	0	Неполярный
Полиэтилен низкой плотности	106	2000	0	Неполярный
Окисленный полиэтилен низкой плотности	104	1000	15	Пленкообразующий
Окисленный полиэтилен высокой плотности	140	9000	15	Пленкообразующий

4.9.8.3. Минеральные воски

В принципе минеральные воски являются производными монтанного воска, который является фосфорилированным растительным воском и встречается на месторождениях лигнита по всему миру, особенно в центральной Европе. Сырой монтанный воск впервые был экстрагирован из лигнита Е. Рейбаком в 1880 г. Сырой воск содержит смеси монтанной кислоты и ее длинноцепные монтанолы монтанные сложные эфиры. Монтанная кислота представляет собой линейную насыщенную алифатическую монокарбоновую кислоту с углеводородными цепями от 28 до 32 углеродных атомов. Очищенную монтанную кислоту получают в процессе окислительного обесцвечивания и деосмоления сырого монтанного воска.

Через несколько лет монтанная кислота, ее сложные эфиры и мыла нашли широкое применение при использовании соединений ПВХ в Европе, где их использовали в качестве первичных смазок для высокотехнологичных пластиков. Сочетание их высокой молекулярной массы и пленкообразующих свойств не имеет равных среди альтернативных смазок. Считается, что этиленгликоль монтанат является ключевым в предотвращении сдвигового горения со стабилизаторами на основе смешанных металлов. Комбинация этилен гликоль монтаната и частично омыленного 1,3-бутандиол монтаната считается критичным при производстве чистой жесткой каландрированной пленки ПВХ, стабилизированного оловоорганическими соединениями. В табл. 4.12 обобщены свойства некоторых наиболее популярных производных монтанного воска.

Таблица 4.12. Свойства производных монтанного воска

Тип воска	Обозначение	Температура плавления, °С	Кислотное число	Тип действия
Монтанная кислота	Воск S	81–87	185–155	Пленкообразующий
Этиленгликоль монтанат	Воск E	79–85	15–20	Полярный
Глицерин монтанат	Воск WE4	77–83	20–30	Полярный
Частично омыленный 1,3-бутандиол монтанат	Воск OP	98–104	10–15	Пленкообразующий
Монтанат кальция	Воск VPCaW2	147	5–15	Пленкообразующий

4.9.8.4. Натуральные триглицериды

Смазки ПВХ, полученные из натурально образующихся в животных жирах и растительных маслах триглицеридов, могут рассматриваться как производные 1-октадекановой кислоты, обычно называемой стеариновой кислотой, являющейся линейной насыщенной карбоновой кислотой, содержащей 18 углеродных атомов.

Насыщенные и ненасыщенные кислоты C_{18} содержат основные компоненты жирных кислот, которые проявляются в виде триглицеридов в натуральных жирах и маслах. Стеариновая кислота обычно производится из жиров и масел в процессах, включающих гидролиз, гидрирование и дистилляцию. Коммерческая стеариновая кислота обычно содержит смесь линейных жирных кислот от C_{14} до C_{20} ; а именно мириадовую, пальмитиновую, стеариновую и арахидоновую кислоты. Коммерческие классы стеариновой кислоты содержат от 40 до 90% стеариновой кислоты в зависимости от источника сырья и производственного процесса. В США большая часть типов стеариновой кислоты производится из жира или соевого масла.

Стеариновая кислота может быть преобразована в большой ряд смазок в ходе реакции со спиртами, полиолами, аминами или металлосодержащими основаниями. В качестве альтернативы она может быть восстановлена до стеаринового спирта, и далее в ходе реакции с многочисленными моно- или дикарбоновыми кислотами могут быть получены смазки, содержащие сложные эфиры. Во многих случаях на рынке имеется большее разнообразие смазок на основе комплексных сложных эфиров, чем их очевидных преимуществ. В результате экономические соображения часто

требуют использования конкретных материалов для определенных направлений применения. При взаимозаменении смазок с полярными головами, рассуждения должны быть основаны на рассмотрении функциональных групп, молекулярных масс и температур плавления.

В табл. 4.13 представлены наиболее популярные смазки, полученные на основе стеариновой кислоты.

Таблица 4.13. Свойства смазок, полученных на основе стеариновой кислоты

Материал	Температура плавления, °С	Молекулярная масса	Тип действия
Стеариновая кислота	69	284	Пленкообразующий
12-гидроксистеариновая кислота	80	300	Пленкообразующий
Стеариловый спирт	58	270	Полярный
Стеарил стеарат	59	586	Полярный
Моностеарат глицерин	59	361	Полярный
Тристеарат глицерин	71	890	Полярный
Этиленгликоль дистеарат	75	596	Полярный
N,N-этилен бистеарамид	140	572	Полярный
Дистеарил ф талат	58	670	Полярный
Дистеарил адипат	52	646	Полярный
Стеарат кальция	155	606	Пленкообразующий
Стеарат цинка	120	631	Пленкообразующий
Стеарат свинца	110	773	Пленкообразующий
Стеарат бария	160	703	Пленкообразующий

4.10. Испытания стабилизаторов и смазок

Влияние добавок на стабилизацию и смазывание ПВХ так же, как и их влияние на важные вспомогательные свойства соединений ПВХ, может быть оценено в ходе различных испытаний. Они были разработаны и стандартизированы в США Американским обществом по испытаниям и материалам (*ASTM*) и были собраны в сборники методик по испытанию пластмасс. В Европе большинство испытаний проводятся в соответствии с процедурами Международной организации по стандартизации (*ISO*).

Составители рецептур не всегда строго придерживаются *ASTM* и *ISO* процедур, а вместо этого используют свои индивидуальные разработки. Общими тестами, основанными на оценке влияния стабилизаторов и смазок, являются следующие:

- стабильность при выдерживании в печи;
- влияние прессования на прозрачность и цвет;
- динамическое измельчение;
- испытание стабильности в реометре с крутящим моментом;
- расплавление в реометре с крутящим моментом;
- тест на плакирование;

- летучесть;
- совместимость.

Прежде чем обсуждать лабораторные испытания, есть несколько основных положений, которые необходимо понять:

1. Всякий раз при проведении испытаний наиболее важным моментом является включение достоверного контроля. В отсутствие соответствующего стандарта сравнения все полученные результаты не имеют значения. Наиболее качественным контролем является использование контрольных стабилизаторов или смазок, действие которых при промышленном использовании уже установлено.
2. Условия проведения испытания должны быть максимально приближены к условиям промышленного использования соединений, потому что действительное действие и стабилизатора, и смазки сильно зависит от специфичных типов и уровней содержания компонентов соединения, таких как пластификаторов, наполнителей, модифицирующих смол и пигментов.
3. Большинство лабораторных испытаний разработаны для выявления отличий между материалами. Они являются отличными инструментами для разработки продуктов и контроля качества. Их результаты не всегда коррелируют с проведением действительных промышленных циклов на промышленном оборудовании.
4. На промышленном оборудовании небольшие отличия в смазывании часто более критичны, нежели небольшие различия в стабилизации, и они всегда проявляются немедленно.
5. Большинство промышленных рецептов требуют некоторой сверхстабилизации, чтобы обеспечить необходимую безопасность при возникновении каких-либо производственных проблем.
6. Содержание смазок необходимо очень точно отрегулировать в целях достижения оптимального качества производства. Излишнее или недостаточное смазывание приводит к проблемам при переработке и потере необходимых вспомогательных свойств виниловых соединений.
7. В то время как качество вводимых стабилизаторов и смазок считается очень важным, большинство серьезных производственных проблем возникают из-за ошибок в материалах, из-за использования неправильных материалов или их неверного количества.
8. Стабилизаторы и смазки следует оценивать в сочетании друг с другом. Испытания стабилизаторов без смазок или смазок без стабилизаторов не имеет практического значения, так как их взаимодействия носят критический характер при переработке соединений ПВХ.

4.10.1. Испытания стабильности в печи

Испытание стабильности в печи является наиболее простым тестом исследования стабилизаторов. Тем не менее это статичный тест на стабильность и он не дает адекватной оценки влияния смазки. Он проводится для нарезанных полосками или кусочками площадью в один квадратный дюйм соединений ПВХ, измельченных

в двухшариковой мельнице в течение 5 мин при 175 °С. Полоски могут быть состарены в печи Метрастат (*Metrastat*), оснащенной устройством регулирования температуры. Они периодически извлекаются с определенной скоростью, тем самым полоска непрерывно деградирует с изменением окраски от бесцветной до черной. В качестве альтернативы кусочки площадью один квадратный дюйм помещают на вращающиеся лотки в печь с регулируемой температурой и циркуляцией воздуха, вытаскиваются с интервалом от 5 до 15 мин для получения базы образцов. В любом случае развитие цвета как функция времени можно оценить визуально или при измерении индекса желтизны в соответствии с *ASTM D1925 (1977)* или *DIN 6167*. Стабильность в печи обычно проявляется в диапазоне температур 175–205 °С и должна быть аппроксимирована к температурам, при которых перерабатывают соединения ПВХ.

Часто желательнее определить влияние стабилизаторов на обесцвечивание виниловых соединений, подверженных действию умеренных температур в течение длительного времени. Данное испытание моделирует эксплуатацию соединений ПВХ в теплых условиях (например, горячие места хранения, непрямой радиационный нагрев, непрямой солнечный нагрев). Такие испытания обычно проводятся при подвешивании виниловых полосок в печах с циркуляцией воздуха до 60 дней при температурах 60–80 °С.

Такие результаты считаются краткосрочными, а стабильности, полученные при высоких температурах в печных экспериментах, долгосрочными; стабильности, полученные при умеренных температурах часто радикально отличаются, что обусловлено влиянием процесса окисления.

4.10.2. Влияние прессования на прозрачность и цвет

Тест на влияние прессования на прозрачность и цвет также является статическим тестом на термостойкость. Обычно пресс-форма размером 1/8–1/4 дюйма послойно заполняется полосками соединений ПВХ размером 1 дюйм × 6 дюймов × 20 мм, которые были предварительно обработаны в течение 5 мин в двухшариковой мельнице. Форма далее помещается между двумя ферротипными пластинами, а далее между горячими пластинами пресса. После этого она подвергается нагрузке в 10 000 и 60 000 фунтов в течение от 1 до 15 мин при температуре 180 °С. Затем рабочие поверхности пресса охлаждаются водой, а образцы удаляются и производится оценка цвета и прозрачности. Тест моделирует литьевое формование и типизирует деградацию в отсутствие кислорода. По существу, он также применим для тестирования наполненных и пигментированных соединений.

4.10.3. Динамическое измельчение

Тест на динамическое измельчение — это испытание, разработанное для оценки одновременно и стабилизаторов, и смазок. Соединение непрерывно измельчается в двухшариковой мельнице. Периодически образцы вытаскиваются из мельницы для оценивания возможности их удаления и оценивания их цвета. Данный тест моделирует процесс каландрования. Скорость и температура измельчения выбираются сходными с заводскими условиями. Для соединений, которые не достаточно смаза-

ны, температура плавления должна быть существенно выше температуры измельчения. Результаты испытаний существенно зависят от окисления и потери летучих смазок и антиоксидантов. Значительное влияние невысокого содержания смазок на время слипания в динамических тестах измельчения является прямой мерой их эффективности как пленкообразователей.

4.10.4. Испытание стабильности в реометре с крутящим моментом

Лабораторный реометр и получающиеся в результате кривые представлены на рис. 4.12 и 4.13. Реометр с крутящим моментом измеряет стабильность и смазывающую способность ПВХ-соединений. Он состоит из термостатируемой смешивающей насадки, содержащей два взаимозаменяемых лопастных миксера, к которым добавляется регулируемая масса соединений ПВХ. После добавления соединения верхняя часть закрывается пробкой, и температура, и крутящий момент строятся графически как функция от времени. Полученные результаты зависят от смазки, стабилизатора, размера образца, давления, температуры и скорости смешения. По графику можно определить время плавления, крутящий момент при плавлении, равновесный крутящий момент и максимальное время стабильности, измеренное по началу сшивания. Тест идеально подходит для измерения влияния стабилизаторов и смазок на плавление и динамическую стабильность продуктов экструзии жестких соединений ПВХ. Реометры с крутящим моментом — наилучший инструмент для измерения термостойкости и смазывающей способности в лабораторных условиях.

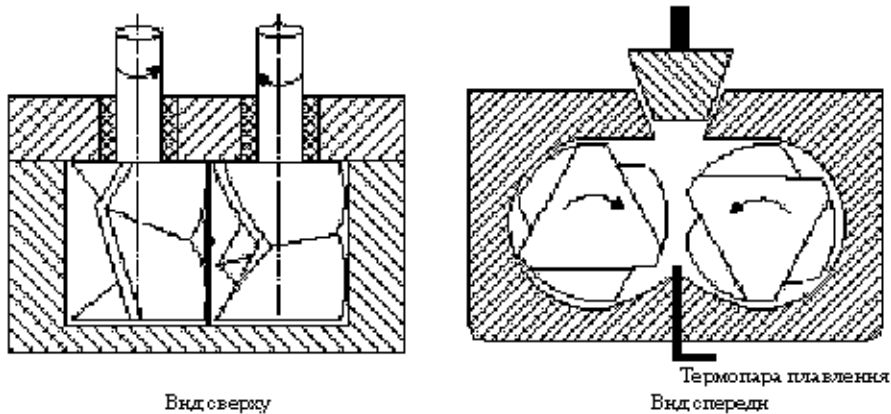


Рис. 4.12. Лабораторная мешалка (схематическое изображение сечения)

4.10.5. Тест на плакирование

Плакирование — это накопление отложений несовместимых соединений на инструментах. Это может произойти на винтах, металлических формах, пресс-формах, вальцах, чеканочных вальцах или любой другой поверхности, где происходит из-

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

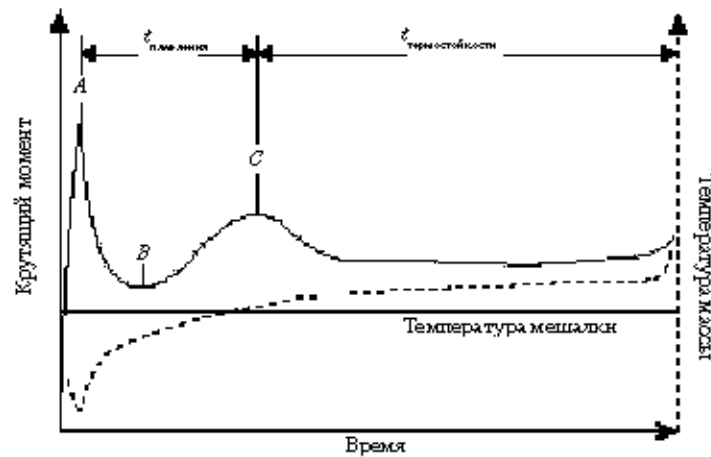


Рис. 4.13. Пластограмма: кривая крутящего момента как функция времени: А – размягчение и уплотнение; В – минимум, при котором большинство зерен распадаются на единицы потока первичных частиц; С – максимум крутящего момента и практически полное расплавление, и конечный подъем выработанным стабилизатором и быстрой деградации ПВХ

менение плавления полимера. Обычно эти отложения состоят из агломератов пигментов и наполнителей, которые связываются вместе пленкой веществ липких или клейких при температуре инструментов, на которых они накапливаются. Такими соединениями обычно являются компоненты или продукты взаимодействия компонентов стабилизаторов и смазок.

Характеристики плакирования ПВХ соединений обычно измеряются при измельчении соединения в присутствии красного пигмента в двухшаровой мельнице, удалении соединения из мельницы и обработки его с белым очищающим соединением, содержащим абразив (SiO_2). Интенсивность розового цвета, в который окрашивается очищающее соединение, прямо пропорциональна способности к плакированию, которая имеет место во время переработки предыдущего соединения.

Способность к плакированию чаще всего приписывается мылам, содержащим щелочноземельные металлы, которые являются либо стабилизаторами, либо смазывающими компонентами, либо продуктами реакции стабилизирующих и смазывающих компонентов. Плакирование в большинстве случаев можно регулировать или исключить вообще при помощи восстановления бариевых и кальциевых компонентов стабилизаторов и смазок. Напротив, добавление сильно полярных внутренних смазок или абразивных наполнителей также может снизить интенсивность плакирования.

4.10.6. Тест на летучесть

Тест на летучесть очень важен как для стабилизаторов, так и для смазок, так как в промышленности стремятся снизить уровень выделений органических веществ.

Нельзя сказать данной копией и не может быть воспроизведена в какой либо форме без письменного разрешения владельца авторских прав. Электронная копия является

Термогравиметрический анализ стабилизаторов и смазок выявил, что свинцовые стабилизаторы и стабилизаторы на основе порошкообразных смешанных металлов наименее летучи. В области жидких стабилизаторов, оловоорганические соединения наименее летучи, по сравнению с типичными жидкими металлосодержащими стабилизаторами.

В последние годы предпринималась согласованная попытка снизить летучесть жидкостей на основе смешанных металлов за счет удаления растворителей и других компонентов, способных испаряться, гидролизовать, пиролизовать или стабилизировать таким образом, что в результате генерируются летучие фенолы, карбоновые кислоты или другие органические соединения. Стабилизаторы могут быть оценены при помощи гравиметрических измерений потери их веса при температуре переработки ПВХ.

Из рис. 4.14 видно, что наиболее общие смазки не являются сильно летучими при температурах переработки эластичного ПВХ. При обработке жесткого ПВХ, где температуры могут достигать 200–220 °С, стеариновая кислота и низкомолекулярные сложные эфиры начинают испаряться.

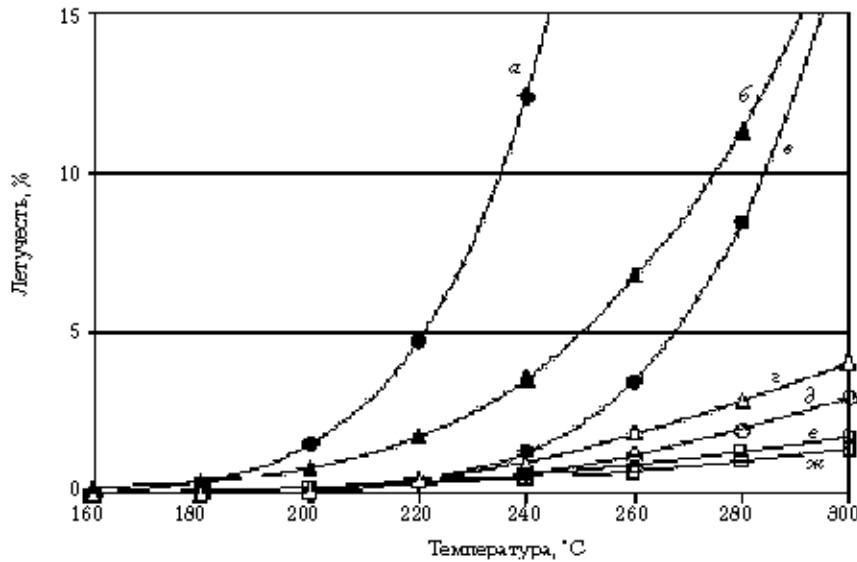


Рис. 4.14. Сравнение летучести смазок по их потере массы в зависимости от температуры: а – стеариновая кислота; б – глицерин моностеарат; в – парафиновый воск; г – олигомерный сложный эфир жирной кислоты; д – олигомерный сложный эфир монтанной кислоты; е – полиэтиленовый воск; ж – воск окисленного полиэтилена

4.10.7. Тесты на совместимость

Медленная миграция несовместимых веществ к поверхности виниловой пленки или изделия, которая приводит к замасленному внешнему виду или липкости поверхности, представляет собой явление, называемое выпотеванием или выжимкой.

На ранних стадиях этого процесса он отрицательно влияет на поверхностное натяжение винила, способствуя возникновению печатных и адгезионных проблем. В крайних случаях это явление приводит к тому, что виниловые товары становятся абсолютно неприемлемыми для коммерческой реализации. Проблемы совместимости носят более общий характер в случае эластичного ПВХ по сравнению с жестким ПВХ. Соединения из эластичного ПВХ с температурой стеклования $T_{ст}$ ниже комнатной температуры, имеют более высокие скорости диффузии несовместимых добавок, чем соединения из жесткого ПВХ. Такие проблемы наиболее вероятно будут иметь место в случае применения высокопластичных и прозрачных материалов и при использовании вторичных пластификаторов. Проблемы совместимости в общем случае могут быть решены за счет снижения концентрации наименее совместимого компонента в виниловом соединении. Обычно им является смазка, но может быть и стабилизатор, если он обладает смазывающими свойствами.

Простейший тест на совместимость соединения ПВХ заключается в формовании детали размером в четверть дюйма и выдерживании ее при температуре 60 °С и относительной влажности 100% в течение двух недель. Образец ежедневно следует проверять на проявление выпотевания или проступление каких-либо веществ.

4.10.8. Несовместимости стабилизатор–стабилизатор

Стабилизаторы, содержащие свинец, кадмий или сурьму, не совместимы со стабилизаторами на основе оловоорганических меркаптидов. В присутствии активной серы, свинца, кадмия и сурьмы стабилизаторы образуют сильно окрашенные металлические сульфиды. Необходимо предпринимать меры, чтобы такие стабилизаторы не использовались вместе, чтобы они не обрабатывались в одном и том же перемешивающем оборудовании без тщательного очищения.

По причине интенсивного черного цвета сульфида свинца, виниловые материалы, стабилизированные свинцом, будут часто пачкаться при контакте с таким серо-содержащим полимером, из которого, например, делают прокладки для приборов.

Стабилизаторы, содержащие фенольные антиоксиданты, также могут вызвать образование пятен в сочетании с сильнощелочными материалами по причине образования окрашенных фенолят-анионов.

4.11. Поставщики стабилизаторов и смазок для ПВХ

В промышленности существует большое количество международных и сильных региональных поставщиков стабилизаторов и смазок для ПВХ. Полный список поставщиков представлен в [1]. В табл. 4.14 представлены международные производители каждого типа продукта.

4.12. Влияние стабилизаторов ПВХ на окружающую среду

Во всем мире вопросы защиты окружающей среды, связанные с выбором соответствующих термостабилизаторов ПВХ, подразумевают сложные и часто спорные

Таблица 4.14. Основные международные производители стабилизаторов и смазок для ПВХ

Производители свинцовых стабилизаторов	Производители металлосодержащих стеаратов
<i>Allstab</i>	<i>Baerlocher</i>
<i>Baerlocher</i>	<i>Crompton</i>
<i>Chemson</i>	<i>EACI</i>
<i>Halstab</i>	<i>Ferro</i>
<i>Reagens</i>	<i>Nippon Oil & Fats</i>
Производители оловоорганических стабилизаторов	Производители неметаллических смазок
<i>Atofina</i>	<i>Clariant</i>
<i>Akros</i>	<i>Cognis</i>
<i>Crompton</i>	<i>Crompton</i>
<i>Reagens</i>	<i>Honeywell</i>
<i>Rohm and Haas</i>	<i>Unichema</i>
Производители стабилизаторов на основе смешанных металлов	Производители вторичных органических стабилизаторов
<i>Akros</i>	<i>Atofina</i>
<i>Baerlocher</i>	<i>Crompton</i>
<i>Crompton</i>	<i>Dover</i>
<i>Ferro</i>	<i>Ferro</i>
<i>Reagens</i>	

проблемы. В регионах предпочтение отдается в соответствии с местными нормами, прошлым опытом и экономикой.

Прекрасным примером является стабилизация жесткого ПВХ для трубопроводов. Трубопроводная промышленность США одобрила использование оловоорганических меркаптидов и применяет исключительно их. В Европе быстрыми темпами уходят от использования свинца и переходят к применению стабилизаторов на основе смешанных металлов на основе кальция/цинка, в то время как страны третьего мира продолжают использовать свинец.

Все это происходит в то время, когда многие предпочитают дискутировать, является ли ПВХ сам по себе «благословленным» или «проклятым» с точки зрения окружающей среды. Автор данной главы не принимает обе точки зрения и считает, что почти неуместно пытаться слишком приветствовать или противиться использованию его термостабилизаторов.

ПВХ со времен его первой коммерческой реализации пережил длинную историю успешной и надежной эксплуатации во всем мире с использованием всех существующих типов термостабилизаторов, включая свинцовые, бариево-кадмиевые, оловоорганические и кальций-цинковые. Все они могли быть, являются и в дальнейшем смогут безопасно и эффективно применяться.

Стабилизаторы за долгие годы не претерпели существенных изменений. Что действительно изменилось за последние три четверти века — так это возросшая терпимость общества к опасности и пристрастие к судебным разбирательствам. При

вхождении в XXI век мы обнаружили себя в положении, при котором научные, клинические и практические аспекты проблем окружающей среды находятся под влиянием политических, эмоциональных аспектов или вопросов конкуренции.

Нам никогда не удастся полностью исключить опасность в химической и пластической промышленности. Успех в бизнесе в будущем будет по-прежнему зависеть от нашей способности правильно оценивать степень риска и эффективно предотвращать его.

4.12.1. Общие проблемы окружающей среды

По своей природе все стабилизаторы ПВХ являются высоко реакционноспособными химическими соединениями, поэтому требуют соответствующего отношения к ним при работе безотносительно их специфичных композиций и особенных физических форм. Необходимо соблюдать осторожность при их хранении, работе с ними, смешении и переработке для предотвращения попадания в дыхательные пути, глаза, продолжительного контакта с кожей. Принципы индивидуального безопасного использования таких материалов представлены в сертификатах безопасности материала (*MSDS*), которые предоставляются их производителями.

Потенциальные опасности, которые представляют специальные стабилизаторы, различаются. Они могут быть обусловлены как активными металлосодержащими компонентами стабилизаторов, их активными неметаллическими компонентами, растворителями в составе или самой физической формой стабилизатора.

Большинство промышленных термостабилизаторов ПВХ содержат соединения одного или нескольких из двенадцати металлов. Среди них: алюминий, сурьма, барий, кадмий, кальций, свинец, магний, калий, натрий, стронций, олово и цинк. Шестью наиболее распространенными из них были свинец, кадмий, барий, олово, кальций и цинк. Среди них свинец и кадмий признаны наиболее опасными, в то время как кальций и цинк считаются безопасными. Опасность, которую представляет барий, зависит от растворимости в воде конкретных соединений бария. Вредность, которую представляет олово, зависит от того, входит ли олово в состав неорганического или металлоорганического соединения, и если металлоорганического, то тогда она зависит еще и от количества алкильных групп и их природы, связанных с атомом олова.

Активные неметаллические термостабилизаторы соединений ПВХ состоят из сопряженных органических кислот, действующих совместно с компонентами металлосодержащих стабилизаторов, так же, как и с различными антиоксидантами, комплексонами, комплексообразующими агентами, совмещающими агентами. Основная опасность, связанная с данными органическими соединениями, связана с их летучестью во время переработки. Это способствует образованию выделений органических веществ в рабочем пространстве, которые принимают форму низкомолекулярных углеводородов, карбоновых кислот, фенолов и меркаптанов. Это может значительно повлиять на отчетные объемы испарений, что приведет к росту жалоб на появление запаха и аллергических реакций.

Стабилизаторы ПВХ обычно поставляются в четырех основных физических формах: гранулированные твердые соединения, пасты, жидкости и тонкоизмельченные

порошки. Тонкоизмельченные порошки (менее 200 меш) как правило представляют наибольшую опасность, что связано с риском их вдыхания. Кроме того, эти органические соединения могут спровоцировать взрыв пыли.

Использование жидкостей может привести к опасному разливу; они также являются огнеопасными, если содержат воспламеняемые органические компоненты.

Нелетучие пастообразные формы продуктов менее опасны с точки зрения защиты окружающей среды, но связаны с определенными проблемами при работе с ними. Наиболее безопасной формой среди всех перечисленных являются обеспыленные гранулы. С продуктами в диапазоне 20–100 меш удобно работать в контейнерах для насыпных грузов в случае, когда необходимо работать с большими количествами. Более того, гранулированные материалы идеально подходят для упаковки на заказ в небольших количествах в предварительно взвешенных пакетах, при которой очень важна высокая точность взвешивания или имеется жесткое требование к отсутствию любых загрязнителей.

4.12.2. Защита окружающей среды при использовании свинца

В течение десятилетий во всем мире эксплуатировались миллионы километров трубопроводов из жесткого ПВХ и электрических проводов изолированных эластичным ПВХ, при стабилизации которых применялся свинец.

Несмотря на многолетнюю историю их безопасного использования для ПВХ, соединения свинца являются сильными ядами и установленными канцерогенами для живых организмов [42].

Краткосрочное воздействие свинцовых соединений может вызвать желудочно-кишечные расстройства, болезнь почек, повреждения мозга. Длительное воздействие небольших количеств негативно влияет на кровяное давление, состояние крови и центральной нервной системы.

Слишком длительное воздействие свинца вызывает понижение количества семенной жидкости у мужчин, выкидыши у женщин, замедленное развитие у детей [43, 44].

Степень отравления зависит от дозы. Свинец является природным элементом, встречающимся в земной коре в количестве примерно 0,01%. В результате каждый день мы подвергаемся действию малых количеств свинца, содержащегося в еде, которую мы едим, воде, которую мы пьем, и в воздухе, которым мы дышим.

Закон о технике безопасности и гигиене труда (*OSHA*) устанавливает, что длительное воздействие свинца является основной проблемой рабочего пространства, в результате которой начинаются болезни и присваивает задаче снижения воздействия свинца высокую стратегическую приоритетность. Соответственно, *OSHA* предлагает свои стандарты по свинцу 21 CFR 1910.1025 и 21 CFR 1926.62 для защиты от воздействия свинца.

Стандарты определяют уровень воздействия и обязывают работодателей осуществлять контроль производственных помещений, проводить оповещения рабочих, тренинги для рабочих, осуществлять медицинский надзор, проверку анализов крови, медицинские обследования, инженерный контроль, контроль рабочих действий, обеспечивать защитной одеждой, респираторами, осуществлять административный контроль и вести необходимый учет [45].

Пороговое значение, как временная средневзвешенная величина, установленное Американской ассоциацией промышленных гигиенистов (*ACGIH*) *TLV-TWA*, и предел воздействия, установленный *OSHA*, определяют предельное содержание свинца в воздухе, действию которого могут быть подвержены рабочие без появления неблагоприятных эффектов в течение нормального 8-ми часового рабочего дня за 40-часовую рабочую неделю. Оно равно 0,05 мг/м³ [46].

ACGIH рекомендует проведение биологического мониторинга крови или мочи рабочих в целях оценивания опасного воздействия и риска здоровью. Биологические индексы воздействия (БИВ) являются ключевыми значениями для оценки результатов. БИВ обычно показывают концентрацию, ниже которой практически все рабочие не должны испытывать неблагоприятного воздействия на их здоровье. Значение БИВ для свинца в крови равно 30 мг/100 мл [46].

Потенциальная подверженность работников воздействию свинца быстро привела промышленность ПВХ к тому, что в США использование свинцовых стабилизаторов ограничили до применения только в тех областях, где технически сложно подобрать соответствующие заменители.

В Европе, где использование свинцовых стабилизаторов значительнее, промышленность поставила задачу снизить их применение на 50% уже к 2010 г. и полностью исключить свинец к 2015 г. [6].

В области свинцовых стабилизаторов более не проводятся работы по разработке новых продуктов, но продолжают предприниматься попытки придания стандартным продуктам либо беспыльной гранулированной формы, либо их реализации в специальных пакетах.

4.12.3. Защита окружающей среды при использовании кадмия

Кадмийсодержащие термостабилизаторы, в частности порошки смешанных металлов бария/кадмия и жидкости, являлись доминирующими промышленными стабилизаторами, выбранными во всем мире для использования при переработке эластичного ПВХ с начала 1940-х до конца 1970-х гг., когда начали ужесточаться требования со стороны защитников окружающей среды.

Кадмий является сильно токсичным металлом. При остром отравлении появляются симптомы гриппа. Сильное воздействие приводит к отеку легких, который может привести к смерти от асфиксии. В случаях хронического отравления первым признаком является заболевание почек, проявляемое в выделении избыточного количества протеинов в мочу.

Наиболее серьезным последствием хронического отравления кадмием является рак легких и предстательной железы. Канцерогенность целого ряда соединений кадмия предполагает, что канцерогенной частицей является ионный кадмий. Канцерогенный потенциал соединения кадмия зависит от степени, в которой соединение выделяет ионный кадмий в условиях воздействия [47].

В 1979 г. Швеция стала первой страной, которая установила запрет, ограничивающий использование кадмиевых пигментов и стабилизаторов. Дания и Швейцария ввели аналогичное ограничение несколько позже. Управление по охране окружаю-

щей среды США определили кадмий и его соединения канцерогенными для человеческого организма в 1983 г.

В 1994 г. *OSHA* введены новые стандарты по кадмию 29 *CFR* 1910.1027 и 29 *CFR* 1926.1127. Они определяют контроль за воздействием и воспроизводят аналогичные стандарты, описанные в случае применения свинца. По этому стандарту количество кадмия, находящееся в воздухе, не должно превышать 2,5 мг/м³, рассчитанное как средневзвешенная величина на 8 часов. Стандарт *ACGIH TLV-TWA* равен 0,01 мг/м³, а значение БИВ (крови) составляет 5 мг/л [48, 46].

Управление по охране окружающей среды регулирует кадмий в соответствии с Законом о безопасной питьевой воде. Максимальный предел загрязняющего вещества (МПЗВ) на сегодняшний день равен 0,005 мг/л [49].

До 1970-х гг. считалось, что кадмий содержится в 23% всех термостабилизаторов ПВХ. В результате введенных по всему миру ограничений на сегодняшний день кадмий присутствует в менее чем 4% этих соединений.

Кадмиевые компоненты упомянутых барий/кадмий стабилизаторов обычно состоят из карбоксилатов кадмия, таких как стеарат кадмия, лаурат кадмия, 1-этилгексоат кадмия и олеат кадмия. Они во многом были замещены на соответствующие карбоксилаты цинка в сочетании с органическими и неорганическими синергистами, такими как специальные сложные фосфитные эфиры, дикетоны, цеолиты и гидроталькиты до достижения эффекта, который наблюдался при использовании кадмийсодержащих стабилизаторов.

4.12.4. Защита окружающей среды при использовании бария

Барий продолжают использовать в 25% всех термостабилизаторов ПВХ преимущественно для соединений эластичного ПВХ. Наиболее часто его комбинируют с соединениями цинка в жидких или твердых смешанных стабилизаторах.

В жидкостях барий/цинк бариевый компонент обычно представлен в виде растворимого карбоксилата, алкилфената, карбонатного комплекса или фосфитного комплекса сложного эфира. Твердые продукты обычно содержат стеарат бария или лаурат бария.

Кратковременный токсический эффект соединений растворимого бария достаточно высок. Было установлено, что даже такие низкие дозы, как 0,2–0,5 г (3–7 мг/кг веса тела), приводят к значительному токсическому влиянию на человека. В некоторых случаях дозы, равные 3–5 г, оказались фатальными. Наименьшая известная доза хлорида бария, которая привела к летальному исходу, составила 11,4 мг/кг человеческого тела. Наименьшей летальной дозой карбоната бария является 29 мг/кг веса тела. Нерастворимый сульфат бария абсолютно нетоксичен для человека.

Симптомами токсического отравления барием являются слюноотделение, рвота, боли в животе, понос, повышенное кровяное давление, судороги, конвульсии и даже паралич. Смерть обычно наступает от паралича респираторных мышц или остановки сердечной деятельности [50, 51].

Не существует неопровержимых доказательств ни того, что соединения бария (за исключением хромата бария) являются канцерогенами для человека, ни того, что

барий оказывает репродуктивное эмбриотоксическое или тетрагеническое действие на человека [52].

Барий встречается в земной коре, где его содержание достигает 300–500 ppm. Он встречается в питьевой воде на уровне 1–20 мг/л и в воздухе 0,05 мг/м³. Средний ежедневный пищевой рацион составляет 300–177 мг. В кости человека в среднем содержится 22 мг бария. При таком уровне содержания барий не представляет серьезной опасности для здоровья.

Стандарт *ACGIH TLV-TWA* для бария и растворимых соединений бария в воздухе равен 0,5 мг/м³ [46].

Производители стабилизаторов на основе смешанных металлов продолжают работать над тем, чтобы заменить барий в составе стабилизаторов общего назначения на кальций. Однако в настоящее время соответствующего прессинга со стороны регулирующих органов для ускорения этого процесса не существует.

4.12.5. Защита окружающей среды при использовании оловоорганических соединений

Неорганическое олово и его соединения характеризуются низким уровнем токсичности. Множество неорганических соединений олова были одобрены в качестве пищевых добавок. Средняя величина ежедневного приема неорганического олова, в первую очередь с пищей, составила 4 мг.

Оловоорганические соединения, в отличие от неорганического олова, обычно не встречаются в природе. Как класс они являются значительно более токсичными соединениями, нежели неорганическое олово. Стандарт *ACGIH TDV-TWA* устанавливает величину содержания оловоорганических соединений в воздухе 0,1 мг/м³ по сравнению с 2 мг/м для неорганических соединений олова [46].

Индивидуальная токсичность оловоорганических соединений значительно зависит от структуры. Для соединений структуры R_nSnX_n токсичность зависит от числа и природы R-групп. Низкомолекулярные соединения триалкил олова, такие как триметил или триэтил, являются сильно токсичными независимо от природы анионной группы X, связанной с оловом.

Соединения диалкил олова значительно менее токсичны, чем триалкил олова. Моноалкилолово представляет наименьшую токсическую опасность. Токсичность также уменьшается по мере увеличения размера алкильных групп [53].

В 1972 г. Международный институт по изучению олова запустил программу по интенсивному исследованию окружающей среды в Университете г. Утрехт (Нидерланды) в связи с изучением оловоорганических соединений. Это привело к формированию программы Ассоциации по оловоорганическим соединениям и окружающей среде в 1978 г. Ассоциация включала основных крупных производителей оловоорганических соединений в Америке, Европе и Японии. Организация способствовала и стимулировала распространение научной и технической информации по влиянию оловоорганических соединений на окружающую среду [54].

В Соединенных Штатах и Западной Европе диоктилоловомалеат, диоктилолово бис(изооктилмеркаптоацетат) и бутилтиооловянная кислота стали первыми

оловоорганическими соединениями, одобренными для использования в пищевых упаковках в конце 1960-х гг. В последние годы список одобренных соединений был расширен. Он включает моно- и диметилолово, олово содержащие сложные эфиры и обратный сложный эфир метилоолова из октилмеркаптоацетат сульфидов.

Внедренные оловоорганические термостабилизаторы ПВХ состоят из соединений моно- и диалкилолова с низким уровнем токсичности для млекопитающих. Многие из них были одобрены для использования в материалах пищевых упаковок.

Данные добавки, если они хорошо скомпаундированы, крепко связываются с матрицей ПВХ и обладают стойкостью к выщелачиванию или миграции. Организация содействия развитию санитарии (*National Sanitation Foundation, NSF*) начиная с 1965 г. устанавливает стандарты на их использование в трубопроводах для питьевой воды. Агентство по защите окружающей среды США признало NSF-стандарт 61 критерием безопасного использования.

NSF/ANSI 61–2003e устанавливает общую допустимую концентрацию (ОДК) олова в воде, равной 0,02 мг/л для соединений моно- и дибutilолова и 0,3 мг/л для соединений моно- и диметилолова [49].

В США FDA 21 CFR 178.2650 устанавливает оловоорганические стабилизаторы, которые могут быть безопасно использованы как побочные пищевые добавки. В Европейском Союзе научный комитет по продуктам устанавливает допустимое ежедневное потребление оловоорганических соединений в виде выделений от пищи или игрушек.

Соблюдение установленных пределов гарантирует отсутствие риска для окружающей среды, связанного с использованием для ПВХ оловоорганических стабилизаторов [55–57].

4.12.6. Стабилизаторы, основанные на пищевых добавках

Термостабилизаторы ПВХ, полностью основанные на пищевых добавках, считаются наиболее безопасными для окружающей среды.

Поправка 1958 по пищевым добавкам к лекарственным и косметическим препаратам требует получения одобрения Управления по контролю за продуктами и лекарствами на использование добавки до начала ее использования. Она также требует от производителя подтверждения безопасности добавки. Поправка освобождает две группы веществ от прохождения контрольного процесса. Это соединения, санкционированные Управлением по контролю за продуктами и лекарствами или Министерством сельского хозяйства США на специфичное использование до поправки 1958 и соединения в общем случае, признанные экспертами как безопасные на основе богатой истории их использования.

Прямые пищевые добавки — это вещества, которые непосредственно добавляются для специфичных целей. Побочные пищевые добавки — это те, которые становятся частью пищи благодаря их использованию в составе упаковочных материалов. Побочные пищевые добавки можно найти в списке Управления по контролю за продуктами и лекарствами, раздел 21, часть 178.

Управление по контролю за продуктами и лекарствами США поддерживает базу данных EAFUS, в которой приведен список «всего, что добавляется в пищу

в США». Список включает более 3000 соединений. Каждый год подаются заявки на примерно 100 новых добавок. Большинство заявляются для побочного применения при упаковке пищи или других косвенных контактов. Эти материалы представляют собой отличные отправные точки для создания пакетов компаундированных термостабилизаторов ПВХ, безопасных для окружающей среды и пользователей. В табл. 4.15 представлены некоторые типичные примеры коммерчески значимых компонентов стабилизаторов, разрешенных для использования в стабилизированных ПВХ, контактирующих с пищей [58].

Таблица 4.15. Вещества, разрешенные к использованию в стабилизированных поливинилхлоридных пластиках, контактирующих с едой

Химическое название	Регистрационный номер по CAS
Металлосодержащие соли	
Алюминиевый силикат кальция	1827-89-5
Моностеарат алюминия	7047-84-9
Дистеарат алюминия	800-92-5
Тристеарат алюминия	687-12-7
Бензоат кальция	2090-05-8
Карбонат кальция	471-84-1
Гексаметафосфат кальция	18477-89-9
Гидрофосфат кальция	7757-98-9
Миристал кальция	15284-51-2
Олеат кальция	142-17-6
Оксид кальция	1305-78-8
Фоофат кальция	7758-87-4
Пирофосфат кальция	7758-76-8
Рицинолеат кальция	6865-88-4
Силикат кальция	10101-89-0
стеарат кальция	1592-28-0
стеарат церия	10119-58-6
Динатрий водородфосфат	7558-79-4
Гидроталькит (Mg/Al гидроксид карбонат)	12804-65-8
Оксид магния	1309-48-4
Фоофат магния	7757-87-1
Салицилат магния	84200-52-7
Силикат магния	1848-88-0
стеарат магния	557-04-0
Олеат калия	148-18-0
стеарат калия	598-29-8
Нагретый кислотный пирофосфат	14691-80-6
Алюмосиликат натрия	12008-51-9
Нагретый алюмосиликат кальция	1844-01-0

Таблица 4.15 (продолжение)

Химическое название	Регистрационный номер по CAS
Пирофосфат натрия	7722-88-5
Стеарат натрия	822-16-2
Тетрапирофосфат натрия	14986-84-6
Стеарат олова	7687-18-0
Триэтильный силикат	12168-85-8
Бензоат цинка	558-72-0
Ортофосфат цинка	7779-90-0
Пальмитат цинка	4991-47-8
Резинат цинка	9010-69-9
Салицилат цинка	16288-86-6
Стеарат цинка	557-05-1
Эпоксиды	
Эпоксисоевое масло	8018-07-8
Эпоксильняное масло	8016-11-8
Сложный бутиловый эфир эпоксильняного масла	68991-46-8
Оловоорганические соединения	
Ди- <i>n</i> -октилолово малеат	16091-18-2
Ди- <i>n</i> -октилолово бис(изооктилмеркаптоацетат)	26401-97-8
<i>n</i> -Додецил/ди- <i>n</i> -додецилолово изооктил меркаптоацетат	72480-85-4
Метиллолово изооктил меркаптоацетаты	54849-88-6
Диметиллолово изооктил меркаптоацетат	26686-01-1
<i>n</i> -Октилолово изооктил меркаптоацетаты	26401-86-5
Ди- <i>n</i> -октилолово изооктил меркаптоацетаты	26401-97-8
Октилолово/диоктилолово тетрадецил меркаптоацетаты	88447-69-2
β -карбобутоксизтилолово/бис (Р-карбобутоксизтил)олово	68897-60-4/
Изооктил меркаптоацетаты	68488-80-2
Антиоксиданты	
Бутилгидроксанизол	25018-16-5
Бутилгидрокситолуол	128-87-0
Этиленбис(оксизтилен)бис(3- <i>t</i> -бутил-4-гидрокси-5-метилгидроциннамат)	86448-68-2
2,2'-Этилиденбис(4-6-ди- <i>t</i> -бутилфенол)	85958-80-6
Октадецил 3,5-ди- <i>t</i> -бутил-4-гидроксигидроциннамат	2082-79-8
Пентаэритритол 3,5-ди- <i>t</i> -бутил-4-гидроциннамат	6688-19-9
Пропилгаллат	121-79-9

входит за собой гражданские права оную (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Таблица 4.15 (окончание)

Химическое название	Регистрационный номер по CAS
2,4,5-Тригидроксибутирофенон	1421-68-2
1,3,5-Триметил-2,4,6-трис(3,5-ди- <i>t</i> -бутил)бензен	1709-70-2
Трис(2-метил-4-гидрокси-5- <i>t</i> -бутилфенил)бутан	1843-03-4
Дицетила 3,3'-тиодипропионат	3287-12-5
Дилаурилы 3,3'-тиодипропионат	123-28-4
Димыристилы 3,3'-тиодипропионат	16545-54-3
Дистеарила 3,3'-тиодипропионат	693-36-7
Смешанная лаурил/стеарил 3,3'-тиодипропионат 3,3'-тиодипропионовая кислота	111-17-1
УФ-стабилизаторы	
2(2'-гидрокси-3'-метилфенил)бензотриазол	2440-22-4
2(2'-гидрокси-3'- <i>t</i> -октилфенил)бензотриазол	70321-86-7
Комплексоны	
4,4'-изопропилидендифенол алкилы (C ₁₂ -C ₁₈)	60381-07-9
фосфиты	
Пентаэритритол бис(ди- <i>t</i> -утилфенил)дифосфит	26741-53-7
Три(смешанные нонилфенил и динонилфенил)фосфит	26523-78-4
Органические стабилизаторы	
1,3-Бутандиол	107-88-0
Диолецилы 1,4-дигидро-2,6-диметил-3,5-пиримидиндикарбоксилат	36265-41-5
N,N'-Дифенилтиомочевина	102-08-9
Глицерин	56-81-5
Моно- и диглицериды, включающие глицерил-монолеат и моностеарат	68424-61-3
Маннитол	69-65-8
Пентаэритритол и сложный эфир его стеарата	115-77-5; 115-83-3
Сорбит	50-70-4
Стеароилбензоилметан	58446-52-9

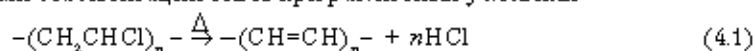
4.13. Химия процессов деградации и стабилизации

Большинство технологий стабилизации ПВХ были разработаны эмпирически, в течение многолетнего периода, без полного понимания химии, которая приводила к получению наблюдаемых результатов. Однако подробные исследования привели к получению значительных количеств подробной информации по механизмам действия стабилизаторов и механизмов, по которым происходит деградация ПВХ. В последующих разделах данной главы сделан акцент именно на эти проблемы. В связи с тем что устойчивость ПВХ

к погодным условиям подробно описана в гл. 14, здесь мы не касаемся фотодеградации и окисления кислородом воздуха. Химия этих явлений очень сложная и не до конца исследована. Тем не менее термическая окислительная деградация [59, 60] и различные аспекты фотодеградации и фотостабилизации [59, 61–67] были неоднократно описаны в различных обзорах.

В литературе имеется достаточно информации о механизмах безокислительной термической деградации и стабилизации ПВХ. Оба этих процесса вызвали огромный интерес исследователей и технологов из-за присущей низкой устойчивости полимера к термическому дегидрохлорированию и сопутствующей необходимости либо предотвратить процесс, либо избежать его разрушительного эффекта на свойства полимера.

Термическое дегидрохлорирование форм ПВХ приводит к образованию полиеновых последовательностей (реакция 4.1). Они придают нежелательный цвет полимеру, если число двойных связей, содержащихся в них, достаточно велико. Они также подвергаются неглубокому окислению кислородом воздуха [59], фотопревращениям [61, 62], участвуют в процессах сшивания [59, 68], а также служат источниками многочисленных ароматических соединений, когда полимер нагревается до высоких температур (например, при горении) [69–71]. Таким образом, предотвращение дегидрохлорирования и безвредной деструкции образующихся полиенов являются ключевыми моментами стабилизации ПВХ при различных условиях

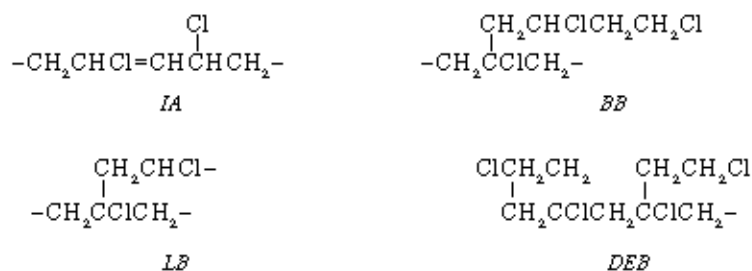


За последние 15 лет было опубликовано несколько общих обзоров безокислительной деградации и стабилизации ПВХ [59, 64, 72–77]. Последние обзоры этой темы, которые оказались в основном узкоспециальными, представлены в [72]; более общие обзоры в [63, 65–68, 78]. Материалы, представленные здесь, можно рассматривать как частичное обновление данных, представленных в [72, 75, 77].

4.14. Механизм термического дегидрохлорирования

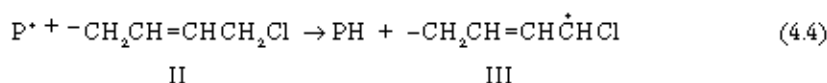
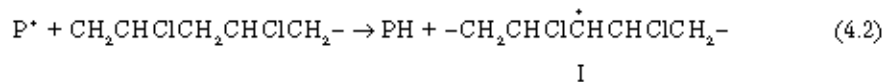
4.14.1. Термически нестабильные структурные дефекты

Значительное количество опубликованных экспериментальных материалов показывает, что термическая стабильность чистого ПВХ значительно ниже, чем она должна быть, если дегидрохлорирование начинается исключительно с обычных мономерных звеньев «голова к хвосту» [59, 68, 72, 75–77]. Аномальные структуры («структурные дефекты»), обладающие низкими стабильностями, должны функционировать как исходные точки последовательной потери HCl, которую генерируют полиеновые последовательности. Природа и число таких структур были предметами обсуждения на протяжении нескольких лет. Однако для большинства исследователей сегодня очевидно, что первичный полимер содержит только четыре специфичные типы дефектов, которые вносят ощутимый вклад в термическую нестабильность. Это внутренние аллильные структуры (IA), 2,4-дихлор-*n*-бутил ответвления (BB), блинные ответвления (LB) и 1,3-ди(2-хлорэтил) разветвление (DEB), представленные на схеме:

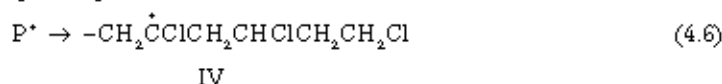


Их концентрации легко можно определить методами ^1H и ^{13}C ЯМР (последний метод требует предварительного дехлорирования при помощи Bu_3SnH [79]), механизмы из образования полностью понятны.

Принципиальная схема образования *IA* включает извлечение водорода метилена из конечной мономерной единицы при помощи растущего макрорадикала P^* (реакция 4.2), после чего следует передача β -атома хлора мономеру винилхлориду (реакция 4.3) [80–82]. Исходное извлечение может быть либо меж-, либо внутримолекулярным [80–82]. Альтернативно *IA* может быть получен в результате двухстадийной последовательности, которая начинается передачей водорода к P^* от хлорметильного компонента длинной цепи *II* (реакция 4.4). Далее протекает присоединение к винилхлориду по принципу «голова к хвосту» с образованием радикала *III*, затем образуется структура *IA* (реакция 4.5) [72, 81]. Конец цепи *II*, в отличие от *IA*, как известно, не оказывает существенного влияния на термическую нестабильность [72, 77]:

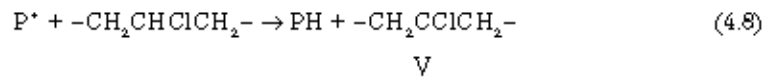


Радикалы P^* время от времени перегруппировываются за счет межмолекулярной передачи водорода с образованием радикалов *IV* (реакция 4.6). Рост цепи по схеме «голова к хвосту» (реакция 4.7) затем приводит к образованию разветвленной структуры *BB* [83]. Образование состава *LB* является результатом аналогичного процесса (реакции 4.8 и 4.9), который начинается при извлечении атома из внутреннего мономерного звена [79, 84]:

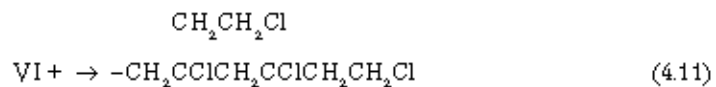
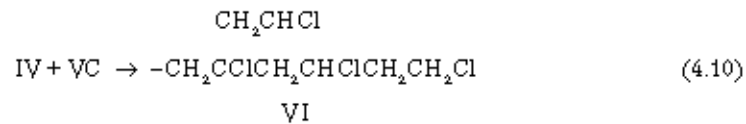


вступает за собой градиентно-правую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (ТК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Понятие «голова к хвосту» относится к способу образования макромолекулы в какой-либо форме без промежуточного разрыва или выделения атомов. Электронная плотность



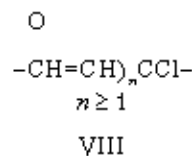
Данная стадия зачастую протекает по межмолекулярному механизму, в противном случае дважды разветвленная структура *DEB* появляется в ходе механизма (реакция 4.6, 4.10, 4.12), включающего две передачи водорода, которые являются полностью межмолекулярными [82]:



Основная реакция P^* — присоединение его к мономеру. Следовательно, снижение концентрации мономера будет способствовать увеличению концентраций всех лабильных структур. Наиболее распространенным среди этих дефектов является *BB* группировка, чья частота появления варьировалась от 1,0 до 2,4 на тысячу мономерных звеньев в серии суспензионных полимеров, полученных изотермически при 40–82 °С [85]. Наименее избыточной структурой является *DEB*, которая была обнаружена в полимерах, синтезированных при очень низких концентрациях винилхлорида [82]. Рост температуры полимеризации должен способствовать увеличению количества лабильных дефектов [81]; данное предположение было подтверждено экспериментами в случае структуры *BB* [85].

4.14.2. Гипотетические лабильные структуры

Предполагалось, что на термическую стабильность очень нежелательным образом влияют и другие аномальные группы. Одной из таких групп является группа VIII, которая предположительно образуется в ходе случайного окисления кислородом воздуха [87]:



Однако ее присутствие не было доказано ЯМР исследованиями, чья чувствительность превышает необходимую чувствительность для обнаружения группы

VIII при ожидаемом уровне ее содержания [72, 77]. По мнению других исследователей, циклоидные структурные дефекты $-\text{COCH}=\text{CH}-$ достаточно эффективны в качестве катализаторов термического дегидрохлорирования ПВХ [86, 87]. До сих пор ЯМР исследования с сильным полем не выявили присутствия этих групп в промышленных полимерах, а их предполагаемая каталитическая способность не была подтверждена модельными исследованиями [72].

Предполагалось, что имеется только одна значительная лабильная структура, которая способна выступать в виде *GTTG*-конформера («*GTTG*» – обозначение было введено некоторыми авторами) *mm* триад в обычных *mmr* сегментах полимера [88, 89]. В других работах [72] такое предположение расценили как несостоятельное по многим причинам. Дополнительные факты против него были получены в ходе недавних исследований, которые показали, что термические стабильности некоторых ПВХ с идентичным содержанием *GTTG*⁻ были непосредственно связаны с концентрациями *IA*, *VB* и *LB* групп, содержащихся в полимерах [90].

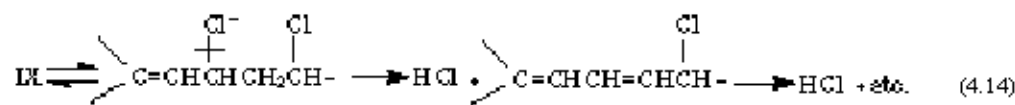
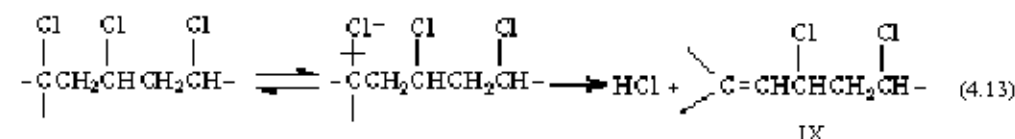
Однако вышеприведенные комментарии не следует расценивать как то, что обычные мономерные звенья в целом не инициируют термическую деградацию ПВХ. Благодаря их высокой концентрации (по сравнению с нестабильными дефектами) их общий вклад в инициирование может быть достаточно значительным, не смотря на их низкую лабильность [72].

4.14.3. Удлинение полиеновых последовательностей

4.14.3.1. Ионные пары/квазиионный механизм

Существует большой массив доказательств в пользу механизма термического дегидрохлорирования ПВХ, в котором участвуют либо ионные пары (реакции 4.13 и 4.14), либо последовательность четырехцентровых квазиионных исключений, как в реакции 4.15 [72, 77]. Ионные пары/квазиионный механизм, конечно, объясняет относительную нестабильность дефектов, описанных выше, потому что их ионизация может послужить толчком к образованию внутренних алильных или четвертичных карбокатионов, все из которых более стабильны, чем вторичные карбокатионы, образующиеся из обычных винилхлоридных единиц.

Бакалогу и Фиш утверждали, что «ионный» механизм не может быть рабочим [73, 91], но в работе [72] было показано, что все их аргументы несостоятельны. Еще одна попытка выступить против ионные пары/квазиионного механизма [76, 92] оказалась на столько же неубедительной [72].



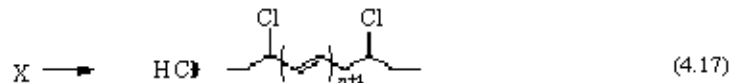
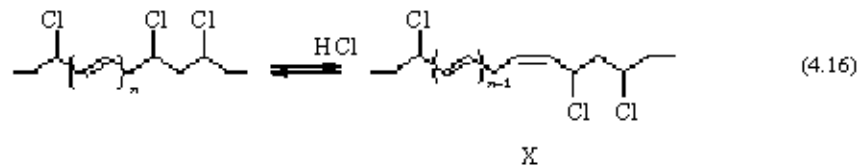
Ответственность за содержание настоящей статьи несет автор. Редакция не несет ответственности за содержание настоящей статьи.

Ответственность за содержание настоящей статьи несет автор. Редакция не несет ответственности за содержание настоящей статьи.

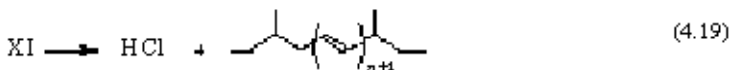
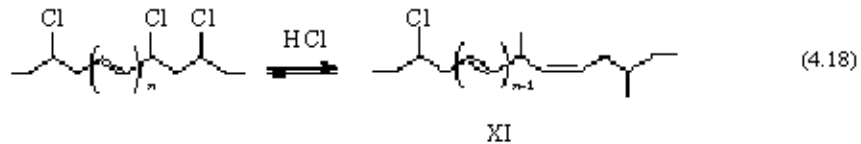


4.14.3.2. Другие возможные механизмы

Бакалоглу и Фиш констатировали, что *транс*-аллил хлоридные группы в ПВХ не теряют HCl при температурах, при которых протекает термическая деградация [73]. Для объяснения дегидрохлорирования эти авторы предположили, что механизм включает катализируемую HCl перегруппировку гомоаллильных хлоридных структур (реакция 4.16), после которой происходит шестицентровый согласованный выброс HCl из полученных в ходе группировки *цис*-аллил хлоридов (реакция 4.17) [91, 93–98]:

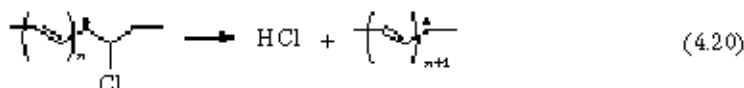


Тем не менее данная схема была исключена в ходе кинетического исследования модельных соединений, которое показало, что концевые аллилхлориды полиеновых последовательностей ПВХ являются активными центрами [99]. В соответствии с этим результатом Бакалоглу и Фиш предположили, что альтернативный механизм включает шестицентровое согласованное дегидрохлорирование *цис*-хлороаллил структур, которые образуются в результате перегруппировки хлороаллил полиенового конца цепи (реакции 4.18 и 4.19) [73, 100, 101]. Данный механизм также не согласуется с существующими фактами [72], один из которых заключается в том, что в конденсированной фазе процессы термического дегидрохлорирования *цис*- и *транс*-аллил хлоридов протекают примерно с теми же скоростями [72, 77]:

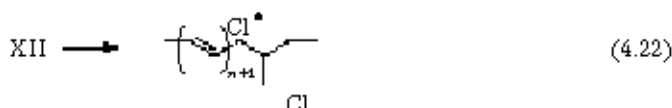
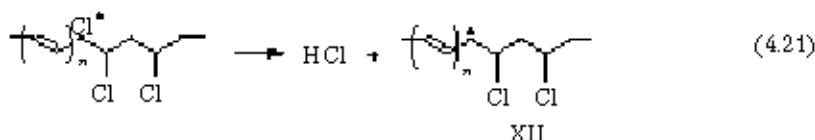


Существует заслуживающее доверия доказательство того, что свободные радикалы возникают во время термоллиза ПВХ [72, 77]. Так, не удивительно, что пред-

полагается существование нескольких свободнорадикальных механизмов роста полиеновых ПВХ последовательностей. Один из таких путей включает последовательную согласованную потерю HCl радикальными полиенильными участками цепи по реакции 4.20 [102]. Данный механизм сейчас исключен по результатам анализа энергий делокализации полиенильных радикалов и линейных сопряженных полиенов [72]:



Другой гипотетический радикальный процесс, выраженный реакциями 4.21 и 4.22, следует за цепным механизмом, в котором несущими цепь интермедиатами являются полиенильные радикалы и атомы хлора [103, 104]. Количественные доводы, основанные на рассмотрении энергетических характеристик, и очень низкая реакционная селективность Cl[•] оказались достаточными для исключения этого механизма как возможного пути формирования полиенов, хотя похожая схема может привести к образованию изолированных алкеновых звеньев по всей полимерной матрице [69,72, 77]:



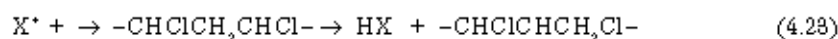
Последующее дегидрохлорирование полиенильных катионных радикалов (поляроны) также обсуждалось как возможный механизм роста полиенов [105]. По разным причинам такой вариант не представляется очень значительными [72, 77]. Тем не менее, как будет показано в ходе дальнейшего обсуждения, катионные радикалы являются ключевыми активными агентами на других стадиях деградации.

4.14.3.3. Автокатализ

На ранней стадии термического дегидрохлорирования разрушаются лабильные структурные дефекты, которые исходно присутствовали в ПВХ. Так как полиены, формирование которых они инициируют, в среднем содержат от 3 до 20 двойных связей [59], можно ожидать остановки процесса деградации или его существенного замедления при низкой степени интенсивности протекания реакции. Тем не менее, если некоторое количество выделившейся HCl остается в системе, дегидрохлорирование не замедляется, а его скорость может значительно возрасти [106]. Такое автокаталитическое поведение является очень важным моментом термической деградации ПВХ. Его начало сопровождается увеличением числа полиеновых последовательностей [107], что указывает на то, что имеет место инициирование роста полиенов за счет мономерных звеньев, которые до этого момента сохраняли свою

стабильность. Хлористый водород также может катализировать либо рост существующих полиенов [108], либо реакции ингибирующие циклизацию, которая укорачивает длину полиеновых последовательностей [77]. Иницирование лабильными дефектами (особенно хлороаллильными структурами) также стимулируется HCl [75,77].

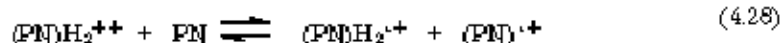
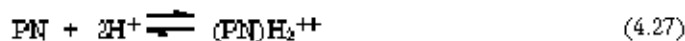
Недавнее исследование [109] помогло получить полное объяснение автокаталитического эффекта. Это объяснение было подкреплено двумя принципиальными открытиями: автоускорение требует присутствия и полиенов, и HCl; оно ингибируется свободнорадикальными поглотителями (включая металлическую ртуть – ловушку атомов хлора), которые не влияют на скорость реакции роста полиенов [109]. На первой стадии механизма автокатализа HCl реагирует с полиенами (PN) ПВХ с образованием свободнорадикальных интермедиатов (X^*). Это приводит к извлечению метильного водорода из обычного мономерного звена (реакция 4.23), а получаемый С-центрированный радикал подвергается термическому β -расщеплению (реакция 4.24) с образованием дефекта IA. Быстрое дегидрохлорирование структуры служит началом роста полиеновой последовательности по обычному (нерадикальному) механизму. Атом хлора, образующийся по реакции 4.24, может служить X^* в реакции 4.23 и, таким образом, продолжать радикальную цепочку, приводя к формированию групп IA:



XIII



Природа начальных X^* частиц не до конца ясна. Тем не менее существует целый ряд справедливых предположений, для которых были найдены обоснования [109]. Одним из них является образование делокализованного катионного бирадикала по реакции 4.26. Он является следствием термического возбуждения протонированных полиенов, образующихся по реакции 4.25, стабильность его обусловлена присутствием двух ортогональных π -электронных систем, генерированных во время вращения вокруг связи C–C. Другими кандидатами в X^* являются делокализованные катионные монарадикалы, образующиеся по реакции 4.28 из нейтрального полиена и вдвойне заряженного продукта реакции 4.27:



Еще одним вариантом X^* является атом хлора, образующийся при гомолизе аллильной связи C–Cl и в катионных радикальных частицах.

4.15. Термическая стабилизация

4.15.1. Общие механизмы

Когда ПВХ подвергается нагреву в безокислительных условиях, можно рассмотреть два типа стабилизации. Один из них способствует предотвращению перестройки молекулярных структур полимера, и, следовательно, может быть охарактеризован как «химическая» стабилизация. Другой тип связан с реконструкцией свойств структурно поврежденного ПВХ. Наиболее выразительно его можно проиллюстрировать при помощи реакций, в ходе которых происходит разрушение полиеновых хромофоров.

Добавки, способствующие химической стабилизации, в общем случае выполняют одну или более из основных функций. Вероятно, наиболее важной из них является замещение лабильного хлора в нестабильных структурных дефектах (включая хлораллильные концы растущего полиена) на группы, которые не так легко удаляются при нагреве. Возможно первой теорией, названной «Теорией Фрая–Хорста» в 1975 г. [110] в честь ее создателей [111], была признанная в то время гипотеза [110, 112], которую до сих пор разделяют многие исследователи. Другим процессом, который может привести к химической стабилизации, является извлечение автокатализатора HCl. Этого можно достичь за счет использования слабощелочных добавок, чья сила недостаточна, чтобы способствовать дегидрохлорированию полимера. Деактивация других катализаторов деградации (кислот Льюиса), образующихся в полимере (см. ниже), также является потенциальным источником химической стабилизации.

4.15.2. Стабилизаторы, содержащие металлы

Наиболее эффективными термическими стабилизаторами ПВХ, используемыми в промышленности, являются соли различных металлов. Все они обладают достаточно щелочным характером для нейтрализации HCl, и это может быть единственным полезным свойством, проявляемым некоторыми из этих добавок, например, гидроталькитов [73], цеолитов [73] и различных комплексных солей двухвалентного свинца [66, 75]. Однако определенные соли свинца могут взаимодействовать со смазкой, стеариновой кислотой с образованием стеарата свинца Pb(II) [59, 77] — стабилизатора Фрая–Хорста.

Многие из других стабилизаторов, замещающих лабильный галоген, также являются солями общей формулы MY₂, где M — катион металла, как, например, R₂Sn⁺² (R = алкил), Ba⁺², Cd⁺², Zn⁺², or Pb⁺², а Y — органический анион, такой как тиолят или карбоксилат [59, 63, 64, 66, 67, 73, 78, 113]. Реакции 4.29 и 4.30, где R'Cl — неустойчивый дефект, представляют схему стадий замещения:



Проблемы возникают в том случае, если хлорид металла, образующийся *in situ* оказывается сильной кислотой Льюиса (например, CdCl₂ или ZnCl₂). Такие соединения могут катализировать дегидрохлорирование и тем самым существенно снижать

стабильность структуры в течение длительного нагрева. Эта сложность может быть устранена за счет использования смесей солей металлов, обладающих синергетическим совместным действием. Типичные стабилизаторы на основе «смешанных металлов» — это стеараты и лаураты бария и цинка, кальция и цинка или бария и кадмия [73]. Их синергизм можно объяснить механизмом, включающим реакции 4.29 и 4.30 (где M — металл более высокой кислотности Льюиса, то есть, например, Cd или Zn), в сочетании с реакцией 4.31 (где M' — Ba или Ca) [59, 63, 64, 66, 67, 73, 75, 77, 78, 113]:



Последний процесс имеет вдвойне значимое преимущество, связанное с регенерацией стабилизатора Фрая–Хорста (MY_2), во время замещения хлорида металла, который катализирует деградацию хлоридом металла, не обладающим подобными каталитическими свойствами. Однако такая схема слишком упрощена с точки зрения того, что на стабилизирующую активность карбоксилатных смесей значительное негативное влияние оказывает комплексообразование и обмен лигандами между частицами металлов [59, 63, 64, 66, 75, 77, 78, 113]. Например, биметаллический комплекс 1 : 1 подразумевался как вещество, ответственное за синергизм бария–кадмия [114]. Более того, подробные исследования показали, что при совместном использовании стеаратов кальция и цинка в молярном соотношении 1 : 2, их эффективности могут быть существенно увеличены за счет предварительного нагрева либо смеси стеаратов, либо стеарата цинка отдельно [115–118]. Данные интересные наблюдения были рационализированы с точки зрения комплексообразования и природы связывания между металлами и лигандами [115–118].

Теория Фрая–Хорста периодически подвергается критике [74, 76, 119–121] и так же часто решительно защищается [77]. Накви [74] придает особое значение стабилизационным эффектам органических групп, которые функционируют как неполярные растворители. Айван с сотрудниками [76, 119–121] описали «обратный блокирующий механизм», который включает отщепление лигандов стабилизатора от полимера в реакциях, инициированных HCl . Данный механизм на самом деле является частью оригинального механизма, предложенного Фраем и Хорстом [75, 77]. Только химизм Фрая–Хорста дает обоснованное объяснение [77] длине полиеновых последовательностей и начальным скоростям дегидрохлорирования, которые наблюдались в нескольких экспериментах, проведенных в разбавленных растворах ПВХ и стеаратов металлов [120].

Оловоорганические малеаты являются стабилизаторами Фрая–Хорста и тоже могут иметь полезные свойства, в частности, разрушать полиеновые хромофоры в ходе циклоприсоединения Дильса–Альдера. В этих реакциях могут участвовать либо сами малеаты, либо малеиновый ангидрид образующийся *in situ* [59, 63, 64, 66, 67, 73, 75, 78].

4.15.3. Органические стабилизаторы

4.15.3.1. Составляющие стабилизаторы

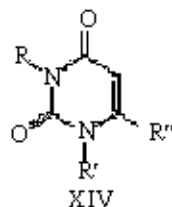
В ПВХ термостабилизирующая эффективность органических соединений, не содержащих металлов, слишком низкая, чтобы использовать их самостоятельно. Однако

некоторые из них могут использоваться преимущественно в качестве составителей в некоторых системах, в которых основную роль играют добавки на основе металлов. Целый ряд полностью органических стабилизаторов либо включается в промышленные ПВХ продукты, либо рассматриваются для использования упомянутым способом. Некоторыми из таких добавок являются: β -аминокротонаты, фосфиты, эпоксины, N,N' -дифенилтиомочевина, 2-фенилиндол, β -дикетоны, β -кетокарбоновые сложные эфиры, полиолы, дигидропиридины и дегидроуксусная кислота; основные данные по их использованию и принципы действия представлены в обзорах [59, 63, 66, 67, 73, 75, 78].

В определенных случаях одной из функций органических добавок является нейтрализация HCl. Более того, в исследованиях с использованием модельных соединений было установлено, что многие из этих составителей замещают лабильные хлориды по реакции алкилирования. Также некоторые из них способны дезактивировать хлориды кислотных металлов через комплексообразование. Таким образом, механизмы действия органических добавок имеют сходства (количественные) с действием металлосодержащих стабилизаторов, описанных выше. Однако, существуют исключения, одним из которых является кажущаяся способность дигидропиридинов к гидрированию двойных связей [122].

В последние годы египетская группа исследователей добилась успехов в поиске полностью органических стабилизаторов ПВХ. В их последней работе [123] описано использование N -акрилоил- N' - m -замещенной тиомочевины с этой целью, а также представлено множество ссылок на их ранние работы в этой области. Интересно, что в недавних работах также был выявлен нитрилорганический стабилизатор, способный удалять HCl за счет образования иминогидрохлорида [124].

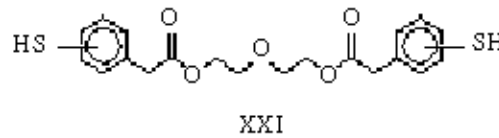
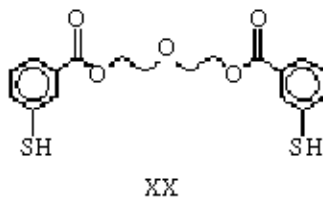
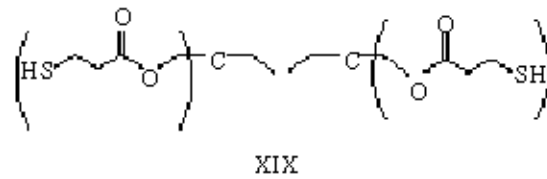
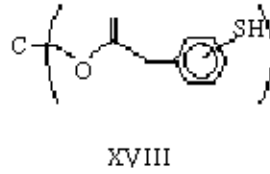
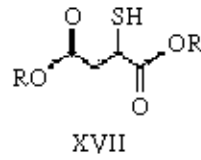
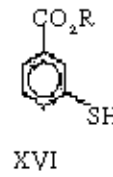
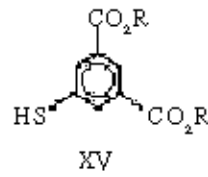
Пиримидиндионы, с общей структурой XIV, в последнее время привлекли к себе внимание как возможные термостабилизаторы [73, 125]. Пакеты, в состав которых они входят, называют «основанными на органических соединениях» [125], несмотря на то что они содержат металлосодержащие компоненты, которые удаляют HCl, такие как гидроталькит или карбоксилаты металлов [73, 125]. Пиримидиндионы призваны улучшить первоначальный цвет продуктов [73, 125] и присоединиться к полимеру во время нагрева [125]. Подобные результаты предполагают быстрое замещение лабильных хлоридов такими стабилизаторами. Тем не менее движущая сила этого процесса ни в коем случае не является абсолютно очевидной, так как ни один центр со структурой XIV не является сильным нуклеофилом.



4.15.3.2. Ведущие стабилизаторы (тиолы сложных эфиров)

Тиолы иногда предлагаются для использования в пакетах добавок, содержащих первичные термостабилизаторы на основе металлов. Однако у исследованных в та-

ких системах до последнего времени тиолах было обнаружено не так много полезных свойств. Несовместимость с полимером может привести к плохому результату как, например, в случае 1-додекантиола, который не привел к улучшению стойкости цвета ПВХ при 170 °С [126, 127]. С другой стороны, в гомогенных органических растворах, большие количества родственных тиолов активны в качестве стабилизаторов цвета и способны улучшать присущую термическую стабильность полимера за счет разрушения центров дефектов [128]. Совсем недавно полезный эффект совместимости был использован за счет введения серии тиольных стабилизаторов, содержащих сложноеэфирные карбоксилатные группы. Примерами таких добавок являются соединения от XV до XXI, где R = 2-этилгексил [126, 127, 129, 130]. В отличие от типичных тиолов, очищенные тиолы сложных эфиров не имеют неприятных запахов благодаря их низкой летучести.



В табл. 4.16 поведение XV и XVII сравнивается с контрольным продуктом (С-1 и С-2), содержащим хорошо известный пластификатор и два коммерческих стабилизатора, включающих металлы.

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146) лишние сведения на срок до 6 лет)

Нельзя использовать материалы книги в коммерческих целях без письменного разрешения издательства. Включается в пакеты книг и журналов.

Таблица 4.16. Стабилизация и пластификация ПВХ тиолами XV и XVII

Компонент ^a	Состав, phr ^a					
	C-1	C-2	A	B	C	D
DEHP ^c	30,0	30,0				
XV			35,0	30,0		
XVII					35,0	30,0
ESO ^d	5,0	5,0		5,0		5,0
Ba/Zn жирность ^e	3,0					
Dythal/Tribase ^f		4,0				
Тестирование ^g						
Твердость (крепление C) ^h	85/74	86/75	94/85	94/86	80/72	80/73
Удельная масса ⁱ	1,27	1,30	1,29	1,29	1,27	1,27
Предел прочности на разрыв ^j , МПа (psi)	23,4 3398	23,9 3472	23,9 3467	23,6 3421	24,7 3588	24,2 3504
Удлинение ^k , %	332	305	281	328	311	342
Динамическая термостойкость ^l , мин	21	60	60	60	>60	>60
Нач. пожелт. ^m , мин	15	10	10	10	15	15
Вр. разр. ⁿ , мин	45	> 60	> 60	> 60	50	> 60

^a Частей по весу на сто частей ПВХ.

^b Все составы также содержали 0,1 phr стearиновой кислоты.

^c Ди(2-этилгексил)фталат.

^d Эпоксидированное соевое масло.

^e Промышленный стабилизатор общего назначения.

^f Смесь двуокисного фталата свинца и треоокисного сульфата свинца.

^g Отклонения в повторных измерениях не превышали $\pm 5\%$.

^h ASTM D 2240-86.

ⁱ ASTM D 792-91.

^j ASTM D 638-91.

^k ASTM D 638-91.

^l Динамическая термостокость (205 °C, 100 грм, #5 bowl), ASTM D 2538-95.

^m Время, необходимое для появления начального пожелтения, 210 °C, ASTM D 2115-92.

ⁿ Стабильность при тестировании в печи, 210 °C, ASTM D 2115-92.

Из результатов видно, что когда XV и XVII присутствуют на уровне 30–35 phr, они являются не только блестящими термостабилизаторами, но также потенциально полезны в качестве первичных пластификаторов [126, 127, 129, 130]. В дополнение, тиолы сложных эфиров могут работать исключительно хорошо в качестве стабилизаторов, когда используются и при меньшем содержании. Этот вывод подтверждается данными табл. 4.17 для тиолов XIX, XX и XXI.

Эти данные также показывают, что результаты улучшаются при включении эпоксидированного соевого масла, вещества, функционирующего, как минимум, частично в качестве улавливателя HCl [59]. Однако следует отметить, что все эти новые тиолсодержащие системы добавок полностью не содержат металлов. Более того, следует отметить, что при нагреве низкие содержания тиолов сложных эфиров являются блестящими стабилизаторами цвета для непластифицированного полимера [130].

Таблица 4.17. Стабилизация ПВХ, пластифицированного тиолоами XIX, XX и XXI

Компонент [†]	Состав, phr [*]					
	E	F	G	H	I	J
XIX	8,0	8,0				
XX			8,0	8,0		
XXI					8,0	8,0
ESO [‡]		5,0		5,0		5,0
Тестирование [‡]						
Динамическая термостойкость [†] , мин	41	> 60	> 60	> 60	> 60	> 60
Нач. пожелт., мин	10	15	10	10	10	10
Вр. разр., мин	40	> 60	20	45	25	45

* – Части по весу на сто частей ПВХ.

† – Все составы также содержали 30,0 phr ди(2-этилгексил) фталата и 0,1 phr стеариновой кислоты.

‡ – Эпоксициклическое соевое масло.

§ – Данные отдельных экспериментов.

¶ – ASTM D 2538-95.

⌘ – Время, необходимое для появления начального пожелтения, 210 °C, ASTM D 2115-92.

⌘ – Стабильность при тестировании в печи, 210 °C, ASTM D 2115-92.

Механистические исследования показали, что тиолы сложных эфиров способны дезактивировать лабильные дефекты за счет нуклеофильного хлоридного замещения [90]. Они также способны удалять или предотвращать появление цвета за счет добавления двойных связей [90], и разрушать свободные радикалы за счет передачи водорода от SH функциональных групп. В настоящее время продолжают исследования этих необычных новых добавок.

Литература

- Zweifel, H., (Ed.), *Plastics Additive Handbook*, 5th ed. (2001) Carl Hanser Publishers, Munich.
- Wickson, E. J., (Ed.), *Handbook of PVC Formulating* (1993) Wiley Interscience, New York.
- Edenbaum, J., (Ed.), *Plastic Additive and Modifiers Handbook* (1992) Van Nostr and Reinhold, New York.
- Lutz, J. T. Jr., Grossman, R. R. (Eds.), *Polymer Modifiers and Additives* (2001) Marcel Dekker, New York.
- Nass, L. I., Heiberger, C. A., (Eds.), *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed. (1988) Vol. 2, Marcel Dekker, New York.
- Kaufhold, J., *Trends in PVC Stabilization*, Paper presented at Vinyltech (2003), Huron, Ohio, October 2003.
- Jellinek, H. H. C., (Ed.), *Degradation and Stabilization of Polymers* (1983) Vol. 1, Chapter 1 and references cited therein, Elsevier, New York.
- Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Deg. Stab.* (1994) 45 and references cited therein.
- Starnes, Jr., W. H., Girois, S., *Polymer Yearbook* (1995) 12, p. 105 and references cited therein.
- British Patent 450 856 (1924).
- Michell, E. W. J., *J. Vinyl Technol.* (1986) 8, pp. 55-65.
- Grossman, R. W., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1998) 4, pp. 182-189.
- Hurley, D. W., *J. Vinyl Technol.* (1982) 4, pp. 10-15.
- Yngve, V., U.S. Patent 2 219 463 (1940).
- Quattlebaum, W., Rugby, E. W., U.S. Patent 2 344 002 (1944).
- Rowland, G. P., Reid, R. J., U.S. Patent 2 455 613 (1948).
- Best, C. E., U.S. Patent 2 731 484 (1956).

18. Leistner, W. E., Koepke, O. H., U.S. Patent 2 726 227 (1955).
19. Leistner, W. E., Koepke, O. H., U.S. Patent 2 726 254 (1955).
20. Weinberg, E. L., Johnson, E. W., U.S. Patent 2 649 650 (1953).
21. Jennings, T. C., Fletcher, C. W., U.S. Patent 3 764 571 (1973).
22. Weinberg, E. L., U.S. Patent 2 680 726 (1956).
23. Dieckmann, D. J., U.S. Patent 4 029 618 (1977).
24. Smith, P. J., Toxicological Data on Organotin Compounds, International Tin Research Institute Publ. No. 538.
25. Bennet, R. F., Industrial Development of Organotin Chemicals, Royal Society of Chemistry Bulletin (1983)2(6).
26. Burley, J. W., J. Vinyl Technol. (1995) 1, pp. 30–35.
27. Reed, M. C., Groff, F., U.S. Patent 2 075 543 (1937).
28. Richter, H. J., U.S. Patent 2 456 216 (1948).
29. Wiley, R. H., U.S. Patent 2 456 231 (1948).
30. Leistner, W. E., Hecker, A. C., Knoepke, O. H., U.S. Patent 2 564 646 (1951).
31. Lalley, R. E., O'Hara, R. J., U.S. Patent 2 734 881 (1956).
32. Frye, A. H., Horst, R. W., J. Polym. Sci. (1959) 40, p. 4.
33. Frye, A. H., Horst, R. W., J. Polym. Sci. (1960) 45, p. 1.
34. Grossman, R. J., J6. Vinyl Technol. (1990) 12, pp. 34–37.
35. Stevenson, D. R., Paper presented at Addcon World (2002), Budapest, October 2002.
36. Fisch, M., Bacaloglu, R., J. Vinyl Addit. Technol. (1998) 4, p. 4.
37. Bacaloglu, R., Fisch, M., Hegraives, B. J. Vinyl Addit. Technol. (1997) 3, p. 112.
38. Hartitz, J. E., Polym. Eng. Sci. (1974) 14, pp. 392–399.
39. Rabinovitch, E. B., Lacatus, E., Summers, J. W., J. Vinyl Technol. (1984) 6, pp. 98–103.
40. Lindner, R. A., Paper presented at Vinyltech (2002), Itasca, Illinois, September 2002.
41. Holsopple, P. S., J. Vinyl Technol. (1993) 15, pp. 2–8.
42. U.S. Environmental Protection Agency, Integrated Risk Information System (IRIS) on Lead and Compounds (Inorganic). National Center for Environmental Assessment, Office of Research and Development, Washington, DC, 1999.
43. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Toxicological Profile for Lead (Update). Draft for Public Comment. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 1997.
44. Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), Case Studies in Environmental Medicine, Lead Toxicity. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta, Georgia, 1992.
45. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances, Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1025, 1998.
46. American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), 2004, TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices, Cincinnati, Ohio, 2004.
47. ATSDR, Agency for Toxic Substances and Disease Registry. Toxicological Profile for Cadmium, Update (Final Report), Atlanta, Georgia: ATSDR, Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, 1999, 434 pp., NTIS Accession No. PB99-166621.
48. Occupational Safety and Health Administration (OSHA). Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances. Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1027.
49. Standard NSF/ANSI 61-2003e, Drinking Water System Components – Health Effects, NSF International, 2003.
50. Arena, J. M., Poisoning – Toxicology – Symptoms – Treatments (1979), Springfield, Illinois, pp. 173–179.
51. Beliles, R. P., The Metals, In: Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, 4th ed. (1994) G. D. Clayton and F. E. Clayton (Eds.), John Wiley & Sons, New York, pp. 1925–1929.
52. EPA (United States Environmental Protection Agency), Health Effects Assessment for Barium, prepared by the Office of Health and Environmental Assessment, Environmental Criteria and Assessment Office, Cincinnati, Ohio, for the Office of Emergency and Remedial Response, Washington, D. C., 1984.

выдает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253) до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146) лишние сведения на срок до 6 лет)

Нежелательная информация может быть распространена и/или использована в целях, не предусмотренных законодательством Российской Федерации

53. Environmental Health Criteria 15, Tin and Organotin Compounds, A Preliminary Review World Health Organization, Geneva, 1980.
54. Smith, P. J., Toxicological Data On Organotin Compounds, International Tin Research Institute, Publication No. 538.
55. Johnson, R. W., Organotin Stabilizers: Global Regulatory Review, Paper presented at ANTEC (2003).
56. Murphy, S. R., Bertelo, C., Ringwood, R., Cochran, M., J. Vinyl Addit. Technol. (2000) 6, pp. 104–108.
57. Mesch, K. A., Kugela, T. G. J. Vinyl Technol. 14, pp. 131–134.
58. Kauder, O. S., Plastics Additive and Modifiers Handbook, Chapter 18, Edenbaum, J. (Ed.), (1992) Van Nostrand Reinhold, New York.
59. Ivan, B., Kelen, T., Tufts, F., In Degradation and Stabilization of Polymers, Vol. 2. Jellinek, H. H. G., Kachi, H. (Eds.) (1989) Elsevier, New York, pp. 483–714.
60. Tudos, E., Kelen, T., Nagy, T. T., Dev. Polym. Degrad. (1979) 2, p. 187.
61. Guşumus, R., In Plastics Additives Handbook, 5th ed. Zweifel, H. (Ed.) (2001) Hanser, Munich, pp. 141–42.
62. Decker, C., In Degradation and Stabilisation of PVC. Owen, E. D. (Ed.) (1984) Elsevier Applied Science, New York, pp. 81–136.
63. Owen, E. D., In Degradation and Stabilization of PVC. Owen, E. D. (Ed.) (1984) Elsevier Applied Science, New York, pp. 197–252.
64. Yassin, A. A., Sabaa, M. W., J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem. Phys. (1990) 30, p. 491.
65. Wypych, J., Polyvinyl Chloride Degradation (1985) Elsevier, New York.
66. Wypych, J., Polyvinyl Chloride Stabilization (1986) Elsevier, New York.
67. Minsker, K. S., Kolesov, S. V., Zaikov, G. E., Degradation and Stabilization of Vinyl Chloride-Based Polymers (1988) Pergamon, New York.
68. Hjertberg, T., Sorvik, E. M., In Degradation and Stabilisation of PVC. Owen, E. D. (Ed.) (1984) Elsevier Applied Science, New York, pp. 21–79.
69. Starnes, Jr., W. H., Edelson, D., Macromolecules (1979) 12, p. 797.
70. Lattimer, R. P., Kroenke, W. J., J. Appl. Polym. Sci. (1980) 25, p. 101.
71. Starnes, Jr., W. H., Wescott, Jr., L. D., Reents, Jr., W. D., Cais, R. E., Villacorta, G. M., Plitz, I. M., Anthony, L. J., In Polymer Additives. Kresta, J. E. (Ed.) (1984) Plenum, New York, pp. 237–248.
72. Starnes, Jr., W. H., Prog. Polym. Sci. (2002) 27, p. 2133.
73. Bacalogu, R., Fisch, M. H., Kaufhold, J., Sander, H. J., In Plastics Additives Handbook, 5th ed. Zweifel, H. (Ed.) (2001) Hanser, Munich, pp. 427–483.
74. Naqvi, M. K., Handb. Eng. Polym. Mater. (1997) p. 317.
75. Starnes, Jr., W. H., In Polymeric Materials Encyclopedia, Vol. 9. Salamone, J. C. (Ed.) (1996) CRC Press, New York, pp. 7042–7048.
76. Ivan, B., Adv. Chem. Ser. (1996) 249, p. 19.
77. Starnes, Jr., W. H., Girois, S., Polym. Yearb (1995) 12, p. 105.
78. Braun, D., Bezdadea, E., In Encyclopedia of PVC, 2nd ed., Vol. 1. Nass, L. I., Heiberger, C. A. (Eds.) (1986) Marcel Dekker, New York, pp. 397–433.
79. Starnes, Jr., W. H., Schilling, F. C., Plitz, I. M., Cais, R. E., Freed, D. J., Hartless, R. L., Bovey, F. A., Macromolecules (1983) 16, p. 790.
80. Starnes, Jr., W. H., Wojciechowski, B. J., Makromol. Chem., Macromol. Symp. (1993) 70/71, p. 1.
81. Starnes, Jr., W. H., Chung, H., Wojciechowski, B. J., Skillicorn, D. E., Benedikt, G. M., Adv. Chem. Ser. (1996) 249, p. 3.
82. Starnes, Jr., W. H., Zaikov, V. G., Chung, H. T., Wojciechowski, B. J., Tran, H. V., Saylor, K., Benedikt, G. M., Macromolecules (1998) 31, p. 1508.
83. Starnes, Jr., W. H., Schilling, F. C., Plitz, I. M., Cais, R. E., Bovey, F. A., Polym. Bull. (Berlin) (1981) 4, p. 555.
84. Starnes, Jr., W. H., Dev. Polym. Degrad. (1981) 3, p. 135.
85. Starnes, Jr., W. H., Wojciechowski, B. J., Chung, H., Benedikt, G. M., Park, G. S., Saremi, A. H., Macromolecules (1995) 28, p. 945.
86. Lukas, R., Pradova, O., Makromol. Chem. (1986) 187, p. 2111. Lukas, R., Makromol. Chem., Macromol. Symp. (1989) 29, p. 21.

вместе за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253) до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146) лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя считать данную книгу не подлежащей ответственности за качество информации, содержащейся в ней, поскольку она не может быть использована для принятия каких-либо решений

88. Millan, J., Martinez, G., Jimeno, M. L., Tiemblo, P., Mijangos, C., Gomez-Elvira, J. M., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* (1991) 48/49, p. 403.
89. Millan, J. L., Martinez, G., Gomez-Elvira, J. M., Guarrotzena, N., Tiemblo, P., *Polymer* (1996) 37, p. 219
90. Stames, Jr., W. H., et al., manuscript in preparation.
91. Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1995) 47, p. 33
92. Ivan, B., Kennedy, J. P., Kelen, T., Tudos, R., Nagy, T. T., Turoszanyi, B., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* (1993) 21, p. 2177.
93. Fisch, M. H., Bacaloglu, R., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1995) 1, p. 233.
94. Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1994) 45, p. 301.
95. Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1994) 45, p. 315.
96. Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1994) 45, p. 325.
97. Bacaloglu, R., Fisch, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1995) 47, p. 9.
98. Bacaloglu, R., Fisch, M. H., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1995) 1, p. 241.
99. Stames, Jr., W. H., Wallach, J. A., Yao, H., *Macromolecules* (1996) 29, p. 7631.
100. Fisch, M. H., Bacaloglu, R., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1999) 5, p. 205.
101. Fisch, M. H., Bacaloglu, R., *Plast. Rubber Compos.* (1999) 28, p. 119.
102. Arlman, E. J. *J. Polym. Sci.* (1954) 12, p. 547.
103. Winkler, D. E. *J. Polym. Sci.* (1959) 35, p. 3.
104. Stromberg, R. R., Straus, S., Achhammer, B. G., *J. Polym. Sci.* (1959) 35, p. 355.
105. Tran, V. H. *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.* (1998) 39, p. 1.
106. Troitskii, B. B., Troitskaya, L. S., *Int. J. Polym. Mater.* (1998) 41, p. 285.
107. Martinsson, E., Hjertberg, T., Sorvik, E., *Macromolecules* (1988) 21, p. 136.
108. Hjertberg, T., Sorvik, E. M., *J. Appl. Polym. Sci.* (1978) 22, p. 2415.
109. Stames, Jr., W. H., Ge, X., *Macromolecules* (2004) 37, p. 352.
110. Stames, Jr., W. H., Plitz, I. M., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* (1975) 16 (2), p. 500.
111. Frye, A. H., Horst, R. W., *J. Polym. Sci.* (1959) 40, p. 419.
112. Stames, Jr., W. H., Plitz, I. M., *Macromolecules* (1976) 9, p. 633; correction: *Macromolecules* (1976) 9, p. 878.
113. Baker, P., Grossman, R. F., In *Handbook of Polyvinyl Chloride Formulating*, Wickson, E. J. (Ed.) (1993) John Wiley & Sons, New York, pp. 303–337.
114. Grossman, R. F. *J. Vinyl Technol.* (1990) 12, p. 34.
115. Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stab.* (1994) 44, p. 375.
116. Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., *Polym. Degrad. Stab.* (1995) 49, p. 205.
117. Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., Shah, M., Tellez, M. M., *Polym. Degrad. Stab.* (1995) 48, p. 377.
118. Benavides, R., Edge, M., Allen, N. S., Shah, M., *Polym. Degrad. Stab.* (1997) 57, p. 25.
119. Ivan, B., Kelen, T., Tudos, F., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* (1989) 29, p. 59.
120. Ivan, B., Turoszanyi, B., Kelen, T., Tudos, F., *J. Vinyl Technol.* (1990) 12, p. 126.
121. Ivan, B., Turoszanyi, B., Kelen, T., Tudos, E., *Angew. Makromol. Chem.* (1991) 189, p. 35.
122. Garrigues, C., Guyot, A., Tran, V. H., *Polym. Degrad. Stab.* (1994) 45, p. 103.
123. Saba, M. W., Mohamed, R. R., Yassin, A. A., *Polym. Degrad. Stab.* (2003) 82, p. 367.
124. Abdel-Naby, A. S., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1999) 5, p. 159.
125. Pfandner, R., Wehner, W., Ryningsen, A., Stoffelsma, J. U., *Kunststoffe* (1998) 88, p. 704.
126. Stames, Jr., W. H., Du, B., Zaikov, V. G., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* (2001) 42 (2), p. 881.
127. Stames, Jr., W. H., Du, B., Zaikov, V. G., *J. Vinyl Addit. Technol.* (2001) 7, p. 250.
128. Stames, Jr., W. H., Plitz, I. M., Hische, D. C., Freed, D. J., Schilling, F. C., Schilling, M. L., *Macromolecules* (1978) 11, p. 373.
129. Stames, Jr., W. H., Du, B., U.S. Patent 6 667 357 (2003).
130. Stames, Jr., W. H., Du, B., Kim, S., U.S. and foreign patents pending.

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253) до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146) лишние свободны на срок до 6 лет)

Издание в электронном виде не может быть воспроизведено в какой-либо форме без письменного разрешения владельца интеллектуальных прав. Электронная копия не является оригиналом.

влетает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253) до 5 млн.руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя как часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца авторских прав. © электронная книга исполь-

5. ПЛАСТИФИКАТОРЫ

Леонард Г. Краускопф, Ален Годвин

5.1. Введение

В 1951 г. Международный союз теоретической и прикладной химии (*IUPAC*) разработал общепринятое определение пластификатора как вещества или материала, вводимого в материал (обычно пластмассу) для увеличения эластичности или перерабатываемости. Пластификатор способен снижать вязкость расплава, понижать температуру перехода второго порядка, снижать модули упругости.

В 2003 г. мировой рынок пластификаторов составлял более 4,6 млн т, 90% из которых являлись пластификаторами для ПВХ. В Северной Америке потребление пластификаторов составляет около 1 млн т, а основными производителями являются *ExxonMobil Chemical*, *BASF*, *Sunoco* и компания *Eastman Chemical*. Рынок пластификаторов в Европе составляет 1,3 млн т, где основными производителями являются *ExxonMobil Chemical*, *Oxeno* и *BASF*. Наибольшим объемом выпуска пластификаторов приходится на Дальний Восток — ежегодный объем производства 2,2 млн т. В этой области работает множество производителей, основными из которых являются *Nan Ya Plastics*, *Union Petrochemical Corp.*, *Dahin Co.*, *Aekyung Industrial Co* и *LG Chemical*.

За период с 1970 по 1995 г. мировой рынок пластификаторов рос со скоростями, значительно превосходящими рост валового национального продукта различных стран; однако в Северной Америке и Европе проявилась тенденция к снижению. В последние годы средняя скорость роста в этих регионах варьировалась между 2 и 3%. Дальний Восток является не только самым большим рынком пластификаторов, но и продолжает показывать самые высокие темпы роста, в частности рост китайского рынка пластификаторов в 2002 г. составил 12%. При этом Китай внес свой вклад в падение общемировых темпов роста, так как китайский импорт вытеснил местных производителей материалов.

5.2. Экскурс в историю

Несколько авторов проследили за историческим развитием пластификаторов и их использованием в ПВХ. Сирс и Дарби [1] подготовили обширный обзор с упоминанием использования воды и других жидкостей в качестве «квазипластификаторов» в непалимерных материалах. Использование пластификаторов в ПВХ и

других полимерах возникло как расширение использования низколетящих растворителей. Вайнберг [2] отмечает, что Вальдо Семон из компании *B.F. Goodrich* положил начало использованию пластифицированного ПВХ с применением пластизолой (дисперсия частиц ПВХ в пластификаторах). Целью Семона было применение коррозионно-устойчивой обшивки в металлических емкостях для хранения, которое он осуществлял за счет в плавленых пластизольных покрытий арматурной сетки, защищающей внутреннюю часть емкости. Краускопф [3] описал пластификаторы, использованные в полимерах, начиная с применения камфары в нитроцеллюлозе (1868) братьями Хатт и до запатентованного использования *DOP* (ди-2-этилгексил фталат) в ПВХ [4] в начале 1940-х гг. Использование *DOP*, как пластификатора общего назначения для ПВХ преваляло до конца 1970-х гг. В 1968 г. более чем 550 различных материалов были заявлены в качестве промышленных пластификаторов, которые поставлялись 75 поставщиками США [5].

Изменение цен и доступности сырья для производства пластификаторов стало причиной значительного сокращения количества поставщиков пластификаторов и используемых пластифицирующих продуктов. Не смотря на то что сейчас имеется примерно 70 различных пластификаторов, около 80% мирового потребления приходится на три пластификатора ди-2-этилгексил фталат (*DOP*), диизонил фталат (*DINP*) и диизодецил фталат (*DIDP*).

5.3. Механизмы пластификации

Чтобы пластификатор был эффективным, он должен быть тщательно перемешан и включен в матрицу полимера ПВХ. Обычно это достигается за счет нагрева и смешивания до тех пор, пока либо полимер не растворится в пластификаторе, либо пластификатор не растворится в полимере. Пластифицированный материал затем формуется или ему придается форма какого-либо полезного продукта и охлаждается. Различные пластификаторы будут проявлять различные свойства как в облегчении формирования пластифицированного материала, так и в конечных механических и физических свойствах гибкого продукта.

Было разработано несколько теорий для объяснения наблюдаемых характеристик процесса пластификации. Значительный обзор по теоретическому описанию пластификации сделан Сирсом и Дарби [6]. В данной работе пластификация описана с точки зрения трех исходных теорий с некоторыми разновидностями.

В соответствии со смазывающей теорией пластификации, по мере нагревания системы молекулы пластификатора диффундируют в полимер и ослабляют полимер-полимерные взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса). Здесь молекулы пластификатора ведут себя как экраны, снижающие межполимерные силы взаимодействия и предотвращающие образование жесткой сетки. Это приводит к снижению T_g и позволяет полимерным цепям быстро двигаться, в результате чего увеличиваются гибкость, мягкость и растяжимость.

Теория геля не рассматривает пластифицированный полимер ни как твердое вещество, ни как жидкость, но как промежуточное состояние, которое свободно удерживается в виде трехмерной сетки за счет вторичных сил связывания. Эти связывающие силы, действующие между пластификатором и полимером, легко пре-

одолеваются за счет применения внешнего напряжения, позволяющего пластифицированному полимеру гнуться, удлиняться и сжиматься.

Свободный объем — это мера внутреннего пространства, имеющегося внутри полимера. По мере того как свободный объем увеличивается, создается все больше пространства или свободного объема для движения молекулярных или полимерных цепей. Молекулы полимера в стекловидном состоянии упакованы плотно, но несовершенно.

Свободный объем мал и молекулы не могут легко перемещаться относительно друг друга. Это делает полимер жестким и твердым. Когда полимер нагревается до температуры, выше температуры стеклования T_g , тепловая энергия и молекулярные колебания создают дополнительный свободный объем, который позволяет молекулам полимеров быстро перемещаться относительно друг друга. Этот эффект делает полимерную систему более гибкой и каучукоподобной. Свободный объем может быть увеличен за счет модификации полимерного скелета, как, например, добавления большего количества боковых цепей или концевых групп. Когда добавляются маленькие молекулы, например, пластификатора, это также понижает T_g за счет разделения молекул ПВХ, добавления свободного объема и придания ПВХ мягкости и каучукоподобных свойств. Затем молекулы ПВХ могут быстро перемещаться относительно друг друга. Если пластификатор полностью внедряется в ПВХ, он будет вести себя аналогично невулканизированному полимеру с небольшой ползучестью и высокой остаточной деформацией при сжатии. Так, например, невулканизированные шины не держат форму; они требуют проведения сшивающей вулканизации для придания им стабильных размеров. Аналогично, термопластичный эластомер, такой как ПВХ, требует образования физических сшивок, которые способны плавиться, делая его термопластичным. Эти термопластичные сшивки являются кристаллитами ПВХ, которые делают его физически вулканизованным. Следовательно, пластификатор может не быть сильным растворителем для всех ПВХ частей, но он должен быть селективным во вхождении в аморфные части ПВХ и не должен входить и разрушать кристаллические части ПВХ.

Механистическое объяснение пластификации рассматривает взаимодействия между пластификатором и полимерными молекулами ПВХ. Оно допускает, что молекулы пластификатора не привязаны к полимерным молекулам ПВХ перманентно, а свободны и могут ассоциировать как друг с другом, так и с полимерными молекулами в определенных областях, например, аморфных. Поскольку эти взаимодействия слабые, возможен процесс динамического обмена, так как одна молекула пластификатора присоединяется к одному центру, то она может быть легко перемещена или удалена при помощи другой. Различные пластификаторы дают различные эффекты пластификации по причине различной силы взаимодействий пластификатор–полимер и пластификатор–пластификатор. При небольшом содержании пластификатора взаимодействия пластификатор–ПВХ преобладают, в то время как при высоких концентрациях пластификатора более значительными становятся взаимодействия пластификатор–пластификатор. Это объясняет наблюдаемые явления «антипластификации», где низкий уровень содержания пластификатора (<15 phr) увеличивает жесткость ПВХ, что было установлено при измерении модулей, предела прочности на разрыв, растяжения и свойств при низких температурах.

Для того чтобы пластификатор был эффективен и полезен при использовании в ПВХ, он должен содержать два типа структурных элементов – полярные и неполярные. Полярная часть молекул должна быть способна обратимо присоединяться к полимеру, тем самым смягчая ПВХ, в то время как неполярная часть молекул позволяет регулировать ПВХ взаимодействия таким образом, чтобы они не достигли той силы, которая способна разрушить кристаллические области ПВХ. Они также добавляют свободный объем, вносят вклад в экранирующие эффекты и обеспечивают скользкость. Примерами полярных компонентов являются карбонильные группы, выполняющие функции карбоксильных сложноэфирных групп, или, в меньшей степени, ароматическое кольцо; неполярной частью могут являться алифатические боковые цепочки сложного эфира. Баланс между полярными и неполярными частями молекул очень важен для регулирования растворяющего эффекта; если пластификатор слишком полярный – он способен разрушить кристаллические области ПВХ; если он слишком неполярный – могут возникнуть проблемы, связанные с несовместимостью. Полезными инструментами в оценивании совместимости пластификатора являются метод соотношения полярных частей к неполярным, разработанный Ван Веерсеном и Мьюленбергом [7], а также методы определения параметра растворимости [8–11].

5.4. Типы пластификаторов

Пластификация достигается за счет включения пластификатора в матрицу ПВХ в ходе смешения и нагрева. Пластификаторы в зависимости от стадий их синтеза могут быть классифицированы как мономерные либо полимерные пластификаторы, которые частично определяются их молекулярной массой. Предпочтительнее классифицировать пластификаторы на основе их химической структуры и характерного действия при использовании для ПВХ.

Определение пластификатора системой *IUPAC* фокусируется на характеристиках его действия при комбинировании с полимером, и не учитывают химическую структуру и физические свойства пластификатора. Поэтому первые технические публикации содержали неопределенные классификации, основанные на наблюдаемых выполняемых функциях. Попытки корреляции конкретных свойств пластификаторов с выполняемыми функциями оказались безуспешными; сделать обобщение стало возможным только после разработки больших, логически последовательных баз данных по свойствам гибкого ПВХ как функции различного содержания пластификатора (например, от 20 до 90 phr) для различных коммерческих и экспериментальных пластификаторов [12]. Ключевые эксплуатационные свойства зависят от уровня содержания пластификатора (phr), а также от его химического типа. Более того, вариации в изомерной структуре и гомологах внутри данного химического семейства вносят вклад в варьирование эксплуатационных свойств, которые были определены для композиций эластичного ПВХ. В табл. 5.1 представлены основные химические классы пластификаторов ПВХ в зависимости от ключевых критериев функционирования.

Систематическое сравнение пластификаторов облегчается за счет разделения всех типов пластификаторов на три подгруппы, в зависимости от характеристик их действия в ПВХ:

- Общего назначения: пластификаторы, придающие ПВХ необходимую гибкость вместе с благоприятным балансом оптимальных свойств и низкой стоимости. Ими являются диалкилфталаты, начиная с диизогептил (*DIHP*) и заканчивая диизодecil (*DIDP*), включая дешевые масла, называемые «наполнителями».
- Функциональные пластификаторы: придают вторичные функциональные свойства, необходимые ПВХ вне типа стабилизаторов общего назначения, устанавливая при этом более высокую стоимость. В табл. 5.1 эти ключевые функции названы как «сильный сольватер», «низкотемпературные» и «слаболетучие». К ним относятся специфичные фталаты и другие типы пластификаторов. Сильные сольватеры характеризуются высокой полярностью и/или высокой ароматичностью. Наоборот, низкотемпературные типы, такие как алифатические двухосновные сложные эфиры, менее сольватированы и характеризуются большей диффузионностью. Слаболетучими являются высокомолекулярные пластификаторы, такие как тримеллитаты и сложные полиэфиры (полимерные).
- Специальные пластификаторы: придают свойства, обычно связанные с получением эластичного ПВХ со специальными характеристиками. Эти исключительные характеристики обычно являются функцией классов специфичных химических пластификаторов и могут изменяться в зависимости от изомерной структуры и/или гомолога. Такие свойства представлены в табл. 5.1 как «слабодиффузионный», «стабильность» и «огнестойкость». Только несколько фталатов отвечают этим специфичным требованиям. Пластификаторы на основе

Таблица 5.1. Классы пластификаторов и сетка выполняемых функций

Класс	Общее назначение	Функциональные пластификаторы			Специальные пластификаторы		
		Сильный сольватер	Низкотемпературный	Слаболетучий	Слабодиффузионный	Стабильность	Огнестойкость
Фталаты	×	✓	✓	✓	✓		✓
Тримеллитаты				×	✓		
Алифатические двухосновные сложные эфиры			×				
Сложные полиэфиры				×	×		
Эпоксиды			✓	✓		×	
Фосфаты			✓				×
Наполнители	×						
Смешанные		×		×	×		

× – первичная функциональная характеристика.

✓ – вторичная функциональная характеристика.

сложных полиэфиров придают низкую летучесть и низкую диффузионность вместе с малым количеством дыма (в отсутствие ароматичности) при горении. Эпоксидные пластификаторы обеспечивают ПВХ дополнительную термическую стабильность; фосфатные и галогенированные пластификаторы придают огнеупорные свойства. Специальные пластификаторы имеют даже более высокую стоимость, чем функциональные пластификаторы.

В табл. 5.1 первичные функциональные характеристики для каждого химического класса обозначены «x», в то время как «√» обозначает вторичные функции, связанные с продуктами данного класса пластификаторов. Тонкости в формулировании действия пластификатора и его стоимость обуславливают выбор предпочтительных изомеров и гомологов из любого химического класса или их комбинаций. Фталаты являются одним из наиболее широко используемых классов пластификаторов ПВХ. Было показано, что они обеспечивают наиболее полный набор необходимых функциональных свойств для гибкого ПВХ. Их стоимость и доступность дополнительно подтверждают их предпочтительность. В то время как исторически предметом выбора являлся *DOP* (ди-2-этилгексил фталат), текущий рынок пластификаторов общего назначения включает диалкил фталаты, которые являются немногими отличными гомологами *DOP*, такими как диизогептил (C_7), диизооктил (C_8), диизононил (C_9) и диизодецил (C_{10}) фталаты; вместе их использование превышает 80% мирового рынка пластификаторов. Следует отметить, что класс фталатных пластификаторов проявляет себя во всех функциональных категориях, обозначенных «√». Сравнения функций данных материалов представлены в разделах 5.5–5.9.

Сложные фталатные эфиры получают этерификацией двух молей одноатомного спирта с одной молей фталевого ангидрида. Хотя сложные фталатные эфиры могут быть получены из различных спиртов, диалкозон спиртов, используемых для получения пластификаторов для ПВХ, обычно ограничивается от C_4 до C_{13} спиртов. Сложные фталатные эфиры, полученные из спиртов ниже C_4 , слишком летучи, в то время как сложные фталатные эфиры, синтезированные из спиртов выше, чем C_{13} обладают ограниченной совместимостью. Многие коммерческие фталаты получают с использованием смеси мономерных спиртов, как, например, бутанол с 2-этилгексанолом или смесей линейных гептанола, нонанола и ундеканолола. Ди-2-этилгексил фталат, получаемый из 2-этилгексанола устанавливает стандарт, с которым можно сравнивать остальные пластификаторы.

Наполнители представлены в категории пластификаторов общего назначения, потому что они обычно используются вместе с фталатами для снижения стоимости гибкого ПВХ общего назначения. Эти дешевые масла ограниченно совместимы с ПВХ; например, нафтеновые углеводороды могут использовать до 35 %масс. в диалкил фталатных пластификаторах, в то время как алифатические углеводороды можно использовать в количестве, не более чем 10 %масс. Более высокомолекулярные фталаты не подходят к использованию в количествах, в которых используются наполнители, по причине их пониженной совместимости с ПВХ. Использование хлорированных парафиновых наполнителей не очень распространено в США, но во всем мире они используются как вторичные пластификаторы. Хлорированные парафины получают хлорированием углеводородов до достижения содержания хлора 30–70%. Такие вторичные пластификаторы используются для снижения стоимости

и улучшения огнестойкости. Пластификаторы с низким содержанием хлора имеют низкую удельную массу, вязкость, цвет, в то время как более высокое содержание хлора придает высокую огнестойкость.

«Функциональные пластификаторы» делятся на три подгруппы:

- * «ФП-СС», сильный сольват;
- * «ФП-НТ», низкотемпературные;
- * «ФП-СЛ», слаболетучие.

К выбранным фталатным кандидатам свой вклад в необходимые функциональные свойства вносят и другие химические структуры.

«ФП-СС» (сильный сольват) является результатом повышенной полярности и/или ароматичности. Таким образом, низкомолекулярные фталаты, такие как дигексил и бутил, октил, а также бутилбензилфталат попадают в эту категорию; эти пластификаторы вносят свой вклад в процесс испарения при переработке и выпаривании при конечном использовании. Более того, имеются несодержащие фталат пластификаторы высокой ароматичности, которые выступают в качестве сильных сольват. Такими материалами являются сложные бензоатэфиры и три(крезил) фосфат.

«ФП-НТ» — это низкотемпературные фталаты, полученные на основе нормальных или линейных спиртов. Эти неразветвленные алкильные группы придают улучшенные низкотемпературные свойства во всех классах пластификаторов. Целый класс алифатических двухосновных сложных эфиров способствует исключительно низкотемпературным свойствам. Их получают этерификацией одного моля двухосновной карбоновой кислоты, такой как адипиновая или азелаиновая кислоты, с двумя молями одноосновного спирта. Низкомолекулярные спирты используются с высокомолекулярными кислотами, и наоборот, так, чтобы общее содержание углерода на молекулу варьировалось от C_{18} до C_{26} . Это поддерживает соотношение неполярной части к полярной, необходимое для обеспечения совместимости ПВХ наряду с приданием низкотемпературных свойств. Ди-2-этилгексиладипат является стандартным и наиболее широко применяемым пластификатором данного класса. Ди-2-этилгексилазеланиат, ди-2-этилгексилсебацаниат и диизонониладипат используются для низкотемпературных применений, которые требуют низкой летучести пластификатора.

Взаимосвязь структуры пластификатора с низкотемпературными свойствами будет описана в разделах 5.5–5.9.

«ФН-СЛ» представляют собой слаболетучие пластификаторы, в первую очередь из-за их высокой молекулярной массы, что также обуславливает низкое давление паров. Высокомолекулярные фталаты, функционирующие как «СЛ» пластификаторы, включают соединения с молекулярной массой выше, чем у *DIDP* (446). Увеличивая молекулярный вес фталатов, увеличивается соотношение неполярной части к полярной до полной потери совместимости с ПВХ, которая имеет место при достижении молекулярной массы выше, чем у *DTDP* (530). Высокомолекулярные фталаты с низкой летучестью и совместимостью с ПВХ включают *DIUP*, *DTDP*, *91 IP* и *DUP*; все они представлены в табл. 5.2. Два химических класса отмечены к использованию в качестве слабо летучих пластификаторов — тримеллитаты и сложные полиэфиры.

Таблица 5.2. Акронимы, химический состав и факторы замещения пластификаторов

Акроним	Химическая структура	Молекулярная масса	Фактор замещения*
<i>Фталаты</i>			
<i>BBP</i>	бутил, бензил	са. 812	0,94
<i>BOP</i>	бутил, 2-этилгексил	са. 865	0,94
<i>DHP</i>	ди(изогексил)	884	0,96
<i>DIHP</i>	ди(изогептил)	862	0,97
<i>DOP</i>	ди(2-этилгексил)	890	1,00
<i>DIOP</i>	ди(изооктил)	890	1,01
<i>DCP</i>	ди(2-нормальный октил)	890	NA
<i>DINP</i>	ди(изононил)	418	1,06
<i>DIDP</i>	ди(изодецил)	446	1,10
<i>DIUP</i>	ди(изоундецил)	474	1,16
<i>UDP</i>	ди(изо C ₁₁ , C ₁₂ , C ₁₃)	са. 502	1,21
<i>DTDP</i>	ди(изотридецил)	580	1,27
<i>Линейные фталаты</i>			
<i>DBP</i>	ди(<i>n</i> -бутил)	278	0,86
<i>79P</i>	ди(линейные C ₇ , C ₉)	са. 390	1,00
<i>NHDP(610P)</i>	ди(<i>n</i> -C ₆ , C ₈ , C ₁₀)	са. 418	0,99
<i>DNNP</i>	ди(<i>n</i> -нонил)	418	0,94
<i>L9P</i>	ди(линейный нонил)	418	0,99
<i>7911P</i>	ди(линейные C ₇ , C ₉ , C ₁₁)	са. 418	1,00
<i>911P</i>	ди(линейные C ₉ , C ₁₁)	са. 446	1,05
<i>DUP</i>	ди(линейные C ₁₁)	474	1,14
<i>Тримелитаты</i>			
<i>NODTM</i>	три(<i>n</i> -C ₈ , C ₁₀)	са. 592	1,12
<i>TOTM</i>	три(2-этилгексил)	546	1,17
<i>TIOTM</i>	три(изооктил)	546	1,19
<i>TINTM</i>	три(изононил)	588	1,27
<i>Адипиматы</i>			
<i>79A</i>	ди(линейные C ₇ , C ₉)	са. 370	0,90
<i>DOA</i>	ди(2-этилгексил)	370	0,98
<i>DIOA</i>	ди(изооктил)	370	0,94
<i>Фосфаты</i>			
<i>DDP</i>	изодецил, дифенил	390	0,96
<i>TOF</i>	три(2-этилгексил)	435	1,00
<i>TCP</i>	трикрезил	368	1,31
<i>Эпоксиды</i>			
<i>OET</i>	2-этилгексил эпоксиаллат	са. 410	0,96
<i>ESO</i>	эпоксицированное соевое масло	са. 1 000	1,10
<i>Другие</i>			
<i>DOTP</i>	ди(2-этилгексил)терефталат	390	1,03
<i>DINCH</i>	ди(изононил) циклогексан-1,2-ди-карбоксилат	422	NA

* Фактор замещения (*PHR*), необходимый для твердости по твердметру 80A при комнатной температуре в эквивалентности от содержания *DOP* (52,9 phr).

Тримеллитаты являются продуктом взаимодействия трех молей одноатомного спирта и тримеллитатого ангидрида (ТМА). Третья алкильная группа по сравнению со фталатом способствует более высокой молекулярной массе; третья сложнэфирная группа способствует более значительной полярности для поддержания ПВХ совместимости.

«Специальные пластификаторы» также делятся на три подгруппы:

- «СП-СД» — для слабой диффузии;
- «СП-Стаб» — для стабилизирующего действия;
- «СП-ОС» — для придания ПВХ огнестойкости.

Низкая диффузия достигается за счет высокой молекулярной массы и более разветвленных изомерных структур. Диизодецил фталат (*DIDP*) и диизотридецил фталат (*DTDp*) придают повышенную сопротивляемость диффузионно-контролируемым потерям пластификатора и иногда используются в сочетании с более дорогими диффузионно-устойчивыми пластификаторами. Однако класс сложных полиэфиров внутри своей категории известен благодаря своему выдающемуся действию.

Полимерные пластификаторы — это обычно сложные полиэферы с молекулярной массой от 1000 до 8000. Полиэтиленовые и тройные сополимеры по молекулярной массе могут варьироваться до > 500 000. Сложные полиэферы получают этерификацией пропиленгликоля или бутилен-гликоля с алифатическими двухосновными кислотами. Чем больше вязкость пластификатора или молекулярная масса, тем сильнее его действие. Полимерные пластификаторы состоят из разветвленных структур и более устойчивы к диффузионным потерям, чем основанные на линейных изомерных структурах; с другой стороны, они более чувствительны к окислительному воздействию. Полярность или соотношение кислорода к углероду также способствует устойчивости полимерных пластификаторов к экстракции. Материалы с меньшей полярностью проявляют лучшую устойчивость к экстракции полярными экстрагирующими жидкостями, такими как мыльная вода. Сообщается, что полимерный глутурат известен как реагент, придающий отличную устойчивость к действиям погодных условий [13].

Интересно, что тримеллитатные пластификаторы демонстрируют улучшенную сопротивляемость к диффузионно-контролируемым потерям только при определенных условиях. Тримеллитаты в сочетании с пластификаторами на основе сложных полиэфиров регулируют миграцию из ПВХ прокладок холодильников, что может привести к разрушению дверной обкладки. Тем не менее тримеллитаты не смогли обеспечить снижение диффузионности пластификатора в ходе испытаний с погружением в масло.

Сложные эфиры пентаэритрита относятся к типу «разносторонних» пластификаторов, которые способствуют и низкой летучести, и низкой диффузионности. Пентаэритритол и дипентаэритритол являются тетра- и гексаспиртами соответственно; для получения пластификаторов их этерефицируют паром жесткоцепных жирных кислот. *Hercoflex*® 600 является сложным тетраэфиром пентаэритрита, а 707 является смесью сложных тетра- и гексаэфиров, использующих смесь пентаэритрита и дипентаэритрита. Их молекулярные массы составляют примерно 600 и 750 соответственно, что способствует как низкой летучести, так и низкой диффузионности.

Эпоксидные пластификаторы увеличивают термическую и УФ-стабильность ПВХ. Они являются единственным классом пластификаторов, которые подвергаются процессу химического прививания к ПВХ полимеру в местах лабильных хлоридов в присутствии стабилизаторов на основе смешанных металлов [14]. Этот химический класс состоит преимущественно из двух классов натуральных эпоксидированных продуктов. Эпоксидированные масла, такие как соевое (*ESO*) и льняное (*ELSO*) масла получают с использованием перуксусной кислоты, которая добавляет эпоксидированные структуры к ненасыщенным участкам (двойным связям). Эти масла имеют молекулярную массу примерно 1000, заставляя их функционировать в качестве слаболетучих пластификаторов. Другая группа эпоксидированных пластификаторов представлена октилэпокситаллатом (*OET*). Это продукт эпоксидирования сложного эфира таллового масла, который является продуктом этерификации кислот таллового масла. *OET* имеет молекулярную массу, равную примерно 410, и является сложным моноэфиром. Это обуславливает его ограниченную совместимость с ПВХ, которая способствует меньшей вязкости пластиволя и низкотемпературным свойствам. Первичные эксплуатационные свойства эпоксидных пластификаторов заключаются в их роли в стабилизации ПВХ, которую они выполняют при содержании менее 10 phr. Следовательно, в то время когда они вносят свой вклад в пластификацию ПВХ, вторичные эффекты пластификаторов будут минимизированы.

Огнеупорные пластификаторы включают галогенированные (преимущественно бромированные) фталаты и фосфаты. Сложные эфиры бромированных фталатов получают этерификацией тетрабромфталевого ангидрида различными спиртами, в основном 2-этилгексанолом. Фосфатные пластификаторы, которые могут рассматриваться как «неорганические сложные эфиры», получают медленным добавлением фосфорсодержащего оксихлорида к спирту или фенолу. Высокоароматичный трикрезил фосфат (*TCP*) является самым эффективным огнезащитным агентом, но при горении создает много дыма. Триалкилфосфаты (типа *TOF*) обладают менее эффективными огнеупорными свойствами. Коммерческие фосфатные пластификаторы используют сочетания арил, C_6 и C_{10} алкильных групп в целях достижения баланса огнестойкости, летучести и эффективности. Сочетание фосфатных пластификаторов, триоксида сурьмы и бората цинка приводит к получению превосходного огнестойкого ПВХ для использования в покрытиях кабелей и изолировании электрики [16]. Фосфатные пластификаторы можно комбинировать со фталатами для снижения стоимости состава.

Разносторонние пластификаторы включают сложные эфиры фталатного типа, бензоаты, сульфонаты, сложные эфиры пентаэритрита, соль лимонной кислоты и другие аналогичные материалы.

Сложные эфиры фталатного типа включают ди(2-этилгексил)мета (или «изо») фталат (*DOIP*), и ди(2-этилгексил)пара (или «тере»)фталат (*DOTP*), которые являются изомерными структурами *DOR*. *DOTP* является промышленно доступным материалам со стоимостью близкой к *DOP*; в разделе 5.8 представлены эксплуатационные характеристики *DOIP* и *DOTP*. *Hexamoll® DINCH* — это ди(изононил)цидоексан-1,2-ди-карбоксилат [17], продукт гидрирования соответствующего сложного эфира ди- C_9 -фталата (*DINP*). Как показано в [15], его функциональные

действие в ПВХ аналогично двойнику фталата, за исключением того, что он имеет меньшую растворимость в ПВХ. Соединение *DINCH* было недавно введено компанией *BASF* в качестве кандидата для применения в тех областях, где важна безопасность для здоровья и окружающей среды. Эти ограничения связаны с недавним введением нового пластификатора на основе сложного триэфира, полностью лишённого углеводородных колец; он одобрен к применению в медицине, а также в качестве слабодымящей изоляции для электропроводов [18].

Бензоаты являются продуктами этерификации бензойной кислоты и некоторых гликолей, как правило, диолов. Предпочтительными гликолями являются дипропилен-гликоль и бутан-диолы. Одним из обычно применяемых бензоатов является дипропилен гликоль дибензоат (*DPGDP*, коммерческая марка — *Benzoflex*® 9-88). Он используется преимущественно для половых покрытий из ПВХ благодаря его устойчивости к растворению, и, как сообщается, он регулирует выпотевание пластификатора в асфальтовый клей. *Benzoflex*® 1046 является смешанным сложным эфиром бензоата *Texanol*®. *Texanol* является маслянистым сложным эфиром, продуктом реакций конденсации Алдола и Тищенко трех молей изобутиральдегида. Этерификация бензойной кислоты приводит к образованию смешанных сложных эфиров. Их предпочтительно использовать при отливе половых покрытий из ПВХ, при которых бензоат способствует легкости переработки, в то время как низкий молекулярный вес способствует твердости, получению стойкой к травлению поверхности благодаря выпариванию.

Сульфонаты также проявляют значительную растворяющую способность по отношению к ПВХ. *Mesamol*® — продукт компании *Bayer*, является сложным эфиром фенол крезила пентадециловой сульфоновой кислоты. Как сообщается, он устойчив к гидролизу и диффузионно-регулируемым потерям пластификатора.

Соли лимонной кислоты продвигаются для использования для ПВХ, встречая при этом значительные токсикологические и/или внешние ограничения. Тем не менее неразбавленная лимонная кислота не отвечает требованиям совместимости с ПВХ. Следовательно, пластификаторы на основе лимонной кислоты являются сложными тетраэфирами, полученными по реакции одного моля органической кислоты (с одной спиртовой группой) с тремя молями спирта, который этерифицирует три кислотные группы.

5.5. Действие пластификатора

В предыдущем разделе обобщены ключевые классы пластификаторов и их соответствующие эксплуатационные характеристики. Внутри каждого класса имеется разнообразие изомерных структур и гомологов, которые приводят к заметным вариациям в проявляемом действии. Класс фталатов включает большое разнообразие изомеров и гомологов, которые могут использоваться как пластификаторы ПВХ. Затем этот класс может использоваться для оценки влияния химической структуры на ПВХ. Обобщения, сделанные на основе структур фталатов, сделаны также для их перевода в другие химические классы. Функциональные пластификаторы (ФП), придающие низкую летучесть, включают соединения с высокой молекулярной массой, выше чем у *DIDP* (446) и меньшей степенью разветвленности

(стойкость к окислению). Линейные алкильные структуры придают низкотемпературные свойства, а также низкую летучесть. Все алифатические двухосновные сложные эфиры, такие как адипаты, способствуют прекрасным низкотемпературным свойствам. Химические структуры, способствующие улучшенным низкотемпературным свойствам, обычно приводят к низким вязкостям пластифолов благодаря их собственной низкой вязкости; аналогично, их пониженная склонность к сольватации полимера ПВХ способствует улучшенной вязкостной стабильности в условиях хранения. Отрицательной стороной является то, что низкотемпературные пластификаторы снижают совместимость с ПВХ и диффузионно-регулируемые потери пластификатора при конечном использовании. Октилэпокситаллат (ОЕТ) и три(2-этилгексил) фосфат проявляют функции, аналогичные низкотемпературным пластификаторам.

Функциональные пластификаторы с сильными сольватными свойствами включают фталаты высокой полярности и ароматичности. Эти структурные особенности также способствуют повышенной летучести благодаря коротким неполярным хвостам. Не содержащие фталат пластификаторы, характеризующиеся сильной сольватирующей способностью, представляют собой высокоароматичные (бензоаты, ТСП) или другие полярные структуры, такие как сульфонаты. Эпоксипластификаторы способствуют значительному увеличению термостабильности, а также приданию пластичных свойств как следствие их молекулярной структуры. Иными словами, эпоксидированные масла (с молекулярной массой около 1000) способствуют низкой летучести, в то время как сложный моноэфир ОЕТ придает низкотемпературные свойства.

Тщательные исследования строго контролируемых модельных составов, приготовление образцов и создание соответствующих условий показали наличие корреляции между конкретными свойствами пластификатора и его действием в ПВХ [19–22].

Ключевые физические свойства коррелируют с действием пластификатора в ПВХ только в том случае, когда сравнения ограничиваются гомологами одного химического класса. Дальнейшая корреляция физических свойств конкретного пластификатора с его действием в ПВХ является смешанной; суммирование ключевых физических и функциональных свойств пластификаторов ПВХ это подтверждает [15]. Только слабое химическое взаимодействие между пластификатором и полимерами ПВХ позволяет рассчитать предполагаемую удельную массу пластифицированных композиций на основе ПВХ. До сих пор такая химическая взаимосвязь препятствовала количественному предсказанию потерь пластификатора за счет испарения (т. е. использования давления паров) или диффузионно регулируемой миграции [19, 23–25]. С другой стороны, окислительная или гидролитическая деградация имеет противоположный эффект при попытке предсказания быстрого извлечения из ПВХ.

Цвет пластифицированных композиций ПВХ обычно не изменяется при введении пластификатора. Это связано с тем, что коммерческие пластификаторы практически бесцветны. Сильно окрашенные (желто-коричневые) пластификаторы будут придавать композициям ПВХ нежелательный цвет. Влияние различных пластификаторов на механические свойства соединений ПВХ представлены в табл. 5.3.

Таблица 5.3. Типичные свойства виниловых ПВХ-продуктов общего назначения

	Жесткие	Полужесткие	Эластич- ные	Очень гибкие	Чрезвычайно гибкие
<i>DINP</i> , phr	0	84	50	80	600
%масс. композиции	0	25	33	44	86
Типичные свойства					
Удельный вес, 20/20 °С	1,40	1,26	1,22	1,17	1,02
Твердость по Шору 80А, 15 с	-	94	84	66	< 10
Жесткость при изгибе ^a при 23 °С:					
МПа	> 900	69	12	3,4	-
psi	> 130 000	10 000	1700	500	-
Предел прочности на разрыв ^b :					
МПа	> 41	31	21	14	-
psi	> 6000	4500	3100	2000	-
Растяжение ^b , %	< 15	225	295	400	-
Хрупкость ^c :					
°С	> 23	-16	-32	-47	-
°F	> 73	+3	-26	-53	-
Примеры	Бутылки, трубы, наружная обшивка	Солнечные очки, подшвы, тонкие пленки, покрывала	Настенные покрытия, переплеты, ки- обивка, садовые шланги	Обувь, перчат- ки	Рыболовные снасти

^a ASTM D 747.^b ASTM D 882.^c ASTM D 746.

Источник: Krauskopf, L G., in *Encyclopedia of PVC, 2nd ed.*, Mass, N. L and Heiberger, C. A. (Eds.), Marcel Dekker (1988), p. 149).

Этот пример показывает типичные свойства ПВХ общего назначения, содержащего *DINP* на уровне от нуля (жесткий ПВХ) до 600 phr. Средний расход пластификаторов в эластичном ПВХ составляет от 50 phr. В полезных коммерческих продуктах обычно варьируется от 20 до 100 phr; рыболовные принадлежности с расходом около 600 phr, являются исключением.

Достоверные обобщения взаимосвязей между структурой пластификатора и его действием требуют проведения весторонних расчетов с использованием точных модельных составов, сырья, методик приготовления образцов и создания условий измерения и каталогизирования данных. Подобные исследования были описаны в [12]. В других работах эти данные использовались для проведения анализа и сравнения различных коммерческих и экспериментальных пластификаторов [15, 23, 26–28]. Перевод данной информации в специфичные требования к свойствам гибких продуктов ПВХ может быть улучшен за счет информативности некоторых обобщений, значимых для свойств, на которые влияют химическая структура пластификатора, а также его содержание (phr) в ПВХ, а именно:

- твердость (мягкость) существенно зависит от содержания пластификатора, а также от его типа, от которого также зависит эффективность пластификатора;
- предел прочности на разрыв и критическое удлинение (% удлинения при разрыве) зависят от уровня содержания пластификатора, но эти свойства не существенно меняются при изменении типа пластификатора для ПВХ, который должен быть твердым при комнатной температуре;
- модули (жесткость, гибкость) могут быть определены при растягивающем напряжении (*ASTM D 882*) со специфичным уровнем деформации или при напряжении изгиба (*ASTM D 747*), либо напряжении кручения (*ASTM D 1043*). Значения модулей значительно изменяются в зависимости от содержания пластификатора и немного в зависимости от типа (эффективности) пластификатора, если измерены при комнатной температуре и сформулированы по твердости. Использование трех различных методов определения модулей при комнатной температуре приводит к получению сильно отличающихся абсолютных значений из-за различий в напряжениях удлинения, сжатия и сдвига, предусмотренных методиками;
- низкотемпературные свойства (как низкотемпературный модуль, так и хрупкость) существенно зависят от содержания пластификатора (phr) и его типа. Значения низкотемпературного модуля определяются по *ASTM D 1043* (T_g), а хрупкость по *ASTM D 746* (T_g).

Различия в изомерной структуре первоначально обусловлены природой алкильного компонента. Конфигурации зависят от исходных материалов и процессов применяемых для получения спиртов класса пластификаторов. Пластификаторы, полученные с применением более линейных (менее разветвленных) молекулярных структур, более эффективны и придают улучшенные низкотемпературные свойства, а также устойчивость к выпариванию и окислению [29, 30]. Краускопф [31] разделил эффекты действия пластификатора в зависимости от пяти различных степеней разветвления с использованием товарных сортов ди(C_8), ди(C_9), и ди(C_{10}) фталатов; они были сгруппированы следующим образом:

- нормальные: на 100% неразветвленные; изначально научный продукт, за исключением ограниченного количества коммерческих продуктов, основанных на смеси нормальных C_8 , C_9 и C_{10} спиртов;
- линейные: смесь нормальных и монометильных разветвленных спиртов. Такие «линейные» спирты получают гидроформилированием (оксопроцесс) нормальных альфа-олефинов. Получаемый спирт характеризуется приблизительным молярным соотношением нормальных изомеров к 2-метил разветвленным равным 70/30;
- слабозазветвленные (СлР): первоначальная смесь монометил- и диметилразветвленных спиртов. С коммерческой точки зрения «слабозазветвленные» спирты являются продуктами гидроформилирования октенов, которые в свою очередь являются димеризованными нормальными бутенами. Получаемый в результате спирт (нонанол) представляет собой случайную смесь монометил-октанолов и диметилгептанолов;

- * умеренно разветвленные (УР): первоначально диметил- или моноэтил (например, 2-этилгексил) разветвленные; они функционируют как основной тип пластификаторов категории «общего назначения». «Умеренно разветвленный» нонанол является продуктом гидроформилирования смешанных олефинов, полученных димеризацией смеси пропилена и нормального бутена. Полученный олефин представляет собой смесь гексенов, гептенов и октенов, которые разделяются при помощи перегонки. Октены гидроформилируют с получением смесей нонанолов, первоначально состоящих из диметилзамещенных C_9 соединений;
- * сильно разветвленные (СР): тройные метилразветвленные соединения; специфичный, но доступный в Европе продукт. «Сильноразветвленные» нонанолы являются продуктами гидроформилирования триметилразветвленных пентенов, которые являются продуктами димеризованного изобутена; получаемый спирт является 3,5,5-триметилгексанолом. Они очень чувствительны к действию окислителей, при этом проявляют повышенную стойкость к диффузионности.

Эти отличия в степенях разветвления представляют измеряемые эффекты влияния на свойства ПВХ, в частности эффективности пластификации, низкотемпературных свойств, диффузионности, летучести и устойчивости по отношению к окислительной и термической деградации. Нормальные фталаты C_9 характеризуются фактором замещения (SF), равным 0,94, в то время как пластифицирующая эффективность «линейного» нонилфталата равна аналогичной в случае DOP величине ($SF = 1,00$). При сравнении действия в ПВХ равной твердости, «линейный» фталат лишь немного отстает от нормального нонилфталата по показателям низкотемпературных свойств и летучести. «Умеренно разветвленный» $DINP$ проявляет меньшую пластифицирующую эффективность ($SF = 1,06$) и лишь немного уступает в низкотемпературных свойствах и летучести нормальному нонилфталату. По сравнению с действием DOP для твердости при комнатной температуре, умеренно разветвленный $DINP$ обеспечивает равные низкотемпературные свойства с существенно меньшей летучестью. Действие «слаборазветвленного» $DINP$ схоже с действием смеси ди(нормального нонил)фталата и умеренно разветвленного $DINP$ при соотношении 50/50.

Уэди исследовал серию разработанных изомерных разновидностей $DINP$, а также их влияние на действие пластификатора в ПВХ [30]. Сделанные им выводы согласуются с обобщениями, приведенными выше.

5.6. Эффективность пластификатора

Эффективность пластификатора может быть определена как функция твердости ПВХ по твердомеру. Аналогичные сравнения могут быть сделаны и для других механических свойств, но достоверность теста на твердость и установившаяся практика назначенной величины твердости при комнатной температуре подтверждает надежность его использования для определения эффективности пластификации. На рис. 5.1 проиллюстрировано количественное определение эффективности пла-

стификатора, выраженной как «фактор замещения» (SF), в данном случае значения твердости сравнены для умеренно разветвленного $DINP$ с ПВХ, пластифицированного ди-2-этилгексил фталатом (DOP).

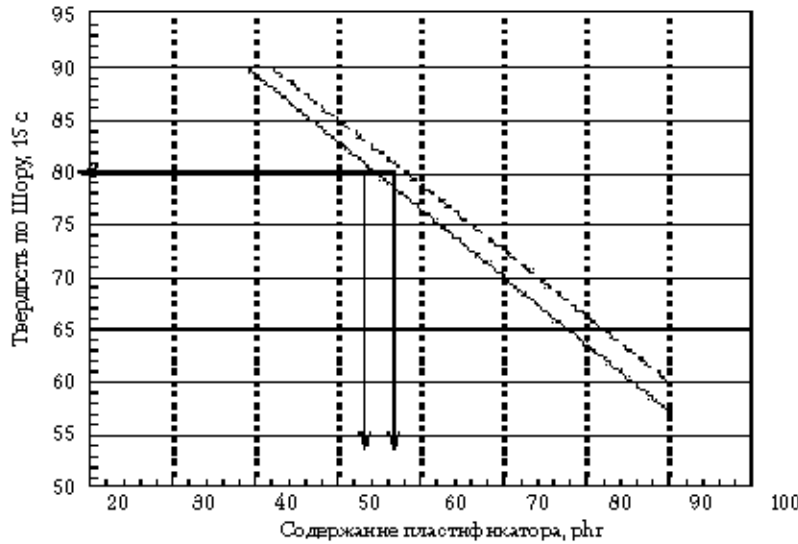


Рис. 5.1. Твердость $DINP$ по Шору (шкала А) по сравнению с DOP
 Источник: Krauskopf, L. G., in *Handbook of PVC Formulating*, Wickson, E. J. (Ed.) (1993) Wiley, New York, p. 171

Видно, что твердость обеспечивается при содержании DOP 52,9 phr, в то время как для обеспечения той же твердости необходимо 56,2 phr $DINP$. Таким образом, фактор замещения для $DINP$ в зависимости от DOP равен 1,06, как видно из уравнения (5.1):

$$SF = \frac{\text{Содержание пластификатора (phr) в твердости 80}}{\text{Содержание } DOP \text{ в твердости 80}} = \frac{56,2 \text{ phr } DINP}{52,9} \quad (5.1)$$

Фактор замещения показывает, что умеренно замещенный $DINP$ на 6% менее эффективен, чем пластифицирующая способность DOP . Иными словами, $DINP$ должен вводиться в количестве, на 6% превышающем обычно содержание DOP , чтобы достичь той же твердости или мягкости. Было установлено, что это соотношение (фактор замещения) соблюдается для значений содержания пластификаторов в диапазоне 20–90 phr. Далее, вопрос приемлемости опирается на сравнительные стоимости составов и другие критические свойства, обеспечиваемые при твердости при комнатной температуре. В общем случае было установлено, что при сравнении при одинаковой твердости, ПВХ пластифицированный умеренно разветвленным $DINP$ будет обладать более предпочтительными низкотемпературными свойствами,

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние себестоимости на срок до 6 лет)

Не следует использовать данную информацию для принятия решений, связанных с юридическими вопросами. Для получения дополнительной информации обращайтесь к автору.

а также существенно меньшими потерями пластификатора благодаря своей летучести и диффузионным свойствам. Большинство промышленных сортов и множество экспериментальных пластификаторов были оценены в ПВХ в широком диапазоне значений их содержания (phr). Ведение каталога эксплуатационных характеристик способствует более простому и точному сравнению стоимости составов при определенных значениях твердости, а также определенных значениях содержания пластификаторов. Специальная компьютерная программа включает возможности оптимизации в зависимости от содержания наполнителя, а также выбора пластификатора и прогнозируемых свойств ПВХ [22]. В табл. 5.2 представлены значения пластифицирующей эффективности, определенные для коммерческих сортов пластификаторов, а также акронимы, химические составы и значения молекулярных масс.

5.7. Низкая температура

В табл. 5.4 и 5.5 представлены температуры изгиба (T_g) и хрупкости (T_c) ПВХ, пластифицированного различными пластификаторами. В табл. 5.4 сравниваются низкотемпературные свойства, сформулированные для одинаковой твердости при комнатной температуре (твердомер 80A); табл. 5.5 демонстрирует низкотемпературные свойства при равном содержании пластификатора (50 phr) в соответствии с рецептом, который, как правило, использовался для проверки действия пластификатора.

Видно, что для данных алкильных структур класс тримеллитатов обеспечивает близкие или даже несколько улучшенные низкотемпературные свойства по сравнению со фталатными аналогами по причине того, что необходимо большее количество пластификатора для достижения необходимой твердости при комнатной температуре, из-за меньшей пластифицирующей эффективности тримеллитатов по сравнению со фталатами. С другой стороны, пластификаторы на основе адипатов способствуют значительно лучшим низкотемпературным свойствам (в диапазоне от -25 до -35 °C) в сравнении с их фталатными копиями, не смотря на то что они более эффективны (фактор замещения $< 1,00$) при достижении твердости при комнатной температуре. Более линейные алкильные структуры в пластификаторе способствуют улучшенным низкотемпературным свойствам (в диапазоне от -5 до -7 °C) по сравнению с разветвленными изомерами. Они также характеризуются более низкими факторами замещения (более высокой пластифицирующей эффективностью) для достижения твердости при комнатной температуре. Следует отметить, что конечные продукты должны пройти необходимые испытания низкотемпературных свойств независимо от их формы.

Таким образом, результаты испытаний ПВХ, поставляемых потребителям, могут зависеть от факторов, отличных от прогнозного состава. Например, недостаточно расплавленные, некачественно обработанные или же поврежденные образцы могут совершенно разрушиться в ходе испытаний механических свойств.

Более того, перевод каталогизированных значений требует достаточной опытности. Например, качественно изготовленная ПВХ изоляция для электрических проводников подвергается низкотемпературным испытаниям на изгиб при температурах примерно -15 °C, ниже чем значения прогнозируемой хрупкости (T_c в соответствии с *ASTM D 746*) ПВХ-смеси.

Таблица 5.4. Низкотемпературные свойства ПВХ ненаполненных, общего назначения и полученных для достижения твердости при комнатной температуре по твердомеру 80А

	$T_{иr}$, °С ^a	T_x , °С ^b
<i>Фталаты</i>		
<i>BBP</i>	-10,7	-12,1
<i>BOP</i>	-25,8	-31,1
<i>DIHP</i>	-24,6	-32,9
<i>DOP</i>	-27,7	-34,9
<i>DIOP</i>	-27,5	-32,8
<i>DOTP</i>	-31,9	-36,5
<i>DINP</i>	-29,2	-35,8
<i>DIDP</i>	-31,6	-37,8
<i>DIUP</i>	-32,2	-37,8
<i>UDP</i>	-32,8	-41,8
<i>DTDP</i>	-39,3	-12,9
<i>610P</i>	-36,1	-45,5
<i>79P</i>	-35,7	-40,2
<i>791 IP</i>	-34,9	-42,2
<i>L9P</i>	-37,4	-44,4
<i>911P</i>	-39,8	-47,6
<i>DUP</i>	-43,0	-53,7
<i>Тримелитаты</i>		
<i>TOTM</i>	-29,4	-39,0
<i>TIO TM</i>	-27,5	-37,8
<i>TINTM</i>	-31,4	-38,8
<i>Адипаты</i>		
<i>DOA</i>	-50,9	-61,7
<i>DIOA</i>	-49,3	-63,2
<i>DINA</i>	-51,6	-64,4
<i>79A</i>	-52,5	-66,1

Состав ПВХ по массе: ПВХ – 100, пластификатор (концентрация подбирается специально), жидкий Ba/Cd/Zn стабилизатор – 2,0, стеариновая кислота 0,25.

^a ASTM D1043.

^b ASTM D746.

5.8. Действие (скоротечность) пластификаторов

Пластификаторы характеризуются сильным сродством к ПВХ, но не участвуют в химических реакциях, вызывающих связывание, прививание к полимеру. Однако следует отметить, что эпоксиластификаторы являются исключением и подвергаются реакции прививания к ПВХ при их функционировании в качестве стабилизаторов, когда они замещают лабильные хлориды [14] в дополнение к их роли

Таблица 5.5. Низкотемпературные свойства ПВХ ненаполненных и общего назначения при содержании пластификатора 50 phr

	T	T _g , °C ^b
<i>Фталаты</i>		
BBP	-11,0	-12,8
BOP	-26,9	-31,9
DIHP		-32,8
DOP	-24,9	-32,9
DIOP		-30,0
DOTP	-27,7	-33,4
DINP		-31,8
DIDP	-23,6	-30,5
DIUP		-32,9
UDP	-20,9	-31,5
DTDP	-24,4	-33,5
610P	-33,5	-38,0
79P	-32,7	-40,2
7911P	-32,0	-42,1
I9P	-34,3	-43,4
911P	-34,3	-45,9
DUP	-33,3	
<i>Тримелитаты</i>		
TOTM		-31,8
TIO TM	-15,9	-29,1
TINTM	-17,3	-27,9
<i>Адиптаты</i>		
DOA	-52,8	-62,7
DIOA	-49,8	-63,5
DINA	-50,5	-63,8
79A	-55,3	-67,6

Состав ПВХ по массе: ПВХ – 100, пластификатор – 50, жидкий Ва/Cd/Zn стабилизатор – 2,0, стеариновая кислота 0,25.

^a ASTM D1043.

^b ASTM D746.

абсорбентов кислоты. Известно, что другие функциональные добавки прививаются и/или полимеризуются в матрице ПВХ, но они не рассматриваются как типичные «внешние» пластификаторы. Сополимеры, например, способны понизить T_g ПВХ, как это делают пластификаторы. Но в то же время любое значительное количество сомономеров нарушит синдиотактическую структуру ПВХ и исключит способность образовывать кристаллиты. Кристаллиты представляют собой физические поперечные сшивки, которые удерживают структуру как одно целое в виде термопластичного эластомера. С сополимерами увеличиваются трещины, растет остаточная деформация при сжатии и утрачивается долгосрочная эластичность. Таким образом, если пластификаторы не подвергаются прививке или сополимеризации, то они могут быть отделены от матрицы ПВХ благодаря экстракции растворителями, маслами, водой, истиранию поверхности, испарении, миграции или деградации.

В ходе изучения скоротечности действия пластификатора было установлено, что количественные прогнозы опровергались «совместимостью», которую было слож-

но оценить [19, 20, 24, 25]. Тем не менее Куакенбосс определил два контрольных механизма (отличающихся от эффектов деградации), действующих при условиях, способствующих потере пластификатора. Это — скорость потери через поверхность против скорости, с которой пластификатор диффундирует к поверхности; меньшая скорость является контролирующим фактором. Так, например, большинство пластификаторов характеризуются очень низкой растворимостью в воде и, следовательно, в водной среде проявляют скорости потери, контролируемые поверхностью. Потери пластификатора за счет экстракции маслянистой средой (в которой пластификаторы хорошо растворяются) регулируются скоростями диффузии. Потери пластификаторов за счет испарения зависят от давления паров, силы растворяющей способности полимера и окислительной деградации, а также от скорости воздушного потока и камере, где проводятся испытания. Известно, что атмосфера испытательных камер, насыщенная парами пластификатора, способствует обратной абсорбции пластификатора в тестируемые образцы. Полимерные пластификаторы высокой молекулярной массы (от ≈ 1000 до 500 000) и объемной молекулярной структуры проявляют отличное постоянство по причине низкой диффузионности. Тем не менее отмечалось, что этот класс пластификаторов также чувствителен к гидролитической деградации в водной атмосфере.

Молекулярные массы диалкилфталатных пластификаторов изменяются в диапазоне от 278 (дибегил) до 530 (дитридецил). Промышленный опыт показывает, что дибутил фталат — неприемлемо летучее соединение (за исключением некоторых адгезивных применений), в то время как использование дитридецилфталата полезно для ПВХ при высоких температурах в течение длительных периодов; тримеллитаты и сложные полиэфиры обычно менее летучи. Предпочтительные пластификаторы «общего назначения» по молекулярной массе изменяются в диапазоне от 362 (*DIHP*) до 418 (*DINP*), в то время как *DOP* имеет промежуточную молекулярную массу 390. Летучесть *DINP* значительно меньше, чем у *DOP*, а *DIHP* значительно более летучее вещество в большинстве применений по сравнению с *DOP*. Эти характеристики обуславливают предпочтительный выбор пластификатора общего назначения для данных видов применений. Линейные диалкилфталаты придают более низкую летучесть и улучшенную устойчивость к окислению по сравнению с разветвленными аналогами. Все фталаты, тримеллитаты и алифатические дикарбоновые сложные эфиры проявляют блестящее сопротивление гидролитической атаке при выдержке в водной среде. Диффузионно-регулируемая краткосрочность действия низка для алифатических дикарбоновых сложных эфиров, но достаточна для разветвленных фталатов; линейные диалкилфталаты до известной степени менее устойчивы, чем разветвленные фталаты, но гораздо лучше, чем алифатические дикарбоновые сложные эфиры. Устойчивость к масляной экстракции триалкилтримеллитатов не достаточно хороша при сравнении с аналогичной характеристикой фталатов. Это вероятно связано с их более низкой пластифицирующей эффективностью, а также повышенной долей алкильных компонентов в молекулярной структуре.

Было обнаружено, что два изомера *DOP* обладают нестандартной устойчивостью к миграции в F2 поверхности лакированные нитроцеллюлозой [32, 33]. Это ди-2-этилгексилмета(или изо-)фталат (*DOIP*) и ди-2-этилгексилпара(или тере-)фталат (*DOTP*).

Их совместное действие в ПВХ аналогично действию *DOP*, за исключением того обстоятельства, что они менее совместимы. Устойчивости ПВХ к ударам можно достичь за счет альтернативных методов, таких как технологии нанесения поверхностного покрытия и/или использования пластификаторов на основе сложных полиэфиров. Однако эта новая эксплуатационная характеристика *DOIP* и *DOTP* остается скорее технической аномалией.

5.9. Растворяющая способность, смешиваемость или совместимость

Эти понятия взаимозаменяемы по отношению к жидкостям и другим низкомолекулярным реагентам, добавляемым к ПВХ. Будучи жесткими или эластичными системами, они могут вести себя как твердые растворы и подчиняются концепции трехмерного параметра растворимости Хансена [10, 34]. Метод настольных весов, разработанный для измерения растворимости, смешиваемости или совместимости пластификаторов и других реагентов в ПВХ одновременно связан с эффектом способности к диффузии. Этот интерферирующий механизм присутствует при измерении натяжения пластификатора, температур гелеобразования или совместимости (разделения фаз). В то время когда силы растворения очень малы (единица измерения – $(\text{кал}/\text{см}^3)^{1/2}$), их присутствие отвечает за энергию, необходимую для молекулярного сочетания пластификаторов с полимером ПВХ (натяжении или набухание) и для удерживания их вместе (совместимость на период эксплуатации).

Статистический анализ независимых переменных пластификатора в зависимости от скоростей натяжения в ПВХ [11, 35] показал следующие зависимости. Уравнение (5.2) выражает время сухой смеси как функцию вязкости пластификатора и удельной массы фталатов, тримеллитатов, алифатических дикарбоновых сложных диэфиров, используемых в качестве пластификаторов ПВХ.

$$\text{Время сухой смеси при } 88^\circ\text{C} = 10,05 + 0,218 \cdot (\text{Вязкость}) - 10,08 \cdot (\text{Удельный вес}), \quad (5.2)$$

где времена сухой смеси – в мин, определенные по *ASTM D 2396*; вязкость – это вязкость пластификатора при 88°C в сантистоксах; удельный вес – это удельный вес пластификатора при 20°C .

В ходе этого исследования было установлено, что статистическая достоверность для оцененного натяжения пластификатора значительно улучшается при ограничении анализа до одиннадцати испытываемых коммерческих сортов фталатов. Уравнение (5.3) выражает время сухой смеси как функцию вязкости пластификатора (точно) для диалкилфталатов:

$$\text{Время сухой смеси при } 88^\circ\text{C} = -0,067 + 0,282 \cdot (\text{Вязкость}) - 0,012 \cdot (\text{Вязкость} - 8)^2. \quad (5.3)$$

Аналогичные зависимости были установлены для температур гелеобразования. Уравнение (5.4) демонстрирует начальные температуры гелеобразования как функцию молекулярной массы пластификатора и растворяющей способности для диалкилфталатов, а уравнение (5.5) показывает, что диалкилфталатные пластификаторы влияют на конечные температуры гелеобразования как функция растворяющей способности.

$$\begin{aligned} \text{Начальная температура гелеобразования} = & -8,85 + 0,118 \cdot (\text{ММ}) + \\ & + 0,001 \cdot (\text{ММ} - 450)^2 + 21,4 \cdot (\delta), \end{aligned} \quad (5.4)$$

$$\text{Конечная температура гелеобразования} = 71,48 + 89,80 \cdot (\delta), \quad (5.5)$$

где начальная температура гелеобразования — для пластизолов, °С [36]; конечная температура гелеобразования — для пластизолов, °С [36]; ММ — молекулярная масса пластификатора; δ — радиус взаимодействия Хансена (РВХ).

РВХ — это расстояние между полимером ПВХ и пластификатором по сетке трехмерного параметра растворимости Хансена. Меньшие значения δ указывают на более значительные силы взаимодействия. Исследования, в ходе которых были получены значения гелеобразования пластизола [36], указывают на то, что конечная температура плавления является функцией полимера ПВХ, за исключением параметров растворимости пластификатора.

5.10. Технологичность

Легкость, с которой при помощи различных процессов можно скомбинировать жидкий пластификатор с полимером ПВХ, зависит от физических и химических свойств пластификатора, а также характеристик полимера. Перемешивание, разжижение, плавление и придание формы винилу требует применения повышенных температур от 160 до 170 °С. Таким образом, дымление (летучесть) пластификатора имеет особое значение. Более того, реология пластизола (дисперсии ПВХ в пластификаторе) будет критично влиять на простоту формования и регулирование толщины конечного продукта; далее, начальные и конечные температуры гелеобразования (которые зависят от выбора пластификатора) влияют на переработку пластизолов.

Как было показано в разделе 5.9, выбор того или иного пластификатора влияет на времена сухой смеси. Вязкость расплава во время процессов в горячих соединениях зависит от характеристик пластификатора, включая растворяющую способность в ПВХ. Данные характеристики исследовались многими исследователями. В промышленной практике принято использовать от 10 до 20% пластифицирующей системы в качестве «сильного растворяющего» типа пластификаторов, таких как арилалкилфталаты, бензоаты, сульфонаты и т. п. Летучесть обычно является ограничивающим фактором использования сильно растворяющих пластификаторов. Высокомолекулярные пластификаторы обычно решают проблему летучести, но накладывают ограничения на простоту переработки.

5.11. Рынок пластификаторов

Пластификаторы используются для получения продуктов из эластичного ПВХ для различных видов конечного применения или сегментов рынка. На рис. 5.2 представлен анализ мирового расхода пластификаторов по сегментам рынка ПВХ.

Самый большой сегмент рынка занимают пленки, защитные покрытия, подложки с нанесенным покрытием. В этом сегменте большинство пластификаторов расходуется на производство изделий в процессе каландрования. Основными факторами



Рис. 5.2. Рынок конечного использования пластифицированного ПВХ

при выборе пластификатора являются низкая стоимость и простота переработки, причем всем этим требованиям почти во всем мире удовлетворяет *DOP*. В Северной Америке и Европе предпочитаемым пластификатором является *DINP* благодаря тому, что он отвечает вышеупомянутым требованиям. Если требуется более значительное постоянство действия могут быть использованы такие пластификаторы, как *DIDP*, *L9P*, *91 IP* и *DUP*. Для подложек с нанесенным покрытием, получаемых в процессе нанесения, важно значение имеют вязкость пластизола, поведение в состоянии геля или расплава, а также эмиссия. Было установлено, что *DINP* характеризуется более стабильной вязкостью по сравнению с *DOP* при пониженной эмиссии. Для продуктов, которым необходимы более низкие температуры гелеобразования или плавления, можно использовать диизопептил фталат (*DINP*) или *BBP* для замещения небольшой части первичного пластификатора.

Напольные покрытия — еще одна значительная часть рынка пластифицированного ПВХ. Существует три основных типа продуктов: виниловая плитка, эластичное виниловое половое покрытие, ковровое покрытие или коврики. Плитка состоит из 80% карбоната кальция, который удерживается плавящейся связкой из гибкого ПВХ. Наиболее часто используемые для виниловых плиток пластификаторы — это *DOP* и *DINP*, в то время как *BBP* может использоваться только для частичного замещения одного из первичных пластификаторов, что способствует технологичности. Для эластичного винилового полового покрытия в качестве первичных пластификаторов используют *DOP*, *DINP* или *DINP*. *BBP* или сложный бензоат-эфир часто добавляют для улучшения стойкости к травлению или улучшения качества пенной прослойки. Для винилового коврового покрытия могут быть использованы любые пластификаторы общего назначения, однако более низкие температуры плавления, как у *DINP*, призваны минимизировать разрушение волокон ковра, которое может произойти во время цикла плавления при переработке.

Рынок электропроводки и кабелей потребляет около 900 тыс. т пластификаторов по всему миру в виде изделий из эластичного ПВХ, характеризующихся большим

Нельзя сказать, какой тип пластификатора лучше всего подходит для конкретного применения, так как выбор зависит от многих факторов, включая тип материала, форму, без применения специального разрешения на использование пластификатора в конкретном продукте. Электропроводка и кабели являются важными компонентами многих изделий.

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253)до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

разнообразием типов конечного применения, включая продукты для передачи электроэнергии, корпуса, автомобильные материалы, приборы, инструменты и коммуникационные кабели. Очень часто при выборе пластификатора основным фактором является удовлетворение требований к проводке по температуре при невысокой стоимости. Для большинства продуктов проводки и кабелей тест, необходимый для гарантирования того, что они отвечают всем требованиям, основан на выдерживании материалов в печи. Например, для продукта, разработанного для работы при температуре максимум 60 °С, можно использовать ускоренное тестирование, при котором продукт должен сохранить 65% исходного удлинения после выдерживания в течение 7 дней при 100 °С. Для удовлетворения такого требования может быть использовано большинство пластификаторов общего назначения. По мере увеличения требуемой температуры выбор пластификатора будет направлен на высокомолекулярные пластификаторы, такие как *DINP* и *DIDP*. Для верхнего предела диапазона температур используют смеси тримеллитатов с высокомолекулярными фталатами. В табл. 5.6 представлены некоторые типичные классы продуктов в соответствии с техникой безопасности (*UL*), диапазоны температур, условия испытаний и рекомендации по пластификаторам [27].

Для большинства пластифицированных продуктов ПВХ в сегменте прессованных и формованных изделий могут использоваться пластификаторы общего назначения. Если требуется большая стабильность, следует выбрать *DIDP*, *L9P*, или *L91 IP*. Если требуется улучшение низкотемпературной гибкости, пластификаторы общего назначения могут быть частично замещены адипатными сложными эфирами, такими как *DOA* или *DINA*, либо может быть выбран линейный пластификатор.

Расход пластификаторов в пищевом и медицинском сегментах рынка примерно аналогичен другим сегментам. Выбор пластификатора обычно ограничивается списком предварительно одобренных химических агентов для каждого конкретного применения. Например, для эластичной пищевой пленки из ПВХ обычно используется *DOA*, в то время как многие для продуктов медицинского назначения используют *DOF*. В случае некоторых контролируемых применений допускается использование *DINP*, *DIDP* и других одобренных пластификаторов.

Целый ряд пластификаторов используется в качестве клеев, покрытий и уплотнений. Наибольшее использование эластичные продукты ПВХ внутри этого сегмента получили в качестве покрытий нижней части корпусов автомобилей. Выбор пластификатора зависит от стоимости, требований к температуре плавления, эмиссии, и большинство пластификаторов общего назначения удовлетворяют этим требованиям.

5.12. Влияние пластификаторов на здоровье человека

Вопрос влияния фталатных сложных эфиров на здоровье человека является предметом дискуссии. Различные правительственные учреждения во многих странах провели свой собственный анализ данных, пытаясь решить, представляют фталатные сложные эфиры какой-либо риск или нет. Сколько бы раз не проводился анализ имеющихся данных, получаемый вывод всегда один и тот же: фталаты не представляют никакого риска для здоровья. Следовательно, фталатные сложные

Нельзя сказать, что любой материал может быть использован в качестве сырья для изготовления изделий. Электронная библиотека «Профессия»

Таблица 5.6. Пластификаторы*, предпочтительные для использования в качестве электрических изоляционных материалов

Требования по выдерживанию ⁶	Требования к ПВХ изоляции	Пластификатор
7 дней при 100 °С	60° корпус <i>T, TW, UF</i> (UL 88 и 719)	<i>D10P, D0P, DINP, DIDP, 610P, 791 IP, L9P</i> , смеси с <i>DINA</i> и наполнителями
7 дней при 100 °С	60° класс 11 (UL 62), шнуры и приборы	См. выше
7 дней при 100 °С	60° прибор (UL 758)	См. выше
10 дней при 100 °С	75° класс 12 (UL 62), шнуры и приборы; <i>NM-B</i> корпус (UL 88 и 719)	<i>DINP, DIDP, 791 IP, 49P</i>
7 дней при 118 °С	80° прибор (UL 758)	<i>DINP, DIDP, 610P, 791 IP, L94, DIDP/DINA</i> смеси
7 дней при 118 °С	<i>SAE-80°</i> , 24 мил	<i>DINP, DIDP, 610P, 79UP, L9P</i>
7 дней при 118 °С	<i>SAE-80°</i> , 18 мил	<i>UDP, DTDP, DUP, 91 IP</i>
7 дней при 118 °С	Полужесткий (UL 1061) 8-миллиметровая стенка	<i>UDP, DTDP, DUP</i> , Смеси с тримеллитами
7 дней при 121 °С	75° корпус <i>THW</i> (UL 88 и 719)	<i>DIDP⁷, UDP</i> , смеси <i>DIDP</i> \varnothing <i>UDP, DTDP, DUP</i>
7 дней при 121 °С	75° корпус, <i>THWN</i> , нейлоновый корпус (UL 88 и 719), 15-мил ПВХ	<i>UDP, DTDP, DUP</i> , смеси \varnothing <i>DIDP</i>
7 дней при 121 °С	80° прибор (<i>CSA</i>)	<i>UDP, DTDP, DUP</i>
7 дней при 121 °С	90° прибор (UL 758)	<i>UDP, DTDP, DUP</i> , смеси \varnothing <i>DINA</i> и/или тримеллитаты
7 дней при 121 °С	90° класс 12 (UL 62), гибкий шнур и прибор	<i>UDP, DTDP, DUP</i> , смеси \varnothing <i>DIDP</i>
14 дней при 121 °С	105° прибор (<i>CSA</i>)	<i>T10TM, T0TM, T1NTM</i> , полиэф иры ⁸
7 дней при 136 °С	<i>NM-B 90°</i> , прибор, сухой; <i>THHN 90°</i> , сухой, нейлоновый корпус (UL 88 и 719)	<i>T10TM, T0TM, T1NTM</i> , смеси \varnothing <i>UDP, DTDP, DUP</i>
7 дней при 136 °С	105° прибор (UL 758)	См. выше
7 дней при 136 °С	105° класс 12 (UL 62), гибкий шнур и прибор	См. выше
7 дней при 136 °С	105° плоский провод, компьютеры (UL 62)	<i>T10TM, T0TM, T1NTM</i>

* Все пластификаторы содержат соответствующий антиоксидант.

⁶ Воздушная выдержка в печи; воздухообмен 100–200 раз в час.

⁷ *SAE* по *ASTM* требует скорости воздушного потока 100–150 раз в час.

⁸ Предельный *DIDP*, смеси с высокомолекулярными фталатами обладают улучшенной стойкостью при выдерживании.

⁹ *DINA* необходим для усиления низкотемпературных свойств; тримеллитаты для получения тонких стенок.

¹⁰ Тримеллитаты для стенок > 1/64", высокомолекулярные сложные полиэфирные для стенок < 1/64" (15 мил).

эфир — один из наиболее изучаемых классов химических реагентов и предметом многочисленных исследований и обзоров [37–39].

Токсичность вещества является мерой его влияния на живые организмы. Невозможно просто так утверждать, что пластификаторы или любые другие вещества токсичны или нет, так как это определяется дозой вещества. Действительная токсичность вещества является определением эффекта, который будет оказывать единичная доза на живой организм. Достоверный параметр — это доза, которая окажется летальной для 50% подопытных животных, выраженная относительно к массе тела (*LD50*). В связи с тем что большинство регулирующих органов рассматривают *LD50* более чем 5000 мг/кг массы тела, чтобы выразить недостаток токсичности, данные по *LD50*, собранные по пластификаторам на основе фталатных сложных эфиров, признаны нетоксичными. Более того, недостаток доказательств кожных поражений и данных по сенсibilизации в дальнейшем предполагают, что фталатные пластификаторы не играют роли в возникновении астмы [40].

Хроническая токсичность описывает влияние, оказываемое на живые организмы вследствие длительного воздействия. Было показано, что некоторые сложные фталатные эфиры вызывают у крыс и мышей опухоль печени, если эти животные получали фталаты в больших количествах (в сравнении с человеческим потреблением 300 г *DOP* в день). Более свежие исследования показали, что фталаты не являются генотоксичными; пластификаторы не вступают во взаимодействие с генетическими материалами. Другие исследования показали, что в то время как внутреннее применение больших количеств пластификаторов вызывает изменения, называемые пролиферацией пероксисомы в печени грызунов, прием тех же пластификаторов животными не из класса грызунов, например, мартышками не приводит к пролиферации пероксисомы и разрушению печени. Это привело к консенсусу, что рак, спровоцированный пролиферацией пероксисомы, не имеет отношения к человеческому организму [41, 42].

Утверждают, что фталаты являются эндокринными разрушителями, со способностью вызывать изменения в гормональной системе, которые могут привести к проблеме репродуктивности. Определенные исследования показали, что основные коммерческие фталатные сложные эфиры не эстрогенны [43]; другие исследования также предполагают, что и *DINP*, и *DIDP* не эндокринные разрушители. Недавно оценка риска для здоровья со стороны продуктов из гибкого ПВХ была проведена группой независимых ученых под руководством доктора С. Эверетта Кула, бывшего главного хирурга США. Эта группа сделала заключение, что продукты, пластифицированные *DOP* и *DINP*, не представляют угрозы [44]. Они также сделали вывод, что *DEHP* при использовании в медицинских направлениях не представляет опасности для человека даже при длительном воздействии. Более того, группа заключила, что *DEHP* способствует улучшению ряда важных физических характеристик, критичных с точки зрения функционирования медицинского оборудования, и ограничение *DEHP* в данных продуктах может нанести вред здоровью человека. Все заменяющие медицинские устройства должны быть оценены по тем же критериям, которые использовались для *DEHP*. К тому же исследования по оценке риска, проведенные Европейским Союзом для *DINP* и *DIDP*, пришли к заключению, что воздействие этих веществ скорее всего не представляет опасности для взрослых, детей или новорож-

денных. Совсем недавно Комиссия по безопасности потребительских товаров США проголосовала за то, чтобы отклонить ходатайство о запрете виниловых продуктов, особенно в игрушках для детей, обосновав это тем, что не установлена возможность риска для детей от игрушек, содержащих *DINP*.

Попадание пластификаторов в окружающую среду может произойти во время производства и распределения пластификатора, во время формования изделия из эластичного ПВХ, при потере пластификатора во время его использования или после размещения. Потери пластификатора во время производства и распределения строго регулируются и очень малы благодаря тому, что эти процессы проводятся в закрытых системах. Большинство выбросов пластификаторов в окружающую среду происходит при испарении в ходе процесса, необходимого для введения пластификатора в состав полимера. Потери пластификатора по этому механизму постоянно снижаются за счет установки мусоросжигателей, мокрой очистки газа, фильтрационного оборудования, а также за счет перехода на менее летучие пластификаторы. Например, исследования по расплавлению в печи показали, что при замене *DOP* на *DINP* эмиссия пластификатора может быть снижена почти на 50%. Нет данных, указывающих на то, что пластификаторы накапливаются в воде, почве или воздухе, так как они являются биологически и фотохимически разлагаемыми материалами. Разложение протекает особенно быстро в аэробных условиях с образованием диоксида углерода и воды [45].

Не смотря на все результаты, мы полагаем, что вопросы влияния фталатных сложных эфиров на здоровье и безопасность их использования в виниловых продуктах будет продолжать оставаться предметом споров.

5.13. Будущее пластификаторов

Будущее пластификаторов тесно связано с будущим ПВХ. В течение нескольких лет защитники окружающей среды критикуют ПВХ за содержащийся в нем хлор, ошибочно полагая, что производство, использование и размещение изделий из ПВХ наносит серьезный вред окружающей среде. Хотя первые нападки были весьма безуспешными, они пробудили интерес к альтернативным материалам, способным заменить эластичный ПВХ в некоторых областях его применения. В последние годы в внимание защитников окружающей среды переместилось на добавки, используемые в ПВХ, в частности металлосодержащие стабилизаторы и пластификаторы. Пластификаторы привлекли внимание потому, что при определенных условиях их небольшие количества могут мигрировать из продукта из эластичного ПВХ. Будущее любого пластификатора или класса пластификаторов сильно зависит от непрерывной потребности в прибыльных продуктах, не представляющих значительного риска для здоровья окружающей среды. До сих пор это требование выполнялось при использовании трех первичных пластификаторов: *DOP*, *DINP* и *DIDP*. Как было описано, высокомолекулярные фталаты более стабильны, имеют низкую растворимость в воде, мигрируют медленнее низкомолекулярных продуктов. Ожидается, что тенденция замещения *DOP* на *DINP* или *DIDP* в дальнейшем будет усиливаться.

Интерес к другим классам пластификаторов со сбалансированными эксплуатационными характеристиками также продолжает расти. Цитраты, новые полимерные

пластификаторы, сложные эфиры циклогексаноатов и бензоатов продвигаются не только благодаря своей стоимости и действию, но и благодаря своей «нефтлатной» природе. Даже ди-2-этилгексилтерефталат (*ДОТ*) продвигается со сменой торговой марки на «неортофталат». Однако на сегодняшний день ни один из этих альтернативных вариантов не удовлетворяет требованиям по стоимости/действию, характерных для фталатных сложных эфиров в эластичном ПВХ. Действительно, многие из них не способны предложить тот же уровень безопасности продукта, который существует для фталатов. В отсутствие специфичных требований со стороны защитников окружающей среды и введения новых норм вряд ли в ближайшем будущем новые пластификаторы смогут заменить немалые объемы фталатных сложных эфиров — пластификаторов ПВХ.

Одним из последствий эмоциональной критики эластичного ПВХ является то, что разработчики будут проявлять интерес к неполивинилхлоридным продуктам, в то время как производители конкурентоспособных полимерных систем будут продвигать свои продукты, понимая все недостатки ПВХ. Продукты из эластичного ПВХ по-прежнему подразумевают прибыль, технологичность и эксплуатационные преимущества по сравнению с потенциальными заместителями. Однако, скорее всего, будущие разработки будут направлены на внедрение новых полимеров, которые медленно начнут вытеснять эластичный ПВХ из основных направлений его применения.

Литература

1. Sears, J. K. and Darby, J. R., *The Technology of Plasticizers* (1982) Wiley, New York, pp. 7–30.
2. Weinberg, E. L., In: *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Nass, L. I. and Heiberger, C. A. (Eds.) (1986) Marcel Dekker, New York, 1, p. 3.
3. Krauskopf, L. G., In: *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Nass, L. I. and Heiberger, C. A. (Eds.) (1988) Marcel Dekker, New York, 2, pp. 144–145.
4. Gresham, T. L., to B. F. Goodrich, U.S. Patent 2 325 951 (1943).
5. Anon, *Modern Plastics Encyclopedia* (1968) 45, 14A, p. 459.
6. Sears, J. K. and Darby, J. R., *The Technology of Plasticizers* (1982) Wiley, New York, pp. 35–77.
7. Van Veersen, G. J., and Meulenber, A. J., In *Kunststoffe* (1967) 57, p. 561.
8. Small, P. A., *J. Appl. Chem.* (1953) 3, p. 71.
9. Burrell, H., *Interchem Rev.* (1955) 14 (3), pp. 26, 31–46.
10. Hansen, C. M., *J. Paint Techn.* (1967) 39, p. 104.
11. Krauskopf, L. G., *J. Vinyl & Additive Tech.* (1999) 5 (2), pp. 101–106.
12. Krauskopf, L. G., In: *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Nass, L. I. and Heiberger, C. A. (Eds.) (1988) Marcel Dekker, New York, 2, pp. 247–251.
13. R. D. Svoboda, *Polymeric Plasticizers for Higher Performance Flexible PVC*, C. P. Hall Company, published, <http://www.geomembrane.com/TechPapers/>.
14. Anderson, D. F. and McKenzie, D. A., *J. Polym. Sci.* (1970) A-1 (8), pp. 2905–2922.
15. Krauskopf, L. G., *J. Vinyl & Additive Tech.* (2003) 9 (4), pp. 162–164.
16. Moy, P., *J. Vinyl & Additive Tech.* (1998) 4 (1), pp. 22–25.
17. Wadey, B. L., *J. Vinyl & Additive Tech.* (2003) 9 (4), p. 172.
18. Anon., *Teknor Apex Co., International Publication*, WO 01/51543 A2 (2000).
19. Quackenboss, H. M., *Ind. Eng. Chem.* (1954) 46 (6), p. 1335.
20. Friswell, W. J., In *Mod. Plast.* (1961) 38 (9), p. 232.
21. Tang, Y. P., Harris, E. B., *SPE J.* (1967) 23 (11), p. 91.

22. Brofman, C. M., et al. *J. Vinyl Tech.* (1988) 10 (3), pp. 148–153.
23. Krauskopf, L. G. In: *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Nass, L. I. and Heiberger, C. A. (Eds.) (1988) Marcel Dekker, New York, 2, pp. 159–167.
24. Quackenboss, H. M., *Ind. Eng. Chem.* (1956) p. 48.
25. Wartman, L. H., Frissell, W I. *Plast. Techn.* (1956) 2 (9), p. 583.
26. Krauskopf, L. G. In: *Plastics Additives and Modifiers Handbook*, Edenbaum, J. (Ed.) (1992) Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 359–378.
27. Krauskopf, L. G. In: *Handbook of PVC Formulating*, Wickson, E. J. (Ed.) (1993) Wiley, New York, pp. 165–191.
28. Krauskopf, L. G., *J. Vinyl Tech.* (1993) 15 (3), pp. 140–147.
29. Paul, D., In: *Alpha Olefins Appl. Handbook*, Lappin, G. R., Sauer, J. D. (Eds.) (1989) Marcel Dekker, New York, pp. 99–138.
30. Wadey, B. L., et al., *J. Vinyl Tech.* (1990) 12(4), pp. 108–211.
31. Krauskopf, L. G., In: *Handbook of PVC Formulating*, Wickson, E. J. (Ed.) (1993) Wiley, New York, pp. 173–183.
32. Frissell, W. J., to Union Carbide Corp., Brit. Pat. 851753 (1960).
33. Van Delinder, L. S., Canterbury, J. C., Unpublished work, (1962).
34. Hansen, C. M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* (1969) 8, p. 2.
35. Krauskopf, L. G. & Godwin, A. D., *J. Vinyl & Additive Tech.* (1999) 5 (2), pp. 107–112.
36. Daniels, P. H., et al., *J. Vinyl Tech.* (1986) 8 (4), pp. 160–163.
37. Cadogen, D. F. J. *J. Vinyl Tech.* (1991) 13 (2), pp. 104–108.
38. Wilson, A. S., In: *Plasticisers Principles and Practice*, Chapter 9, University Press, Cambridge (1995).
39. Staples, C. S., (Ed.), In: *The Handbook of Environmental Chemistry: Phthalate Esters* (2003).
40. Medeiros, A. M., et al., *Cont. Dermat* (1999) 41: 287.
41. IARC (1995) IARC technical report, No 24, Lyon.
42. Klauuz, In *Critical Reviews in Toxicology* (2003) 33, pp. 655–780.
43. Zacharewski, T. R., et al., *Toxicological Science* (1998) 46, pp. 282–293.
44. Koop, C. E., MD, ScD; Juberger, D. R., PhD; Benedek, E. P., MD; Ronald W Brecher, PhD; Brent, R. L., MD, PhD; Cole, P., MD, DrPh; Corn, M., PhD; Covello, V., PhD; Downes, T. W., PhD; Gad, S. C., PhD; Gold, L. S., PhD; Guengerich, F. P., PhD; Higginson, J., MD; Kilmann, W. H., PhD; James C. Lamb, J. C., IV, PhD; Licoy, P. J., PhD; Lundberg, G. D., MD; Thompson, K. M., ScD, Review and Consensus Statement: A Scientific Evaluation of Health Effects of Two Plasticizers Used in Medical Devices and Toys: A Report from the American Council on Science and Health, June 22, 1999.
45. Staples, C. A., et al., *Chemosphere* (1977) 35 (4), pp. 667–749.

6. ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ И ЭЛАСТИФИКАТОРЫ

Карлос А. Круз-Рамос и Джон Р. Паттерсон

6.1. Технологические добавки

6.1.1. Введение

Технологические добавки обычно рассматриваются как добавки к полимерным материалам, используемые в небольших количествах для облегчения переработки расплава. Так как технологические добавки для жесткого ПВХ были разработаны в 1950-х гг., именно они способствовали увеличению использования жесткого ПВХ. Добавки очень важны для успешного использования полимерного материала. ПВХ без добавок представляет собой хрупкий полимер, который разрушается под воздействием тепла и света. ПВХ деградирует при температуре близкой к температуре формования. Тем не менее действительным достоинством ПВХ является его технологичность и способность к модификации; таким образом, получают очень широкий спектр физических свойств, что позволяет производить самые разнообразные продукты: от очень мягких, гелеобразных, до упругих, жестких материалов. Именно эта способность позволила ПВХ занять на рынке место сразу после полиэтилена и полипропилена. 70 лет назад ПВХ был лишь предметом научного интереса и не имел никакого практического значения, пока в начале 1930-х гг. не были разработаны пластификаторы. Они позволяют перерабатывать полимер при низких температурах с образованием мягких, гибких, резиноподобных продуктов. В 1940-х и 1950-х гг. продолжался поиск высокотемпературных добавок, которые бы обеспечили технологичность переработки без отрицательного влияния на физические свойства. С этой целью было запатентовано множество полимерных композиций. Однако на многие годы преобладающими технологическими добавками для ПВХ стали высокомолекулярные акриловые полимеры, созданные в конце 1950-х — начале 1960-х гг. [1].

6.1.2. Развитие

Первые попытки повысить технологичность ПВХ были направлены на снижение молекулярной массы полимера за счет получения сополимеров с винилацетатом или использования небольших количеств пластификаторов. Эти подходы имели как

технологические ограничения, так и ограничения по свойствам. Первые попытки скомбинировать полезные свойства ПВХ и акриловых материалов за счет сополимеризации винилхлорида и мономеров метакрилата/акрилата были предприняты в Германии и в последствии в США [2]. Эта работа не привела к созданию каких-либо промышленных продуктов, способных конкурировать с винилхлорид/винилацетатными сополимерами, но была продолжена реализация концепции разработки полимерных технологических добавок.

Через 20 лет после американского патента на первый пластифицированный ПВХ-продукт, оформленный Вальдо Семоном из компании *BFGoodrich*, был выдан первый патент на технологическую добавку исследователю той же компании Гарлану Дженнинксу [3]. В нем описывались технологические добавки на основе сополимеров стирола и акрилонитрила. Пятью годами позже был выдан второй патент Эду Скваэгерлу (также из *BFGoodrich*) по сополимерам алкилметакрилатов со стиролом [4].

По публикациям в специальной литературе видно, что целый ряд компаний активно участвовал в исследованиях технологических добавок для жесткого ПВХ. Если рассматривать добавки, которые могут использоваться в виде технологических добавок или добавок, улучшающих течение расплава полимера, в самом широком смысле, то в источниках [5] можно получить значительный список полимерных композиций, который выглядит следующим образом:

- сополимеры метилметакрилата (ММА) со стиролом;
- сополимеры акрилата, метакрилата и *n*-винилактама;
- сополимеры ММА и глицидил метакрилата;
- сополимеры ММА и акрилатов;
- ММА/изоборнил метакрилат;
- тройной сополимер ММА/акрилонитрил/алкилакрилат;
- ММА/алкилакрилат полимеры ядро/оболочка;
- ПВХ/ММА/алкилакрилат привитые полимеры;
- стирол/акрилонитрил сополимеры;
- альфаметилстирол/акрилонитрил/стирол сополимеры;
- органический полисилоксан;
- низкомолекулярный полистирол;
- сложные полиэфиры пропилен-терефталата;
- стирол/акрилонитрил/т-бутилакриламид;
- тройной сополимер этилен/винилацетат/диоксид серы;
- ПВХ/метакрилонитрил сополимер;
- ПВХ/алкилакрилат привитые полимеры;
- пропилен/акриловые привитые полимеры;
- полиальфаметилстирол;
- полиалкиленкарбонаты.

Из данного списка потенциальных технологических добавок, созданных за последние 40 лет, только некоторые успешно используются в виде коммерческих продуктов. Доминирующими коммерческими технологическими добавками являются

те, которые состоят из высокомолекулярных сополимеров метилметакрилата и алкильных акрилатов, где метилметакрилат является основным компонентом. Температура стеклования данных сополимеров обычно выше, чем у ПВХ.

6.1.3. Роль технологических добавок в ПВХ

По определению функцией технологической добавки является облегчение переработки ПВХ-смесей. Они используются для облегчения и регулирования прочности расплава полимера, способствуют гомогенизации и увеличивают когезию расплава при его течении в формирующем инструменте, понижают напряжения в расплаве. Технологические добавки способствуют упругому восстановлению соединений на выходе из формы, увеличивают прочность расплава и растяжимость, и их относительно длинные цепи помогают достигать гладких поверхностей и предотвращать разрушение расплава матрицы ПВХ.

На рынке также доступны смазывающие технологические добавки, с помощью которых удастся сбалансировать смазывающие и технологические свойства. При экструзии они способствуют увеличению времени переработки при высоких температурах и скоростях. Они вносят свой положительный вклад в однородность расплава, предотвращают склеивание расплава и металла, способны предотвратить плакирование, когда используются совместно с традиционными смазками: порция смазки выделяется на поверхности, образуя маслянистый слой (аналогично действию парафинов).

Довольно часто считают, что хорошая технологичность означает более быстрое расплавление сырья, однако на самом деле очень быстрое расплавление нежелательно, так как оно не всегда означает получение хорошего гомогенного расплава. Фактически основная функция технологической добавки — способствовать распаду частиц ПВХ и обеспечивать гомогенность расплава ПВХ. Кроме того, функциями технологических добавок являются:

- увеличение прочности расплава;
- увеличение растяжимости расплава;
- увеличение эластичности расплава.

6.1.3.1. Повышение гомогенности расплава

ПВХ характеризуется необычной структурой макромолекул, которая осложняет полное расплавление материала. Такая структура образуется в ходе полимеризации в суспензии или массе, так как винилхлоридный полимер нерастворим в винилхлоридном мономере [6, 7]. По мере роста полимерных цепей они достигают длины, при которой они высаживаются из мономера.

Как показано на рис. 6.1, высаженные полимерные цепи соединяются вместе с образованием доменов размером примерно в 0,1 мкм. Эти домены агломерируют и растут в ходе полимеризации с образованием первичных частиц, размеры которых достигают 1 мкм в диаметре. Эти первичные частицы состоят из «зерен» неодинаковой формы, размер которых достигает 100 мкм. Зерна, полученные в ходе суспензионной полимеризации, также укладываются в оболочку, состоящую из сополимера

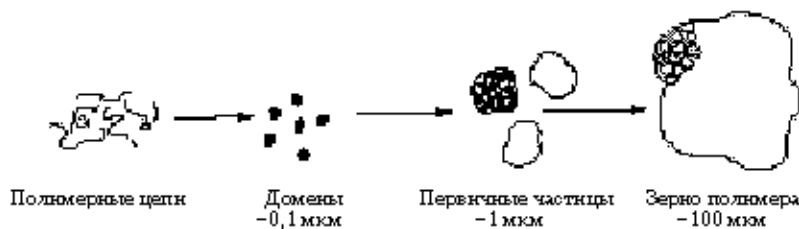


Рис. 6.1. Структуры макрочастиц ПВХ

винилхлорида с суспендированными агентами. Только тепла недостаточно для того, чтобы эти зерна сплавились вместе достаточно полно. Для разрушения зерен в целях извлечения из них первичных частиц в виде расплавленного потока, который будет способствовать ускорению плавления, необходимо приложить силы удлинения и сдвига. Однако трансмиссия сил удлинения и сдвига не эффективна до тех пор, пока ПВХ существует в виде зерен. Это приводит к образованию неомогенного расплава.

Использование технологических добавок в ПВХ ускоряет трансмиссию сил удлинения и сдвига к зернам ПВХ, вызывая нагрев. Механизм действия технологических добавок продолжает оставаться предметом дебатов и исследований [8]. Было установлено, что во время переработки технологические добавки прилипают к зернам ПВХ, увеличивая количество и эффективность сил, передаваемых зернам. Это приводит к более быстрому и менее изменчивому распаду зерен на единицы потока первичных частиц и более однородному расплаву.

На начальных стадиях расплавления ПВХ наблюдается тенденция материала к проявлению адгезии по отношению к самому себе и технологическим металлическим поверхностям. Это приводит к задержке нагревания и распада частиц и имеет критическое значение в процессах экструзии, в которых некоторая степень адгезии необходима для передачи материала вдоль лопастей шнека. Свойство технологической добавки, способствующее плавлению, изучают с помощью реометра, в котором может быть измерен крутящий момент.

Кривые на рис. 6.2 демонстрируют влияние технологической добавки на процесс начального расплавления соединения [9]. Начальные пики крутящего момента при низких температурах обусловлены ростом уплотнения мелких частиц (происходит разрушение очень маленьких частиц) по мере того как температура растет, зерна начинают распадаться на первичные частицы. Первичные частицы начинают слипаться друг с другом при основном самом большом пике крутящего момента, процесс продолжается и после максимума крутящего момента. При добавлении всего 1 phr технологической добавки этот пик крутящего момента, при котором первичные частицы начинают слипаться друг с другом, смещается в область значительно меньших температур.

Спутанности, образованные длинными цепями молекул технологических добавок и между технологической добавкой и ПВХ, вероятно, будут способствовать дополнительной адгезии [10]. Далее, по ходу процесса, степень спутанности будет играть ключевую роль в улучшении эластичности расплава.

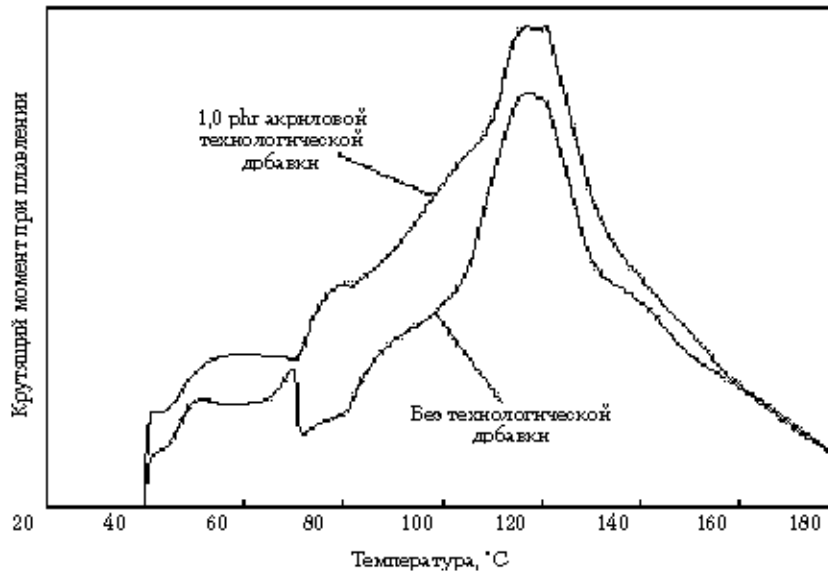


Рис. 6.2. Влияние технологической добавки на плавление соединения ПВХ (крутящий момент прибора *Haake Rheocord* в зависимости от температуры, скорость нагрева 4 °C/мин)

Также было получено доказательство, показывающее, что плавление ПВХ обладает многими особенностями, присущими процессу перколяции [11].

6.1.3.2. Гомогенность расплава

При переработке смеси ПВХ важно получить гомогенный расплав. Гонзе использовал капиллярный реометр с головкой маленькой длины для измерения состояния расплавленного ПВХ в зависимости от температуры переработки [12]. Он перерабатывал ПВХ при различных температурах и затем измерял входное давление в экструзионной головке, необходимое для поддержания постоянной скорости сдвига в реометре.

На рис. 6.3 продемонстрирован переход от морфологии первичных частиц без спутывания между частицами к состоянию при более высокой температуре, при котором имели место спутанности. Этот метод входного давления в экструзионной головке также может быть полезен для иллюстрации влияния технологической добавки на температуру, при которой происходит этот переход.

Работа, проведенная Розкусской и Маерсом [13] и представленная на рис. 6.4, показывает, что переход происходит в присутствии технологической добавки в составе. Это вертикальный сдвиг (температура перехода не изменяется). Входная сила выше (вертикальный сдвиг), так как технологическая добавка создает дополнительные спутанности. Это более высокая сила спутывания приводит к образова-

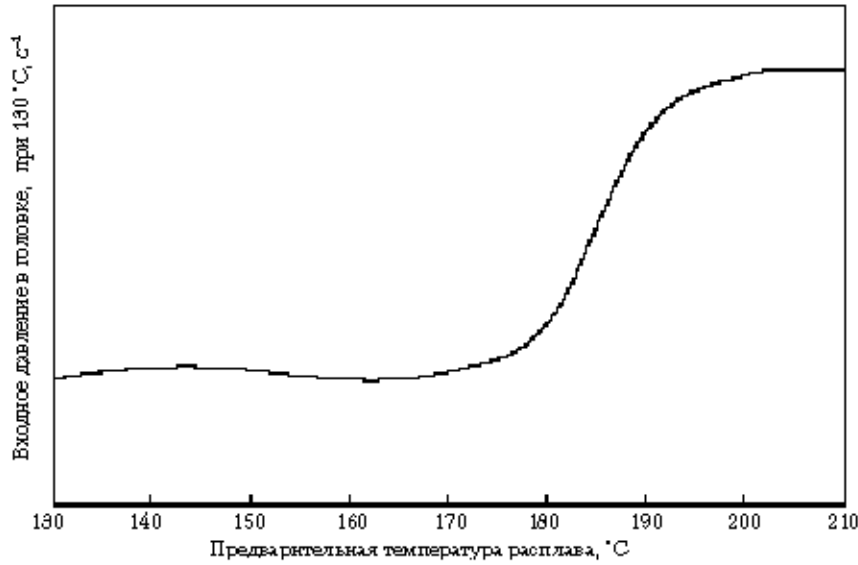


Рис. 6.3. Входное давление в экструзионной головке как функция предварительной температуры расплава. Переход при предыдущей экструзии от потока частиц к молекулярному потоку и молекулярной подвижности до спутанности и плавления

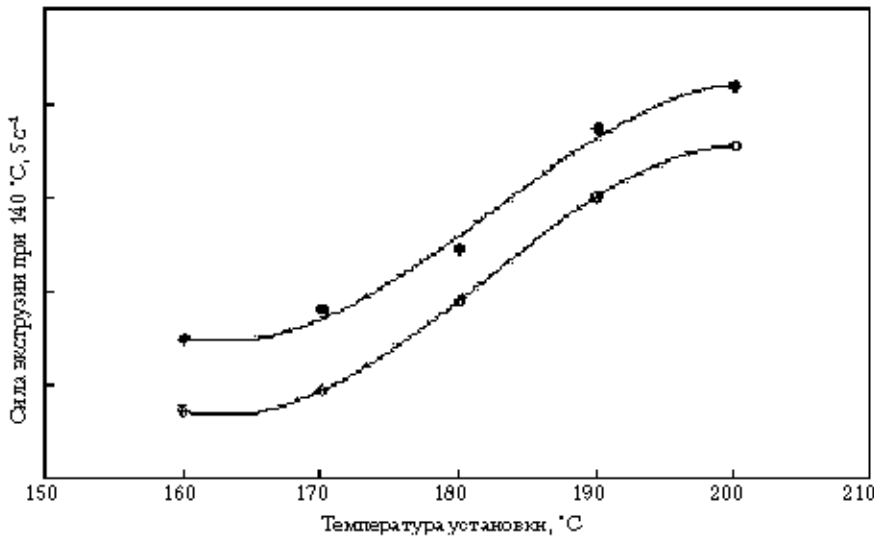


Рис. 6.4. Влияние температуры переработки на состояние расплавления

нию более гомогенного расплава (также как менее изменчивая морфология расплава содержит все расплавленные зерна) при обычных температурах переработки ПВХ. Более того, сопутствующий распад зерен способствует уменьшению времени переработки соединения и меньшей общей истории нагрева.

Ответственность за содержание данной главы несет автор. Ответственность за содержание данной главы несет автор. Ответственность за содержание данной главы несет автор.

Ответственность за содержание данной главы несет автор. Ответственность за содержание данной главы несет автор. Ответственность за содержание данной главы несет автор.

Более показательный пример влияния технологических добавок на получение однородного расплава представлен на рис. 6.5. На нем видно как стабилизированный оловом (К69) ПВХ перерабатывается на двухвалковых вальцах при 177 °С в присутствии и без 2 phg акриловой технологической добавки. Видно, что без технологической добавки расплав на валках негомогенный, в зазоре между валками плохо разделенный. В присутствии технологической добавки материал на валках чистый, однородный, а в зазоре валков можно видеть прочный и гладкий расплав.



Рис. 6.5. Влияние технологической добавки на расплав в двухвалковых вальцах при 177 °С

6.1.3.3. Прочность, растяжимость и эластичность расплава

Очень трудно разделить влияние и относительную значимость этих трех свойств. Прочность расплава — это явление, отражающее и эластичность, и вязкость удлинения. Растяжимость описывает способность расплава ПВХ подвергаться значительному удлинению или растягивающей деформации без разрыва. Эластичность — способность возвращаться в исходное состояние после снятия напряжения. Сочетание предела прочности на разрыв, удлинения и эластичности определяет «жесткость» расплава. Акриловые полимеры, которые обычно используются в качестве технологических добавок, совместимы с ПВХ, легко слетаются с макромолекулами ПВХ и со своими собственными длинными цепями; они взаимодействуют с образованием плотного и более эластичного продукта. Повышенное напряжение разрыва и растяжимости достигается за счет введения технологических добавок, которые придают расплаву ПВХ высокую сопротивляемость дефектам, вызванным разрывами. Таким образом, они предотвращают разрывы в ПВХ.

В процессах со вспениванием материала технологические добавки также предотвращают распространение порообразователя на поверхности изделий.

Хотя практические эффекты прочности расплава совершенно очевидны для переработчика, количественное измерение прочности расплава обычно очень сложно. *Gottfert Rheotens* — установка, использующая измерительный тензодатчик редукторного типа с выталкивателем для выдавливания расплава из прямоугольного (вертикальная капля) экструдера. Пока продукт экструдера стабилизируется, редукторный отрыв увеличивается в скорости до тех пор, пока расплав (экструдат) не разрушится. Типичные кривые зависимости деформаций от напряжений, полученные в экспериментах на приборе *Rheotens* при 190 °С, представлены на рис. 6.6.

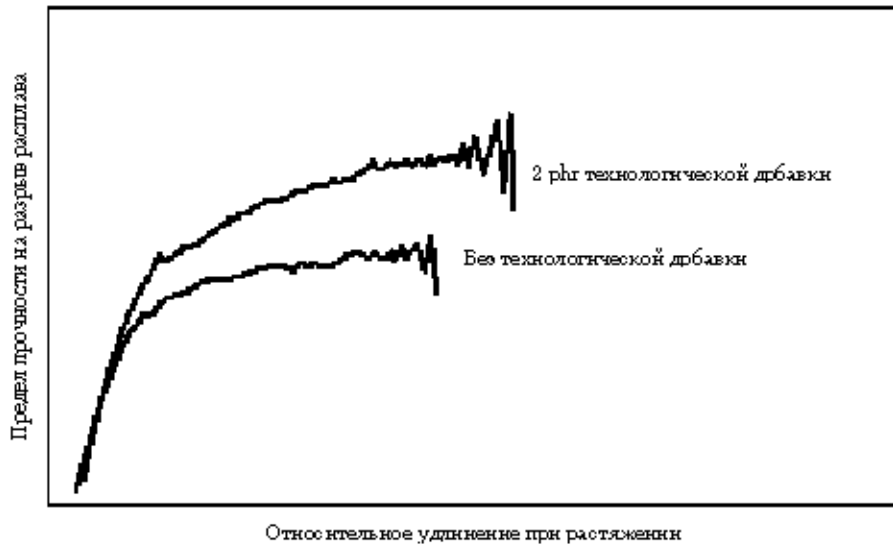


Рис. 6.6. Влияние технологической добавки на прочность расплава ПВХ. В присутствии технологической добавки предел прочности на разрыв равен 19,9 кг/см², а удлинение 104%. Без введения технологической добавки предел прочности на разрыв равен 11,9 кг/см², а удлинение 80%

Соединения ПВХ содержат от 0 до 2 phг технологической добавки. Использование 2 phг акриловой технологической добавки в эксперименте привело примерно к 30%-ному улучшению критического удлинения и 67%-ному увеличению предела прочности на разрыв.

Эластичность расплава является важным фактором, который необходимо учитывать при конструировании экструзионной головки. Это приводит к разбуханию экструдата и утолщению стенки изделия. Более высокое входное давление в экструзионной головке в присутствии технологической добавки (рис. 6.3) является хорошим индикатором повышенной эластичности расплава [14].

6.1.4. Преимущества технологических добавок в ПВХ

6.1.4.1. Экструзия

Преимущества использования технологических добавок при переработке жесткого ПВХ хорошо известны и описаны [8, 10, 14] (см. рис. 6.6).

В цилиндре экструдера они позволяют лучше регулировать разрушение зерен ПВХ в порошковой смеси, снижая необходимое время выдерживания, тем самым увеличивая термостабильность. Они также обеспечивают более быстрое и полное перемещение вдоль шнека, что способствует более высокой производительности. В экструзионной головке повышенная прочность расплава, обеспечиваемая присутствием технологической добавки, способствует более быстрому пуску оборудования для послевулканизационной обработки экструдата, лучшему регулированию

размеров и меньшему количеству отходов. Еще одним преимуществом является пониженная склонность к плакированию, что приводит к уменьшению времени на очистку. Также наблюдается меньшее разрушение расплава в матрице, между большими пучками первичных частиц, которые в конечном продукте выявляются в виде шершавости или эффекта «запельсиновой корки». Технологические добавки также помогают контролировать желаемый поток первичных частиц относительно друг друга. В экструдате использование технологических добавок способствует сокращению крупномасштабного разрушения расплава, меньшим разрывам и высокой технологичности, что приводит к лучшим поверхностным свойствам — гладкости и глянцеваемости, кроме того, к повышенной гибкости, идеальному внешнему виду и меньшему количеству брака.

6.1.4.2. Экструзия вспененных материалов

Технологические добавки используются для вспененных смесей жесткого ПВХ с той же целью, с которой они используются для других ПВХ-смесей. Технологические добавки обеспечивают быстрый распад зерен и способствуют большей однородности расплава, а также, что более важно, они помогают увеличить растяжение расплава, что способствует уменьшению плотности [15]. Технологические добавки также придают прочность расплава вспененному экструдату ПВХ с образованием гладкой поверхности. Экструзия вспененного жесткого ПВХ — один из наиболее сложных процессов переработки, предъявляющий определенные требования к растяжению расплава. В связи с тем что конечная плотность может составлять третью часть плотности исходного соединения ПВХ, высокая растяжимость и прочность также очень важны для сохранения газовых ячеек в расплаве, которые предотвращают их коллапс. Быстрый распад зерен также предпочтителен, так как он способствует термическому разрушению порообразующего вещества и обеспечивает закупоривание расплава для избежания выхода газа. При вспенивании смесей жесткого ПВХ обычно используют более высокомолекулярные технологические добавки и в большем количестве, чем в переработке стандартных смесей.

6.1.4.3. Каландрование/термоформование

Использование высокомолекулярных технологических добавок имеет множество преимуществ при термоформовании, в том числе придает изделиям высокую устойчивость к разрыву. Однако могут быть и недостатки, такие как неэластичность полимерного расплава, а следовательно, более длительное время нагрева или более высокие температуры для получения однородных изделий. Это может привести к удлинению производственного цикла. Другая проблема связана с вязкостью расплава в процессе каландрования. При каландровании пленки или листов ПВХ, используемых для термоформования, высокомолекулярные технологические добавки могут вызвать большой крутящий момент между каландрами. Также производимая пленка может содержать «отметки потока», которые являются отпечатками режима течения материала из зазора между валами, вызванными эластичностью расплава. Было показано, что эти отметки потока коррелируют с молекулярной массой используемой технологической добавки. Следовательно, для успешного формования важна точная оценка молекулярных масс и составов технологических добавок.

6.1.4.4. Литье под давлением

При литье под давлением ПВХ эластические свойства и прочность расплава материала влияют на характер распределения и заполнения формы. Таких нежелательных эффектов, как струйное течение и образование налета во впускных литниковых каналах можно избежать за счет увеличения эластичности и прочности расплава соединения ПВХ, использования небольших количеств высокомолекулярных технологических добавок. Струйное течение связано с нарушением потока полимера и «разбрасыванием» его в радиальных направлениях или в виде «фонтанного потока» после выхода из впускного литника. Поверхности изделий, при литье которых произошло струйное течение, обычно грубые и имеют следы в виде изогнутых полос (рис. 6.7).

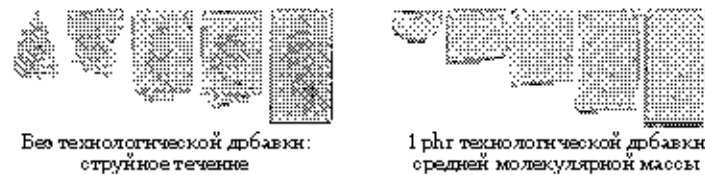


Рис. 6.7. Струйного течения при литье под давлением удастся избежать за счет использования технологической добавки ([10], с разрешения авторов)

Технологические добавки способны снизить струйное течение за счет увеличения эластичности или разбухания потока полимера, поступающего в формующую полость. На рис. 6.8 показано насколько снижается вероятность струйного течения в формующей полости с использованием высоко- и сверхвысокомолекулярных технологических добавок.



Рис. 6.8. Влияние технологических добавок (1 phr) на снижение вероятности струйного течения при литье под давлением смеси ПВХ К = 60

Образование налета во впускных литниковых каналах приводит к браку на поверхности изделия, часто проявляемому в виде белых полос в месте впуска. Иногда они проявляются в виде «тигриных полос», повторяющихся по всей длине изделия, или в виде линий, расходящихся от места впуска (рис. 6.9).

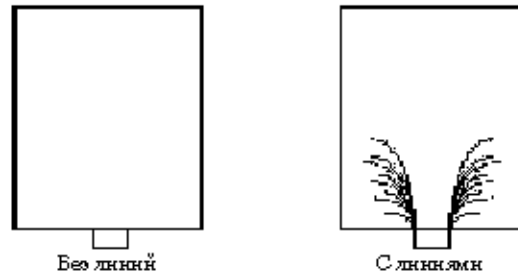


Рис. 6.9. Дефекты на поверхности отлитых под давлением изделий

Это происходит из-за нарушения потока расплава, когда напряжение сдвига очень высоко и превышает прочность расплава, приводя к его разрушению и нестабильности потока. Технологические добавки увеличивают прочность расплава, их влияние на устранение дефекта от налета на впускных литниках продемонстрировано на рис. 6.10. Представлена графическая зависимость переменной, пропорциональной напряжению сдвига в виде графика для давления впрыска.

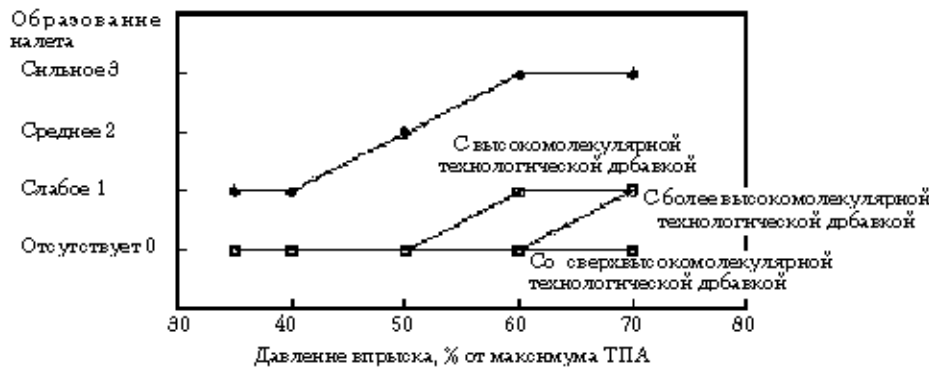


Рис. 6.10. Влияние технологических добавок (2 phr) на образование налета во впускных литниках при литье под давлением ПВХ-смеси $K = 57$

Вязкостные свойства соединений ПВХ очень важны при литье под давлением, так как они влияют на скорость и легкость заполнения расплавом ПВХ формующей полости. Формы с длинными литниковыми каналами с узким поперечным сечением и/или сложными конфигурациями литниковых систем требуют использования ПВХ-смесей с наименьшей вязкостью расплава, которая возможна при удовлетворении требований к физическим свойствам в соответствии с планируемым применением.

Технологические добавки средней или высокой молекулярной массы увеличивают вязкость расплава ПВХ, что показано на рис. 6.11 с помощью смешанных крутящих моментов, замеренных реометром с крутящим моментом. Наибольшее влияние наблюдается при низких скоростях сдвига, которое уменьшается по мере увеличения скорости сдвига. Даже при высоких скоростях сдвига, обусловленных процессом литья под давлением, технологические добавки могут внести вполне определенный вклад в вязкость расплава. Сдвиговое нагревание и сдвиговая поддувка являются основными ограничениями при формировании тонкостенных изделий. Следовательно, баланс в молекулярной массе и уровень применения добавки крайне важны и требуют оценки в ходе измерения вязкостей. Низкое содержание высокомолекулярной технологической добавки в некоторых случаях может обеспечить более полезный баланс между вкладом в эластичность и прочность расплава (в снижении образования налета и исключении струйного течения) и вкладом вязкости, чем высокое содержание технологической добавки низкой или средней молекулярной массы.

6.1.4.5. Выдувное формование

В процессе выдувного формования бутылок из ПВХ преформа должна обладать достаточной прочностью для выдува и отделяться от стенок формы без повреждений. Более того, преформа всегда экструдирована вертикально и натягивание вниз происходит из-за гравитации. Более высокая эластичность предотвращает слишком интенсивное растяжение и, в конце концов, позволяет получить более толстые и однородные стенки бутылки. В состав материала бутылок обычно вводят высокомолекулярные технологические добавки и иногда смазывающие добавки для ускорения отделения готовой бутылки от формы.



Рис. 6.11. Влияние технологических добавок на равновесный смешанный крутящий момент *Haake* состава $K = 51$ при $160\text{ }^{\circ}\text{C}$

6.1.5. Поставщики технологических добавок

В табл. 6.1 представлен список основных поставщиков технологических добавок. Большинство из них предлагают продукты различной молекулярной массы и различного состава. Некоторые компании также продают пакеты технологических добавок и эластификаторов для специального применения. Кроме того, представлены технологические добавки, одобренные Управлением по контролю за продуктами и лекарствами (США) для использования в продуктах, которые будут контактировать с пищей.

Таблица 6.1. Основные промышленные поставщики технологических добавок

<i>Rohm and Haas</i>	<i>Kanegafuchi</i>	<i>Atofina</i>	<i>Crompton</i>	<i>Baerlocher</i>	<i>BASF</i>	<i>Hulls</i>	<i>Protex</i>
<i>Paraboid</i>	<i>Kane Ace</i>	<i>Elasti-strength</i>	<i>Blendex</i>	<i>Baerorapid</i>	<i>Vimuran</i>	<i>Vestiform</i>	<i>Modarez</i>
K-120N	PA10	P550	590	B3F	KR3815	R210	APVC8
K-120ND	PA20	P551	862	B10F	KR3820	R315	APVC100
K-125	PA30	P530	863	B30F	KR3833	R420	
K-130	PA40	P700	864			R450	
K-175	PA101	P710	869				
K-400		LI 000					
K-415							
K-435							

6.2. Эластификаторы

6.2.1. Введение

Эластификация ПВХ необходима для получения небьющихся бутылок, жестких, несминаемых упаковочных пленок, ударостойких труб и т. д. Подобные потребности, которые могут быть удовлетворены всеми основными полимерами, стимулировали работу над повышением ударной вязкости пластических материалов в течение многих лет [16, 17].

Включение мономера в основную цепь полимера для снижения температуры стеклования (T_g) является достаточно продуктивным подходом получения жестких продуктов, но с потерей термостойкости (снижается температура тепловой деформации). В некоторых полимерах, таких как бисфенол-А поликарбонат, основная полимерная цепь по своей природе настолько эластична, что присущие ей механизмы функционируют, способствуя поглощению энергии. Однако жесткие полимеры, как правило, закаляются за счет включения второй фазы полимерных частиц. Увеличивается ударопрочность; другие механические свойства подвергаются меньшему отрицательному воздействию, чем во время сополимеризации, тем самым препятствуя формированию присущих матрице нежелательных свойств. Гибкость в смешении, легкий расчет необходимого количества основных полимеров и добавок, а также экономические преимущества также являются важными достоинствами использования эластификаторов.

Повышение ударной вязкости полимеров за счет диспергирования в них соответствующих полимерных материалов началось еще в 1920-х гг., когда Остромислеский запатентовал введение натурального каучука в полистирол либо во время полимеризации стирола, либо при помощи смешения после нее [18]. Позже, в начале 1950-х гг., компания *Dow Chemical* разработала технологию получения высокоударопрочного полистирола (ВУПС) за счет включения каучукоподобных полимеров, таких как полибутадиен, в ходе полимеризации стирола в массе [19]. Эти успешные эксперименты позволили распространить подобный подход и к другим полимерам.

6.2.2. Развитие

Жесткий ПВХ характеризуется прочностью и ведет себя как пластичный материал в большом диапазоне температурных и деформационных условий [17]. В большинстве областей применения не требуется дополнительного повышения жесткости полимера. Однако склонность ПВХ к образованию трещин [20] и еще более строгие требования для некоторых условий эксплуатации изделий, требующих жесткости при низкой температуре и высокой деформационной скорости, делают необходимым улучшение природной жесткости полимера. Попытки повысить ударопрочность ПВХ продолжались в течение многих лет, но на рынке успешно реализуются только несколько основных типов эластификаторов.

Тройные акрилонитрилбутадиенстирол (АБС) сополимеры, получаемые химической прививкой стирольного и акрилонитрильного мономеров к полибутадиеновому или стирол-бутадиеновому каучуку в эмульсии, были введены в 1950-х гг. в качестве эластификаторов как для жесткого, так и для пластифицированного ПВХ [21, 22]. В 1960 г. Борг-Уорнер оформил патент на использование АБС привитых полимеров в качестве эластификаторов ПВХ [23]. Как только эти материалы стали доступны в порошкообразной форме, что упростило их применение, они нашли самое широкое применение во всем мире.

Патенты на эластификаторы на основе хлорированного полиэтилена (ХПЭ) для ПВХ, начали появляться в 1960-х гг. [24, 25]. Химическая модификация полимера с низкой температурой стеклования (полиэтилен высокой плотности) в целях увеличения его совместимости с ПВХ и получения жестких композиций является весьма привлекательной [26]. На рынок эти материалы вывела компания *Dow Chemical*, и они по сей день остаются важным классом модификаторов.

Этиленвинилацетатные (ЭВА) сополимеры являются первыми, запатентованными в начале 1960-х гг., эластификаторами ПВХ [27, 28]. Основной целью являлось получение сополимеров, в которых будут сочетаться низкомолекулярные свойства полиэтилена и полярность поливинилацетата для производства материалов с относительно низкой кристаллическостью и подходящей совместимостью с ПВХ. Совместимость необходима для подавления дисперсии. Такие полимеры впервые были внедрены компанией *DuPont*, но также доступны новые варианты с использованием акрилатов вместо винилацетата или третьего мономера (монооксида углерода).

В 1956 г. компания *Rohm and Haas* ввела первый эластификатор на базе сложных метакриловых эфиров, бутадиена и стирола. Эти модификаторы, получаемые

эмульсионной полимеризацией [29], также известны как МБС-полимеры, обеспечивающие ступенчатое изменение при эластификации ПВХ благодаря тому, что их порошкообразная форма позволяет рецептурщикам эффективно и просто включать их в смешанные порошковые системы. Их дисперсность в расплаве проявляет меньшую зависимость от процесса, чем другие типы модификаторов. *ICI* и другие компании [30] начали применять эту технологию для своих ПВХ-продуктов. В середине 1960-х гг. японские химические компании, в частности *Kanegafuchi* и *Kureha Chemical*, начали разработку прозрачных эластификаторов для ПВХ на основе МБС-технологии для рынка бутылок и упаковочных материалов [17]. Дальнейшие разработки привели к созданию акриловых эластификаторов, проявляющих лучшую обесцвечивающую способность, чем их копии на основе бутадиена или стирола [31]. Совсем недавно, в начале 1990-х гг., компанией *Mitsubishi Rayon* были внедрены полисилоксансодержащие модификаторы [33].

Определение действия различных агентов, повышающих жесткость, и выбор правильного материала для специфичных применений стимулировали развитие различных технологий измерения ударпрочности. В идеале, тесты на ударпрочность должны отражать условия, которым будет подвергаться конечный продукт во время эксплуатации, включая скорости деформации и нагрузки, наличие и размеры трещин, температуру и общее окружение. Все эти параметры трудно определить при помощи малозатратных способов; следует найти компромисс для получения информативных, но практических тестов, что будет коротко описано ниже.

6.2.3. Испытание жесткости и ударпрочности

6.2.3.1. Метод

Первые методы для оценки разрушения полимера были разработаны на основе хорошо известных испытаний металлов. Со временем были разработаны специальные тесты и для полимеров, особенно для ПВХ. Большинство этих практических испытаний относительно просты в исполнении и проводятся при особых условиях скорости и геометрии нагрузки. Значения, получаемые с помощью этих методов, не являются «характеристиками материала», то есть они зависят от размера и геометрии образца. Однако относительно простой набор, выполнение и расчеты, необходимые для получения значения ударпрочности по результатам этих тестов, способствуют их широкому распространению в полимерной промышленности.

Среди множества методик измерения ударпрочности пластмасс выделяются испытания по Изоду и Шарпи [20, 34]. Их значимость заключается в обеспечении средств для быстрой и эффективной оценки разницы в материалах, хотя они и не используются при техническом проектировании.

Истинные параметры материала при разрушении могут быть получены на базе измерений жесткости при разрушении. Эти более сложные методы имеют техническую и научную значимость, но менее охотно применяются при разработке и промышленной оценке ПВХ-продуктов. Механика разрушения и особенно механика линейного эластичного разрушения позволяют определить условия минимального напряжения, при котором материалы могут разрушиться. Эти методы обычно используют при разработках в таких отраслях, как авиастроение, гражданское строи-

тельство, сосуды высокого давления, где разрушения могут привести к трагическим последствиям [34].

Краткое описание наиболее широко применяемых методов испытания описаны ниже. Более детальные объяснения этих методов представлены в специальной литературе [34, 35].

6.2.3.1.1. Ударные испытания *ASTM D 1709*, *ASTM-3029 (Gardner V HIT)*, *ASTM D 3763* и *ASTM D 4226* (ударопрочность строительных материалов из ПВХ)

Техника заключается в падении груза, или «молота», на поверхность образца. Испытание может проводиться таким образом, что груз будет ударяться о стационарно закрепленный молот или же он будет ударять непосредственно по образцу. Высота, с которой падает молот, может варьироваться или быть постоянной. С помощью этого метода могут быть испытаны и тонкие пленки, и толстые образцы (> 12 мм).

При испытании с падением выбранный груз опускается на свободно закрепленную часть механизма по вертикальной направляющей с заданной высоты на закрепленный образец. Обычно так называемый лестничный метод используется для определения работы разрушения. В соответствии с данным методом масса падающего груза поэтапно увеличивается до тех пор, пока образец не разрушится. Высота затем уменьшается до тех пор, пока образец способен противостоять удару. Затем снова высота постепенно увеличивается до того момента, когда образец вновь разрушится. Процедура проводится как минимум на 20 образцах для определения уровня энергии, при котором 50% образцов разрушается. Результаты оформляются как ударопрочность для 50% разрушения (F50) в единицах энергии на единицу толщины материала. Существует как минимум два пути определения разрушения, а результаты метода должны быть четко определены. Разрушение может быть установлено при образовании дыры в образце и может быть определено как хрупкое разрушение, когда кончик раскола очень острый, или когда трещина растет до полного раздробления образца.

Очень важно подчеркнуть, что нормирование результатов по поглощению энергии в целях получения величин в единицах энергии на единицу толщины материала, должно быть очень тщательно оценено. Это очень важно для сравнения образцов разной толщины, так как эффекты, связанные с геометрией, могут вызвать изменения в характере разрушения.

Так как напряженное состояние в испытании с падением отличается от тестов по Изоду и Шарпи, получаемые в результате этих испытаний результаты не могут сравниваться между собой. В тесте с падением рабочая зона находится под двухосным напряжением, в то время как в тестах по Изоду и Шарпи — под трехосным напряжением [36]. Образцы, в которых образуются хрупкие разрушения в испытании по Изоду, могут часто проявлять гибкость в тесте с падением. Также тесты по Изоду и Шарпи измеряют энергию, необходимую для роста трещины (с надреза), в то время как испытание с падением в основном замеряет энергию начального разрушения, так как эта энергия обычно существенно больше, чем энергия роста трещины.

Ударные тесты — одни из немногих типов испытаний, которые могут проводиться на готовых материалах, таких как наружная обшивка, в целях получения достоверной прогнозной оценки их будущей работы.

6.2.3.12. Испытание на удар для бутылок, *ASTM D2463*

Испытания на удар для бутылок используются для определения максимальной высоты, после падения с которой наполненная бутылка остается нетронутой. Углы плоскости контакта или ударной плоскости могут варьироваться с учетом различной геометрии бутылок. Методология определения высоты падения среднего разрушения аналогична лестничному методу в тестах с падением.

6.2.3.13. Испытания по Изоду и Шарпи *ASTM D256*, *ISO 180-1982 (E)* и *ISO 179-1982 (E)*

Это тесты с использованием маятника, которые проводятся на образцах, полученных литьем под давлением или экструзией, толщиной как минимум 3,17 мм. Образцы с надрезами закрепляются в кронштейне (по Изоду) или в виде свободно закрепленной балки (по Шарпи); наносится удар грузом, присоединенным к маятнику (рис. 6.12) [37]. Потеря потенциальной энергии, допускаемая маятником при ударе, представляет собой энергию, поглощенную при разрушении образца, с некоторыми корректировками. Повторения тестов есть ключ к получению достоверных результатов. Должны быть протестированы как минимум пять образцов материала.

В данных тестах точно разделяется хрупкое и эластичное поведение. На тестируемом образце различимы хрупкие разрушения и «петлевидные», то есть сильно пластически деформированные, но не разрушенные образцы.

Энергия, необходимая для разрушения хрупкого и эластичного образца, значительно различается. На рис. 6.13 продемонстрировано поведение ПВХ в тесте по Изоду при ударе через промежуток времени 4 мс с использованием метода фотоэластичности [38]. Образец ведет себя как эластичный, так как он был эластифицирован. Тем не менее процесс разрушения, в данном случае затупление трещины, происходит за короткий промежуток времени. Если эластификатор отсутствует или его количество недостаточно, трещина проходит через образец неизменно примерно за 1 мс или даже меньше [38].

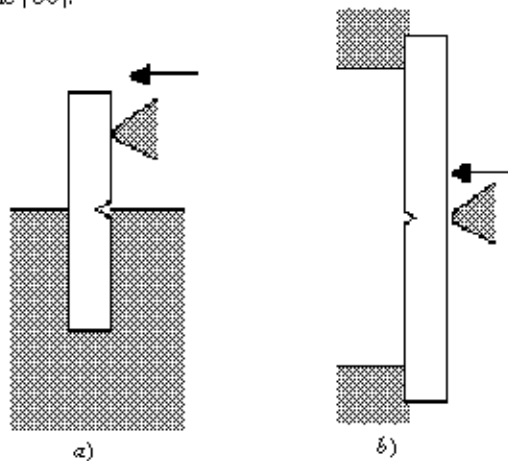


Рис. 6.12. Форма образцов с надрезами в ударных испытаниях (схематично): а – по Изоду; б – по Шарпи ([37], с разрешения авторов)

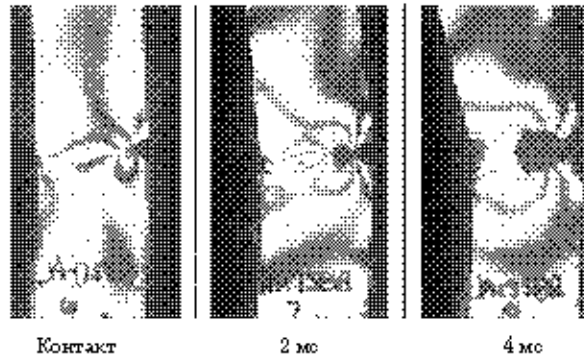


Рис. 6.13. Последовательность событий во время теста по Изоду образца из жесткого ПВХ с надрезом ([38], с разрешения авторов)

Стандарты *ISO* предусматривают несколько иные единицы измерения, чем методы *ASTM*. Значения ударпрочности, получаемые по стандарту *ASTM*, выражаются в единицах поглощенной энергии на единицу толщины образца (обычно Дж/м или фунт-сила-фут/инч), в то время как результаты *ISO* выражаются в виде единиц поглощенной энергии на единицу связанной площади (произведение толщины на длину от основания надреза до края) образца (кДж/м²). По причине различных геометрических единиц размеров, значения *ASTM* и *ISO* не могут быть просто переведены друг в друга.

Соединения ПВХ проявляют меньшую ударпрочность в более толстых образцах с надрезом, что наблюдается для большинства пластмасс, особенно для поликарбоната бисфенола-А [35, 37]. Это связано с тем, что трехосное напряжение увеличивается по мере увеличения толщины.

В результате данных тестов получают значения, которые сочетают энергию возникновения трещины и энергию ее роста [35]. Когда ударные испытания и испытания образцов с надрезом проводятся на измерительном оборудовании, процесс разрушения может быть проанализирован по компонентам возникновения трещины и ее развития, как показано на рис. 6.14 [36].

6.2.3.14. Ударное растяжение, *ASTM D-1822*

Тест заключается в применении маятниковой нагрузки при высокой скорости, 2·10³ м/мин к очень тонким образцам (менее 3 мм), которые не могут быть протестированы другими методами. Тонкие пленки, тонкие стенки бутылок и т. д., или слишком гибкие и слишком жесткие материалы также обычно испытывают с помощью этого метода.

6.2.3.15. Сопротивление развитию трещины *ASTM E399-81* (G_c , K_{Ic}) *ASTM E813-81* (J-интеграл)

В ходе этого теста получают результаты, которые можно рассматривать как свойства материала, особенно сопротивление развитию трещины K_{Ic} и трещинодвижу-



Рис. 6.14. Разделение различных событий во время разрушения, полученное в ходе испытаний ([36], с разрешения авторов)

щую силу G_c . Испытания на определение сопротивления развитию трещины проводятся на хрупких материалах, где наблюдается хрупкое поведение и применяется механика линейного эластичного разрушения. В жестких материалах, подверженных эластичной деформации и последующему развитию больших пластических зон, таких как эластифицированный ПВХ, очень трудно достичь подобных условий по причине использования очень маленьких образцов. В результате в качестве альтернативного метода для определения значений G_c использовался метод J-интеграл. Этот тест помогает определить работу разрушения за счет приложения работы с получением хорошо регулируемого роста трещины как функции увеличения нагрузки [39].

6.2.3.2. Роль плавления (гелеобразование)

Из-за сложной морфологии ПВХ и ее зависимости от температур переработки и производства, подготовка образца ПВХ имеет особое значение. Необходимо осуществлять тщательный контроль переработки, прессования, времени формования, а также температуры и даже давления при приготовлении образцов для испытаний. Плавление (степень гелеобразования) матрицы ПВХ играет значительную роль в конечной ударопрочности полимера. В данном случае плавление означает спутывание цепей ПВХ с первичными частицами на стадии расплавления, за которым следует вторичная кристаллизация вследствие охлаждения. Это особенно важно, так как именно ПВХ поглощает почти всю энергетику удара, нежели полимерный модификатор [40].

Ударопрочность обычно максимальна, если она графически строится как функция степени плавления [41, 42]. На рис. 6.15 приведен пример ударопрочности по

Шарпы и ударных испытаний трубопровода из соединения ПВХ [42]. Некоторые считают такое поведение следствием повышенной когерентности полимерной массы и соответствующей спутанности сетки по мере роста степени плавления. Пустоты, дефекты, и недостаток спутанности, наблюдаемые при низких степенях плавления, приводят к низким значениям разрушения [43]. Повышенная спутанность цепей ПВХ обеспечивает механизм поглощения энергии для улучшенной ударопрочности. Однако даже при более высоких температурах, по мере роста степени плавления, материал становится жестким и теряет эластичность.

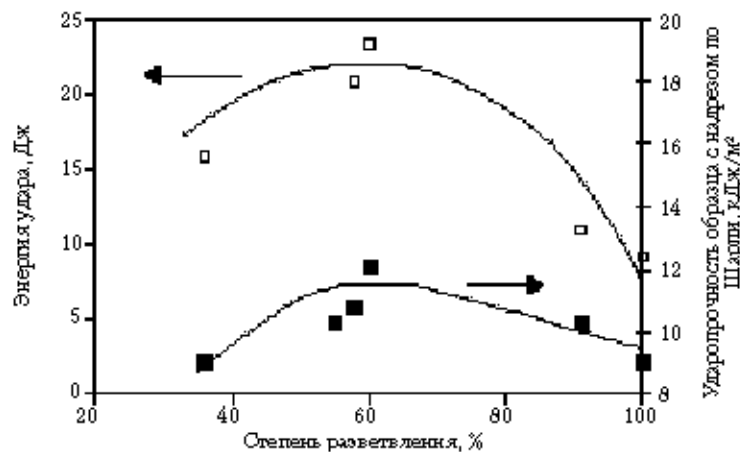


Рис. 6.15. Зависимость ударных свойств от степени плавления. Образец — труба из соединения ПВХ ([42])

Некоторые исследователи придерживаются мнения, что нет доказательств того, что материал ПВХ становится жестче при более высоких температурах переработки, и большая спутанность цепей ПВХ сквозь границу первичных частиц объясняет пониженное поглощение энергии при ударе. Точнее говоря, это объяснение подтверждает, что смазка работает неэффективно или дезактивируется при высоких температурах.

Ни смазка трубопроводов стеарат кальция, ни парафиновый воск не растворяются в ПВХ [44]. Стеарат кальция является поверхностно-активным веществом с полярной кальциевой головной частью, которая притягивается и распространяется по поверхности умеренно полярных единиц потока первичных частиц ПВХ. Неполарные хвосты стеарата ни к чему не притягиваются, кроме как друг к другу и ориентируются в направлении от ПВХ. При использовании смазки, в состав которой входит парафин, неполярный парафин притягивается и распространяется по неполярным хвостам стеарата. Таким образом, парафин функционирует как скользкий слой (см. главу 4). До тех пор пока присутствует поток первичных частиц, имеется значительная поверхность для распространения стеарата кальция и парафина. Когда ПАВ распространен по большой поверхности и этот слой тонкий, молекулы ПВХ могут иногда проникать в этот слой смазки и спутываться с другими единицами потока первичных частиц, тем самым способствуя механизму поглощения энергетике удара.

При более высоких температурах переработки, при которых имеет место большая степень плавления (спутанности ПВХ), единицы потока первичных частиц покидают поверхность. Так как смазки представляют собой поверхностно-активные вещества, нерастворимые в ПВХ, их толщина увеличивается по мере того, как исчезает поверхность ПВХ. При сдвиге толстые слои смазки могут удлиняться внутри расплава, чтобы допустить новые слои смазки без спутанностей ПВХ через них. Это создает условия для потенциальной трещины не через механизм поглощения энергии. Этот механизм также способствует протеканию большего разрушения в расплаве, что вызывает жесткую экструзию. Доказательство этого механизма выглядит следующим образом.

Ударное воздействие спаренного винта при литьевой экструзии порошка, содержащего 1 phg стеарата кальция и 1 phg парафинового воска, демонстрирует максимум воздействия при увеличении температуры расплава, см. рис. 6.16 [45]. Лист, который был подвергнут ударному воздействию, оказался шероховатым при более высоких температурах, указывая на значительное крупномасштабное разрушение расплава (больше, чем первичных частиц), см. рис. 6.17 [45].



Рис. 6.16. Ударпрочность листа, содержащего 1 phg стеарата кальция и 1 phg парафинового воска

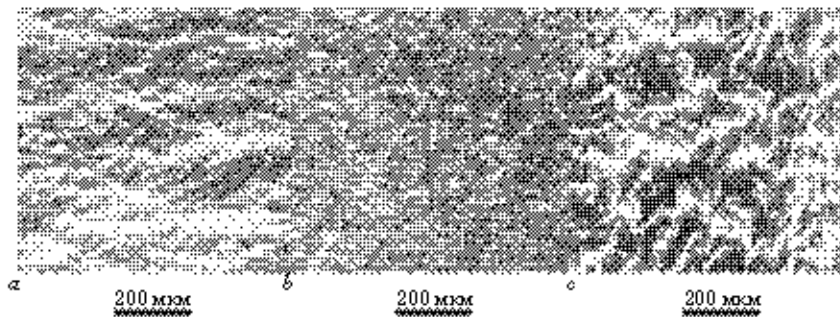


Рис. 6.17. Шероховатость поверхности листа образца при разных температурах. Обозначения на данном рисунке соответствуют обозначениям на рис. 6.16

Более того, микроскопическая рентгеновская флуоресценция разрушенных образцов ПВХ показала полностью диспергированный по поверхности первичных частиц стеарат кальция на образцах, полученных при пониженных температурах. В образцах, полученных при повышенной температуре [46], стеарат кальция инвертируется из непрерывной фазы, окружающей первичные частицы, в дискретные капли внутри непрерывной фазы ПВХ.

Важно отметить, что оптимальная степень плавления для функционирования модификатора зависит также от типа используемого модификатора. Для модификаторов с predetermined размером частиц относительно высокая степень плавления способствует лучшей дисперсии частиц и лучшему функционированию. В случае модификаторов с непредопределенным размером частиц, таких как сополимеры этиленвинилацетата или хлорированного полиэтилена, степень плавления для оптимальной жесткости относительно мала, при которой модификатор образует непрерывную сетку вокруг первичных частиц ПВХ. При более высокой степени плавления, ПВХ начинает образовывать непрерывную фазу вокруг частиц модификаторов, и эффективность действия повышается [47].

Таким образом, степень плавления имеет чрезвычайное влияние на результаты любого ударного испытания, и даже если не проводится количественное определение данного параметра необходимо быть осторожными при сравнении результатов, полученных на образцах, приготовленных при одинаковых условиях.

6.2.4. Теория эластификации

Разрушение полимеров, и особенно ПВХ, сильно зависит от геометрии изделия и температуры, а также от метода и скорости нагрузки. Вязкоэластичная природа полимеров делает скорость нагрузки ключевой переменной, которая отличает их от металлов. На меньшие скорости нагрузки полимер реагирует более гибким поведением, в то время как хрупкое поведение наблюдается при высоких скоростях.

Большая часть экспериментальных данных была получена для поведения при ударе образцов с надрезом, которые связаны с высокоскоростным трехосным напряжением, прилагаемым к верхней части надреза. Материал в зоне или рядом с зоной разрушения испытывает на себе несколько сложных явлений, которые могут включать деформацию цепи, растяжение волокна и разрыв на молекулярном уровне с внутренним образованием новых поверхностей, вытягивание и движение, а также местный нагрев [39].

Для термопластов, таких как ПВХ, было выделено два основных механизма разрушения: образование трещин и сдвиговая деформация [48]. Другие авторы [49, 50] рассматривают хрупкое разрушение в качестве третьего механизма. Также следует отметить, что во многих случаях во время разрушения имеют место сочетания этих механизмов, которые также могут сопровождаться другими эффектами, такими как разрушение матрицы, растяжение и разрыв частиц [39].

Образование трещин происходит в том случае, если полимер реагирует на неожиданное приложение нагрузки за счет образования микротрещин или пустот в направлении перпендикулярном направлению приложения нагрузки. Грани микротрещин растут независимо друг от друга, пока удерживаются фибриллами, присутствующими

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.12,13,14,15,16), административную (УК РФ Ст.14) или уголовную ответственность (УК РФ Ст.14) бл и иные свободы на срок до 6 лет)

ми на каждой грани. Микротрещины, удерживаемые фибриллами, известны под названием «волосяная трещина». По мере того как такая трещина продолжает расти, ее грани разрываются и затем вытягивают фибриллы. Фибриллы продолжают расти до степени, которая регулируется концентрацией молекулярных спутанностей [51]. Фибриллы характеризуются диаметром примерно 20 нм, а соотношение вытягивание составляет от 2 до 5. Схематично процесс представлен на рис. 6.18.

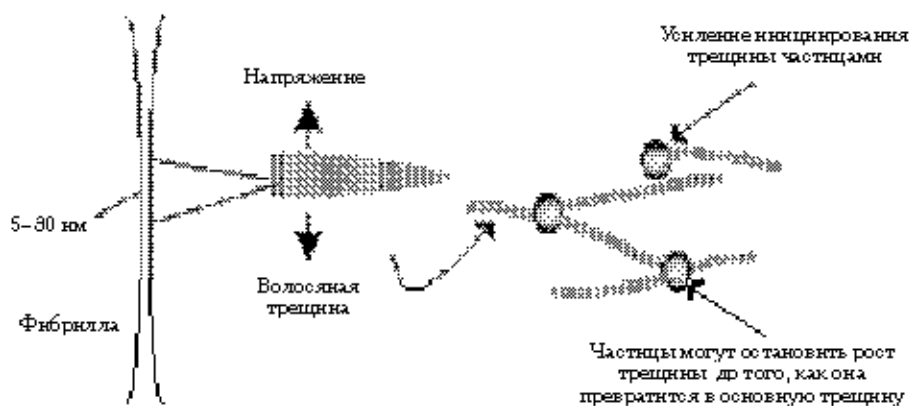


Рис. 6.18. Схематичное представление процесса образования трещин в жесткой полимерной матрице

Первоначальное образование граней трещины и последующее вытягивание фибрилл состоит из механизма поглощения энергии, который помогает полимеру выдерживать прикладываемую нагрузку и регулировать расширение трещины. Однако, если нагрузка достаточно велика, грани трещины могут продолжать развиваться до того момента, когда рост трещины пройдет сквозь материал и приведет к полному разрушению образца. Также несколько растущих трещин могут соединиться и образовать одну быстро растущую трещину. Было подсчитано, что напряжение в фибриллах составляет примерно 200 МПа при разрушении. Образование трещин является механизмом разрушения, характерным для хрупких аморфных стекловидных полимеров, таких как полистирол. Микроскопические трещины, которые появляются, выражаются в виде увеличения макроскопического измеримого объема в материале. Эта особенность, которая делает процесс разрушения объемным, позволяет отличать его от сдвиговой деформации. Также важно отметить, что полимеры низкой молекулярной массы, и, следовательно, с меньшей плотностью спутанностей, являются более хрупкими, так как для регулирования роста фибрилл количества спутанностей недостаточно [50].

Сдвиговая деформация имеет место, когда пластик реагирует на нагрузку деформирования и течения. Этот деформационный процесс развивается в направлении примерно 45° к плоскости трещины и включает поглощение больших количеств энергии. Так как материал деформируется без образования микротрещин, практи-

Писатель имеет право на имя и фамилию и может быть воспроизведен в какой-либо форме без письменного разрешения издательства за исключением права. Сделка с правами на публикацию

чески не наблюдается изменения объема, в отличие от процесса с их образованием. Следовательно, сдвиговая деформация является необъемным процессом [17, 50]. Сдвиговая деформация происходит в более гибких термопластичных полукристаллических матрицах, таких как полиамиды, сложные полиэфиры, полипропилен и ПВХ. Поликарбонат бисфенола-А является исключительно жестким стекловидным полимером, который испытывает пластичное разрушение в тонких областях. Вообще, энергия, поглощаемая при сдвиговой деформации, значительно больше, чем энергия, поглощаемая при образовании трещин.

Стекловидные неэластичные полимеры часто более подвержены разрушению с образованием трещин, в то время как сдвиговая деформация преобладает в частично кристаллических, более гибких полимерах. Ву показал, что характерное соотношение C_{∞} и плотность сплетений ν_c конкретного полимера могут использоваться как первое приближение для предсказания механизма, по которому предпочтительно будет разрушаться полимер [52, 53]. Полимеры с C_{∞} выше 7,5 (неэластичные) и ν_c ниже 0,15 моль/см³, то есть низкой плотностью спутанностей, будут разрушаться с образованием трещин, в то время как гибкие ($C_{\infty} < 7,5$) и сильно спутанные полимеры ($\nu_c > 0,15$) проявляют тенденцию к разрушению через сдвиговую деформацию. Следуя этой схеме классификации, ПВХ, если его жесткость была увеличена, будет разрушаться в ходе сдвиговой деформации, так как характерное соотношение для него будет равно 7,6, а плотность спутанностей 0,252 ммоль/см³ [53, 54], хотя его относительно высокая неэластичность цепей указывает на то, что при определенных условиях будет происходить образование трещин.

Также было показано, что присутствие вторичных температурных переходов основной цепи (или β -переход в отличие от α или первичного перехода, связанного с T_g), определенное механодинимическим анализом (МДА), является характеристикой полимеров, которые проявляют тенденцию к эластичному поведению при условиях разрушения [55, 56]. Вторичные переходы по МДА вызваны молекулярным движением элементов основной цепи полимера и считается, что они могут участвовать в важных процессах рассеивания энергии, которые способствуют сдвиговой деформации [57]. В ПВХ наблюдается значительный β -процесс, хотя и не более значительный, чем наблюдаемый в поликарбонате бисфенола-А. Следовательно, с учетом этой перспективы он будет проявлять склонность подвергаться сдвиговой деформации в случае, если жесткость достаточно увеличена.

Знание механизма разрушения, который может иметь место в полимерах под воздействием ударной нагрузки, является ключом к выбору типа и размера модификатора, используемого для увеличения жесткости. Бакналл показал, что дилатометрия растяжения, т. е. измерения изменения объема в то время, когда материал подвергается одноосевой деформации, достаточно полезно при определении будет ли полимер подвергаться разрушению с образованием трещин или сдвиговой деформации [58].

Долгое время считалось, что функцией эластификатора является инициирование или улучшение истинного механизма разрушения матрицы и стимулирование поглощения энергии всем материалом за счет изменения локальных напряжений и стимулирования регулируемой деформации. Сам эластификатор поглощает только часть энергии удара, которая по оценкам составляет примерно десятую часть общей энергии [41, 59].

При образовании волосяных трещин контроль за ними до их превращения просто в трещины требует использования достаточно больших частиц, чтобы они смогли удерживать рост волосяных трещин. Прекрасным примером такого типа ужесточения структуры является высоко ударопрочный полистирол, в котором полимерные частицы размером как минимум 1 мкм используются для придания жесткости матрице полистирола. Бакнал и другие исследователи [58, 60] подробно изучили этот процесс и установили, что большие частицы играют двойственную роль в стимуляции процесса образования трещин и остановке роста трещин до того, как он станет нерегулируемым.

Сдвиговая деформация стимулируется и лучше усиливается при помощи маленьких полимерных частиц, обычно значительно меньше 1 мкм. Один вариант объяснения этого поведения заключается в том, что более высокое напряжение вокруг частиц снижает локальные напряжения полимера и позволяет ему подвергаться сдвиговому потоку [16, 38]. Также большое число частиц (примерно 10^{15} /сс полимера — с большей частью маленьких частиц) способствует протеканию механизма поглощения энергии на большом количестве центров. Макроскопическое напряжение полимермодифицированного материала ниже, чем в немодифицированном материале.

Недавно роль кавитации модификатора, то есть образование внутренних пустот в частицах полимера, стало центральной темой при объяснении процесса повышения жесткости в тестах образцов с надрезами. В соответствии с данными идеями [39, 60, 62], когда полимерный модификатор испытывает на себе действие трехосного напряжения, приложенного к верхней части надреза, в нем образуются пустоты, что способствует состоянию локальных напряжений и развитию области плоскостного напряжения, благоприятствующих сдвиговой деформации [63].

Бакнелл [60, 64, 65], Лаззери [66] и Гроенинкс с соавторами [61, 62, 67] предложили математические модели, которые показали, как присутствие частиц с пустотами способствует механизмам поглощения энергии в матрице, тем самым повышая ее жесткость. Возможно не менее важным, чем сама модель, является вывод о том, что большие частицы более подвержены образованию пустот, чем маленькие. Это помогло объяснить зависимость от размеров частиц ударной вязкости полимера для конкретных матриц [68, 69]. Впервые о кавитации в ПВХ сообщил Броер с соавторами [70]. Они наблюдали, что появляющийся при растрескивании белый цвет в зоне разрушения сопровождался появлением пустот в модификаторе. Основываясь на экспериментальных наблюдениях зоны растрескивания, Паркер с соавторами [63] предположили последовательность событий процесса термического улучшения матрицы, как показано на рис. 6.19 [63]. Кавитация модификатора снимает трехосное напряжение с надреза и приводит к сдвиговой деформации термопластичной матрицы. В нескольких работах были составлены специфичные связи между кавитацией и ударной вязкостью матрицы ПВХ [71–73]. Однако время от времени сдвиговая деформация может предшествовать кавитации модификатора, если момент разрушения происходит при достаточно высокой температуре [74].

Размер частиц модификатора очень важен для эластифицирующих агентов, которые функционируют эффективно, только если хорошо диспергированы в ПВХ. Как и в полимерах, слишком маленький или слишком большой размер частиц не способ-

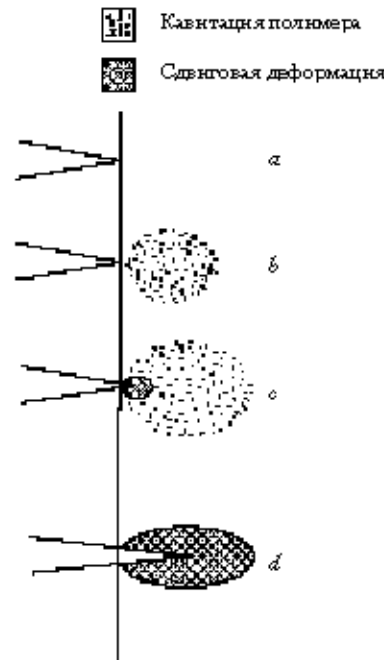


Рис. 6.19. Последовательность событий (схематично) во время разрушения ударопрочной матрицы: а – удар; б – кавитация частиц модификатора; в – пространственная кавитация и начало сдвиговой деформации; г – зона пространственной сдвиговой деформации ([63], с разрешения авторов)

ствует хорошей эластификации [75]. Оптимальный эластифицирующий эффект в ПВХ достигается при размере около 200 нм (2000 Å), как показано на рис. 6.20 [72] и сообщалось в [8]. Заслуживает внимания то, что Ву поддержал идею о том, что наблюдаемые эффекты являются скорее результатом расстояния между частицами, нежели самого размера частиц [76]. В соответствии с этой концепцией, маленькое пространство между частицами в системах хорошо диспергированных эластификаторов приводит в более высокой степени эластичности. Ву показал, что в сравниваемых системах с одним и тем же эластификатором, но разными размерами частиц ударопрочность, которую можно достичь, одинакова так же, как одинаково и расстояние между частицами. Хотя удовлетворительного физического объяснения на сегодняшний день так и нет, данная концепция широко используется для объяснения влияния концентрации и размеров частиц при повышении жесткости [80].

Тщательные исследования зоны разрушения [72] выявили, что вид разрушения ПВХ может изменяться в зависимости от нагрузки модификатора и размером частиц. Такаки с соавторами [72] установили, что при ударных испытаниях по Изоду ПВХ модифицированного МВС образование трещин доминирует над процессом поглощения энергии, когда размер частиц меньше 200 нм, в то время как сдвиговая деформация преобладает тогда, когда диаметр частиц превышает это значение.

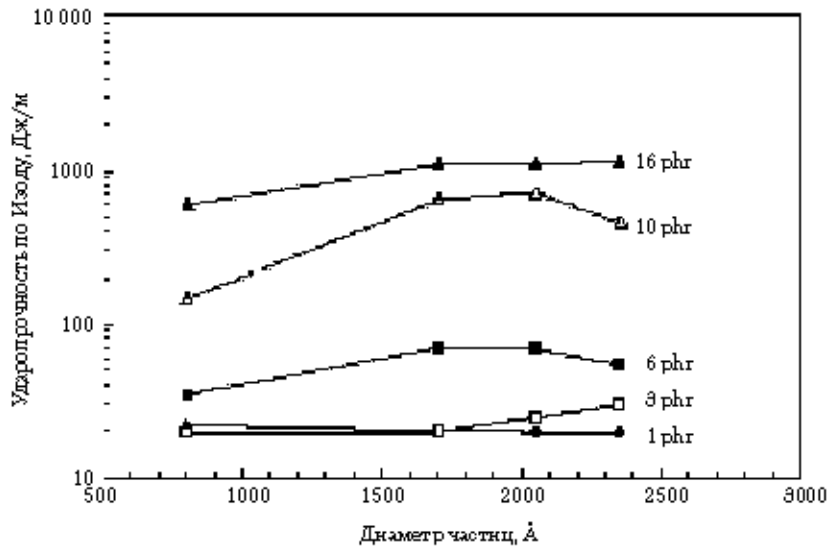


Рис. 6.20. Зависимость ударных свойств от размера частиц для соединения ПВХ, прочность которого улучшена при помощи специальных частиц ([72], с разрешения авторов)

6.2.5. Эластификаторы — функционирование, особенности, типы

Повышение ударной вязкости полимерной матрицы требует диспергирования модификатора, который добавляется за счет сцепления с матрицей во время образования доменных размеров, способствующих наиболее желаемому механизму разрушения. Термическое сопротивление модификатора важно для поддержания долгосрочных свойств модификатора и целостности в процессе плавления. В резиноподобных матрицах температура стеклования резины и степень сшивки также являются ключевыми факторами при определении типа действия. Этот минимальный набор условий можно выполнить или превысить различными способами, рассматриваемыми ниже.

Мы коротко опишем некоторые основные типы промышленных эластификаторов в соответствии с классификацией Лутца и Данкельбергера [17] модификаторов ПВХ в зависимости от того, как переработка влияет на их конечную морфологию в матрице. Данная классификация ориентировочно делит модификаторы на те, которые обладают заранее определенными размерами, сохраняющимися в ходе плавления, и на такие, чья конечная морфология зависит от нагрузки или переработки. Промежуточные модификаторы — это модификаторы, хотя и имеющие номинально установленный размер частиц, но их морфология может изменяться в зависимости от условий переработки.

Разница между модификаторами с predeterminedным размером частиц и с predeterminedным размером показана на рис. 6.21.

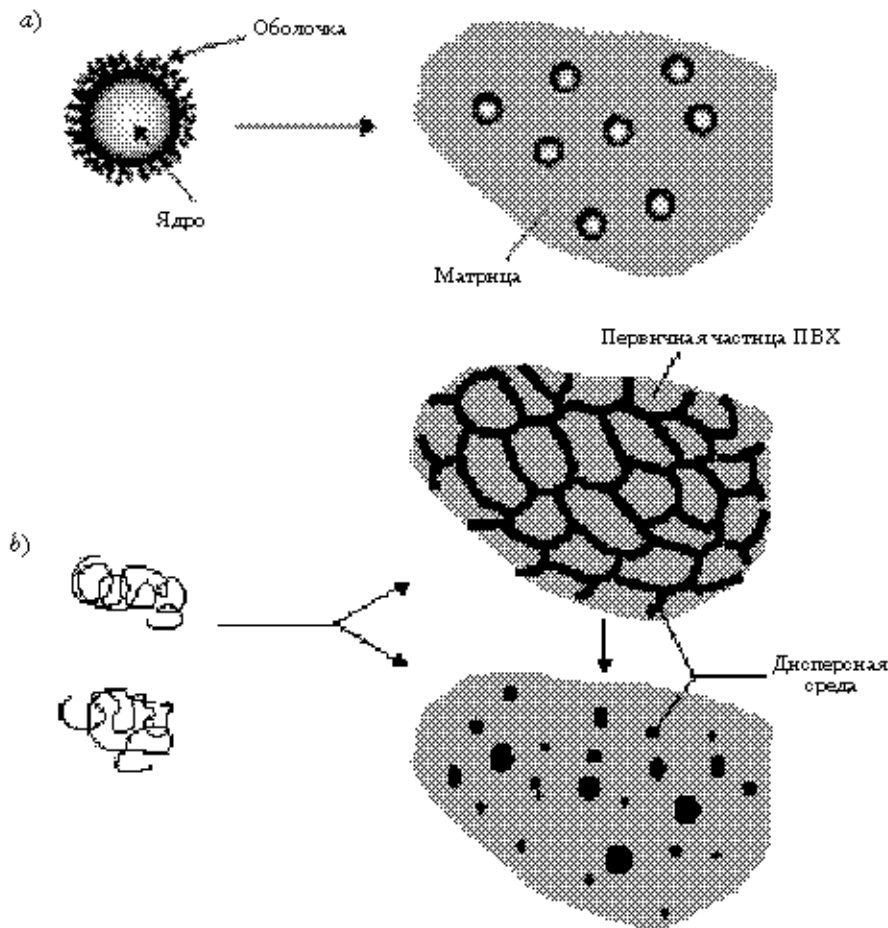


Рис. 6.21. Схематическое изображение различных типов модификаторов: а – частицы, состоящие из ядра и оболочки. Когда они диспергированы в матрице, они сохраняют свои размеры и форму; б – модификаторы с непредопределенным размером. Линейные или разветвленные цепи (слева) диспергируют в ПВХ, где они могут образовывать сетку, которая покрывает первичную частицу (сверху справа) или могут быть диспергированы в виде отдельных доменов (внизу справа). Дополнительная обработка может превратить сетчатую структуру в отдельные домены

6.2.5.1. Модификаторы с predetermined размером частиц

6.2.5.1.1. Модификаторы с ядром и оболочкой

Общие понятия

Эластификаторы с ядром и оболочкой получают эмульсионной полимеризацией, в которой обычно соответствующие мономеры добавляются последовательно и полимеризуются по свободнорадикальному механизму [75, 77]. Мономеры, которые

образуют резиноподобную часть или ядро частицы подаются в водную среду, в которой уже присутствует ПАВ. Полимеризация протекает после добавления соответствующего инициатора, такого как органический пероксид или пероксосоли, и полимер начинает осаждаться на мицеллах ПАВ, где происходит дальнейший рост цепи. Для образования сетчатого полимера добавляются соответствующие количества сшивающих агентов, которые препятствуют дальнейшему разрушению на маленькие частицы в ходе последующей обработки плавлением. Размер получаемых частиц, помимо других факторов, зависит от концентрации присутствующих мицелл и количества введенного мономера. Количество и тип ПАВ регулируют число мицелл, образующихся в единице объема. Как только образовалась первичная полимерная частица, к поверхности ее ядра прививаются различные наборы мономеров. Прививки могут быть сделаны либо благодаря тому, что в ядре имеются ненасыщенности, как, например, в каучуках на основе бутадиена или благодаря введению в ядро соответствующих прививающихся мономеров. На стадии прививания полимеризация приводит к формированию оболочки, которая покрывает и защищает ядро и помогает сохранять его форму и размеры во время обработки. Оболочка выполняет две основные функции. Первая функция заключается в том, чтобы образовать твердый слой, который будет предохранять полимерные частицы от слипания друг с другом, когда они будут выделяться из эмульсии для получения порошка, который легко транспортировать и с которым легко работать при компаундировании. Вторая функция оболочки заключается в способствовании дисперсии и адгезии частиц к полимерной матрице. Благодаря высокой температуре стеклования полиметилметакрилата, а также их высокой смешиваемости с ПВХ, на стадии прививания обычно используются сополимеры метилметакрилата.

6.2.5.1.2. Типы и функции

При получении всех акриловых эластификаторов (ААМ или АИМ) в общем случае сначала готовят сшитый каучукоподобный полимер на основе бутилакрилата (БА). В качестве альтернативы в «модифицированных» акриловых или ультраакриловых добавках, состоящих из ядра и оболочки, можно использовать второй акриловый мономер, например, 2-этилгексилакрилат (2-ЭГА) или просто бутадиен [32]. Как минимум, один дополнительный слой твердого полимера, обычно на основе метилметакрилата, полимеризуется на ядре каучуковой частицы. Твердый слой позволяет выделять полимер в виде тонкодисперсного порошка, и он также сообщает модификатору требуемую совместимость для диспергирования и прилипания к матрице ПВХ.

Каучуковая частица АИМ имеет температуру стеклования примерно от -45 до -60 °С. Эти добавки известны благодаря тому, что они придают хорошую ударопрочность при комнатной температуре и устойчивость к действию погодных условий [17].

Метакрилатбутадиен-стирольные (МБС) модификаторы обладают той же структурой, что и ААМ, включая оболочку на основе сополимеров полиметилметакрилата (ПММА). Однако их каучукоподобное ядро получают полимеризацией бутадиена или комбинации бутадиена со стиролом. Эти полимеры характеризуются T_g , равной -70 °С, и, в отличие от АИМ, они способны придать ПВХ низкотемпературную жесткость, и почти такую же погодуустойчивость, как их акриловые аналоги. Одним клю-

чевым преимуществом полимеров типа МБС является то, что их показатель преломления может быть задан таким образом, чтобы он подходил для ПВХ, следовательно, предоставляют заманчивую возможность получения прозрачных жестких образцов.

Модифицированные акриловые полимеры, в которых ядро содержит бутадиен-модифицированный акриловый сополимер, были запатентованы корпорацией *Union Carbide* [32], а компания *Mitsubishi* в целях получения баланса погодоустойчивости и эластифицирующего действия продолжила их дальнейшее исследование.

Для получения погодоустойчивости у АИМ полимеров с ядром и оболочкой, а также низкотемпературного действия МБС в *Mitsubishi Rayon* внедрили силиконсодержащие ядра [33]. В таких полимерах с ядром и оболочкой полисилоксановая часть и акриловая каучукоподобная фаза образуют отдельные фазы и вся структура сшивается при помощи ПММА. Интересно отметить, что высокие концентрации силиконового полимера в ядре приводят к пониженной ударпрочности ПВХ, в то время как комбинации, содержащие менее 50% силикона в акриловом ядре, проявляют выдающееся эластифицирующее действие. Предполагается, что это является результатом высоких смазывающих свойств и низкой адгезии к ПВХ этих полимеров, что отрицательно влияет на компаундирование и приводит к менее качественному распределению модификатора [33].

6.2.5.2. Промежуточные модификаторы

Акрилонитрилбутадиен-стирольные (АБС) полимеры

Эти полимеры были отнесены к промежуточному классу, потому что условия обработки могли повлиять на конечную морфологию, когда они диспергированы в ПВХ [8].

Тройные полимеры АБС получают химической прививкой стирола и акрилонитрила к предварительно полученному бутадиеновому или бутадиен-стирольному латексу. Диаметр частиц латекса обычно варьируется в диапазоне от 100 до 250 нм, но при помощи агрегации могут быть получены частицы более крупных размеров [78]. Можно получить частицы, размеры которых будут достигать 500 нм, но в таких случаях обычно наблюдается широкое распределение по размерам [79].

Модификаторы АБС являются эффективными агентами, увеличивающими жесткость ПВХ. Они способствуют сдвиговой деформации [80] и придают хорошую низкотемпературную устойчивость к удару. Ударпрочность в смесях АБС–ПВХ увеличивается в зависимости от концентрации модификатора, достигает своего максимума и затем понижается [16]. Как и в случае МБС-полимеров, содержащих ядро и оболочку, индекс преломления АБС модификаторов может быть подобран для ПВХ таким образом, чтобы получить прозрачные жесткие смеси.

Температура стеклования каучукоподобной фазы в АБС модификаторах близка к величине эластомера в частице МБС, то есть ниже $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Внешняя сфера полимеров АБС — обычно сополимер стирола и акрилонитрила — не является полностью совместимой с ПВХ на термодинамическом уровне в отличие от ПММА оболочек; тем не менее она достаточно совместима с матрицей для получения необходимой адгезии к ПВХ [81–83] и последующей хорошей дисперсии и эффекта увеличения жесткости.

6.2.5.3. Модификаторы с непредопределенным размером частиц

В общем случае это линейные или разветвленные полимеры, не сшитые и способные образовывать непрерывную фазу, покрывающую первичную гранулу ПВХ в процессе плавления. Для получения жестких материалов необходимо подобрать правильное сочетание совместимости с ПВХ и условий обработки. В эту категорию модификаторов попадают этиленовые сополимеры, полученные в реакторе или при помощи химической модификации полиэтилена.

6.2.5.3.1. Этиленовые сополимеры

Сополимеры этилена и винилацетата (ЭВА) получают полимеризацией при высоком давлении. Можно получить случайные сополимеры этилена и винилацетата (ВА), покрывающие весь диапазон возможных композиций. Добавление винилацетата разбивает кристаллический порядок полиэтилена до такой степени, что полимеры с содержанием винилацетата примерно 60 %масс. вообще не проявляют кристалличности. Также с увеличением содержания ВА, T_g сополимера увеличивается с $-55\text{ }^\circ\text{C}$, известной для полиэтилена, до $40\text{ }^\circ\text{C}$ для поливинилацетата. Полностью смешиваемые с ПВХ сополимеры могут быть получены при содержании винилацетата в сополимере на уровне 65–85 %масс. [84, 85]. Для получения наилучших эластификаторов на основе данных химических соединений необходимо, чтобы сополимер проявлял минимальную кристалличность и как можно меньшую T_g . В то время как полная смешиваемость с ПВХ нежелательна, для сохранения адгезии к матрице требуется достаточная совместимость с ПВХ. Оптимальный компромисс был получен в случае сополимеров, содержащих примерно 45 %масс. ВА, и проявляющих T_g примерно $-20\text{ }^\circ\text{C}$, а также низкую остаточную кристалличность.

ЭВА наиболее эффективно проявляют себя в качестве агентов, повышающих жесткость в том случае, если образуют сетку вокруг первичных частиц.

Для получения более низкой T_g и лучшей термической стабильности, чем у винилацетатных сополимеров, была проведена сополимеризация бутилакрилата с этиленом (ЭВА). В ЭВА и ЭВА также использовался третий мономер, монооксид углерода. Этот мономер увеличивает совместимость с ПВХ, способствуя регулировке и в других мономерах.

6.2.5.3.2. Хлорированный полиэтилен (ХПЭ)

Сополимеры ХПЭ использовались в ПВХ в течение более 30 лет [26, 86]. Их получают хлорированием полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Во время хлорирования большая часть кристалличности полиолефинов теряется и увеличивается совместимость с ПВХ [87]. В диапазоне содержания хлора от 25 до 48 %масс. обеспечивается оптимальная совместимость с матрицей ПВХ при сохранении выделения каучукоподобных доменов в отдельную фазу. Содержание хлора выше 48% делает полимер слишком совместимым с ПВХ, и тогда имеет место не увеличение жесткости, а скорее пластификация; в то время как количество хлора, меньшее 25% приводит к недостаточной дисперсии, большим размерам доменов, плохой адгезии, что обуславливает худшее действие. Современные ХПЭ-модификаторы, предлагаемые в гранулированной форме, содержат от 30 до 40 %масс. хлора. Сейчас доступны

более новые, высокоэффективные варианты, содержащие 25 % масс. хлора [88]. Для данных сополимеров температура стеклования примерно равна $-16\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Ключом к получению желаемых свойств данных модификаторов является регулирование случайности расположения атомов хлора, а также структура ПЭВП субстрата [26].

ХПЭ используются в качестве эффективных эластификаторов ПВХ при экструзии и литьевом формовании [82], включая такие продукты, как обшивочные материалы [89], оконные профили [90] и трубы. Они также функционируют в качестве технологических добавок и агентов, улучшающих совместимость в полых материалах на основе ПВХ и дерева [91]. Основными свойствами, предлагаемыми ХПЭ, являются хорошая химическая устойчивость, отличные низкотемпературные свойства, более высокий уровень приема наполнителя и отличная совместимость с широким набором ингредиентов [82, 92–95].

За счет хорошо составленных композиций может быть получена отличная погодостойкость.

6.2.5.4. Другие типы модификации

Твердые модификаторы, особенно тонкодисперсный карбонат кальция, привлекли к себе внимание как потенциально полезные модификаторы, которые повышают жесткость ПВХ с сохранением его упругости [96, 97]. Интересно, что на основании комбинаций тонкодисперсных частиц с традиционными каучукоподобными эластификаторами [97] можно получить синергетические прибыльные составы. Было показано, что такой тип поведения проявляют модификаторы АБС [98], а также содержащие ядро и оболочку модификаторы [97].

Сообщается о комбинациях различных модификаторов, позволяющих получать необходимые свойства [88]. Интересно, что использование хорошо известных эластификаторов, таких как ХПЭ в качестве агентов, увеличивающих совместимость с ПВХ, несовместимых, но характеризующихся низкой T_g субстратов, как в случае термопластичных эластомеров на основе этилена, способствует получению интересных и экономически привлекательных свойств [99].

6.2.6. Выбор эластификаторов

При определении наиболее подходящего модификатора для достижения специальной цели играют роль различные факторы. В первую очередь, должны быть хорошо определены критерии действия модификаторов для принятия решения о выборе специфичного модификатора, в частности эффективность и результативность. Эффективность модификатора связана с количеством модификатора, необходимым для получения конкретного уровня ударопрочности. Результативность модификатора относится к уровню ударопрочности, которая может быть достигнута при данной загрузке модификатора. На рис. 6.22 схематично представлено действие различных модификаторов в зависимости от температуры или концентрации [100]. Модификатор А проявляет наилучшее низкотемпературное действие и наиболее эффективен среди всех данных модификаторов. Однако и В, и С поглощают больше ударной энергии при высокой температуре. Можно получить различные варианты в зависимости от

уровня использования и температуры испытания, которые сделают данный модификатор более привлекательным для того или иного использования.

Другим важным моментом при выборе модификатора является отслеживание влияния присутствия модификатора на ключевые параметры. В общем случае с увеличением концентрации эластификатора жесткость матрицы уменьшается [75], в то время как удлинение при разрыве увеличивается. Вязкость расплава обычно увеличивается, если больше добавляется модификатора. На рис. 6.23 [100] приведено упрощенное представление того, как эти важные переменные взаимосвязаны.

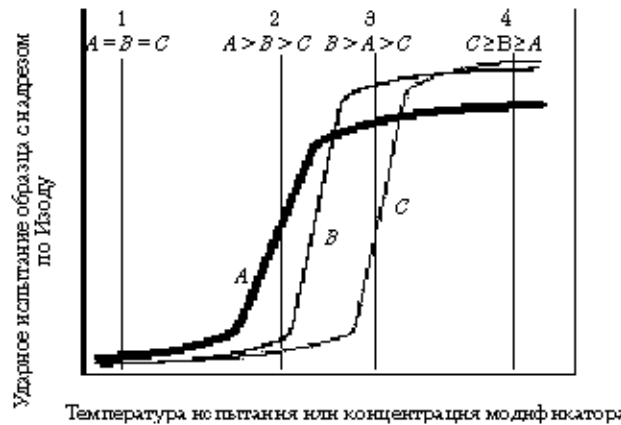


Рис. 6.22. Оценка эластификаторов, основанная на однократном наблюдении при специфичных температурах и концентрациях модификатора. Ситуации 1, 2, 3 и 4 соответствуют ранжированию модификатора по эффективности и результативности. ([100], с разрешения авторов)

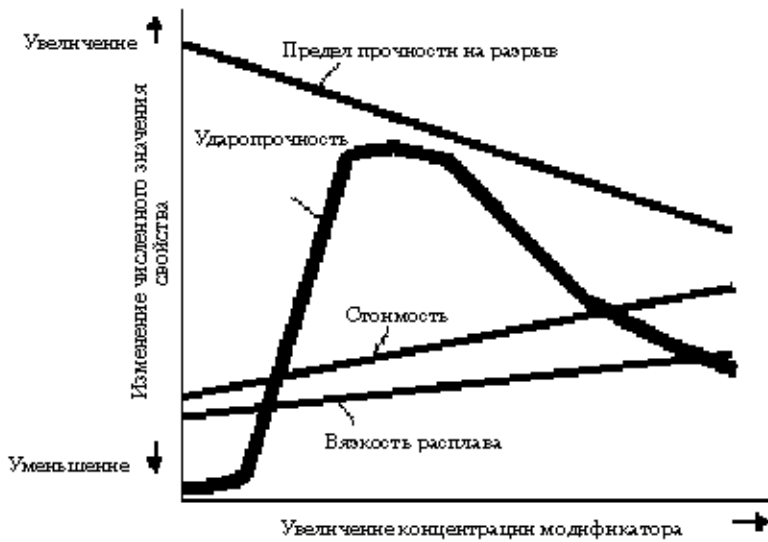


Рис. 6.23. Действие и стоимость как функция концентрации эластификатора в ПВХ

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.12,13,14,15,16), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.14) и иные свободы на срок до 6 лет)

Публикация может быть использована в качестве источника информации только в том случае, если она не нарушает авторских прав. Ответственность за нарушение авторских прав несет автор публикации.

Даже если в соответствии с данными параметрами наблюдаются индивидуальные различия в действии разных модификаторов, для всех представителей общая тенденция сохраняется.

6.2.7. Источники коммерческой информации

В табл. 6.2 представлен список производителей и торговых марок упомянутых типов модификаторов, а также вебсайты, где можно получить более подробную информацию.

Таблица 6.2. Основные промышленные поставщики эластификаторов

Тип модификатора	Подтип	Поставщик	Торговая марка	Соответствующий вебсайт
Модификаторы с ядром и оболочкой	Метакрилат-бутадиен-стирол (МБС)	<i>Arkema</i>		www.arkemagroup.com
		<i>Kaneka Corp</i>	<i>Kane Ace</i> ®	www.chemwide.com
		<i>LG Chemicals</i>		www.kaneka.co.jp
		<i>Mitsubishi Rayon</i>	<i>Metablen</i> ®	www.kaneka.com
		<i>Rohm and Haas</i>	<i>Paraloid</i> ®	www.mrc.co.jp
	Все акриловые (AIM)	<i>Atofina Chemicals</i>	<i>Durastrength</i> ®	www.rohmhaas.com
		<i>Kaneka Corp</i>		
		<i>LG Chemicals</i>		
		<i>Mitsubishi Rayon</i>		
		<i>Rohm and Haas</i>	<i>Paraloid</i> ®	
Силикон-акриловые	<i>Mitsubishi Rayon</i>	<i>Metablen</i> ® (S)		
Акрилонитрил-бутадиен-стирол (АБС)		<i>Crompton Corporation</i>	<i>Blendex</i> ®	www.cromptoncorp.com
		<i>Nippon A & L Inc.</i>		www.n-al.co.jp
		<i>UMG ABS, Ltd.</i>	<i>Kralastic</i> ®	www.umgabs.co.jp
Сополимеры этилена	Этиленвинилацетат (ЭВА)	<i>Du Pont</i>	<i>Elvaloy</i> ®	www.dupont.com/industrial-polymers/elvaloy
		<i>Bayer AG</i>	<i>Levapren</i> ®	
		<i>Sumitomo Chemical Co., Ltd.</i>	<i>Baymod</i> ®	www.bayer.com
			<i>Nipoflex</i> ®	www.sumitomo-chem.co.jp
		<i>Tosoh Corporation</i>		www.tosoh.com
Хлорированный полиэтилен (ХПЭ)		<i>Du Pont-Dow</i>	<i>Tyrim</i> ®	www.dupont-dow.com/Products/Tyrim
		<i>Elastomers</i>		
	<i>Daiso Co., Ltd.</i>	<i>Daisolac</i> ®	www.daiso.co.jp	

Литература

1. Dunkelberger, D. L., *J. Vinyl Tech.* (1987) 9, p. 173.
2. Riddle, E. H., *Monomeric Acrylic Esters*, (1954) Reinhold.
3. Jennin, G. B., U. S. Patent 2 646 417.
4. Schwaegerle, E. G., U. S. Patent 2 791 600.
5. Dunkelberger, D. L., in *History of Polymeric Composites*, Seymour, R. B. and Deanin, R. D., (Eds.) (1987) VNU Science, Utrecht, p. 177.
6. Schwad, P. A., *RETEC PVC Primer* (1985) Oct 9–10, p. 8.
7. Summers, J. W., *J. Vinyl & Add. Tech.* (1997) 3 (2), p. 130.
8. Dunkelberger, D. L., in *History of Polymeric Composites*, Seymour R. B. and Deanin, R. D. (Eds.) (1987) VNU Science, Utrecht.
9. Petrich, R. P. and Lutz, J. T., Jr., *Thermoplastic Polymer Additives: Theory and Practice* (1989), Marcel Dekker, New York.
10. Disson, J.-R. and Girois, S., *J. Vinyl & Add. Tech.* (2003) 9 (4), p. 177.
11. Berard, M. T., *J. Vinyl & Add. Tech.* (2002) 8 (4), p. 246.
12. Ronze, A., *Plastica* (1971) 24, p. 49.
13. Rozkuszka, K., and Myers, C, personal communication.
14. Parker, H.-Y. and Allison, J. L., in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Bikales, N. M., Mark, H. R., Overberger, C. G., Menges, G., and Kroschwitz, J. I. (Eds.), (1990) John Wiley & Sons, New York, p. 307.
15. Patterson, J., in *Plastics Additives: An A-Z Reference*, Pritchard, G. (Ed.), (1998) Chapman & Hall, London, p. 526.
16. Malpass, V. E., Petrichand, R. P., and Lutz, J. T., Jr., in *Encyclopedia of PVC*, Heiberger, C. A., Nass, L. I. (Eds.), (1988) Marcel Dekker, New York, p. 391.
17. Lutz, J. T. and Dunkelberger, D. L., *Impact Modifiers for PVC. The History and Practice* (1992) John Wiley & Sons, New York.
18. Ostromislensky, J. J., U.S. Patent 1 613 673.
19. Amos, O. R., McCurdy, J. L., U. S. Patent 2 694 692.
20. Havriliak, J. S., Hemenway, C. P., and Bezwick, G. T., *J. Vinyl Tech.* (1990) 12, p. 174.
21. Urbanicand, A. J., Maurer, F. J., BR. Patent 773 530.
22. Parks, C. E., U.S. Patent 2 808 387.
23. G. B. Patent 841 889.
24. BR. Patent 843 210.
25. Matsuda, Y., J. P. Patent 7 579.
26. Blanchard, R. R. and Burnell, C. N., *Soc. Plast. Eng. J.* (1968) 24, p. 71.
27. G. B. Patent 1 027 710.
28. Belg. Patent 629 302.
29. Feuer, S. S., U.S. Patent 2 857 360.
30. BR. Patent 791 844.
31. Hopkins, R. P., *SPE Journal* (1960) 16, p. 304.
32. Whitworth, J. C., Zutty, N. L., and Reding, F. P. U.S. Patent 3 264 373.
33. Ito, M., Yanagase, A., Yamamoto, N., and Mori, M., *Third International Conference. Advances in Additives and Modifiers for Polymers and Blends* (1994), Clearwater Beach, Florida, USA.
34. Bucknall, C. B., in *Polymer Blends*, Bucknall, C. B. and Paul, D. R. (Eds.) (2000) John Wiley and Sons, New York, p. 59.
35. Yee, A. R., in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Bikales, N. M., Mark, H. R., Overberger, C. G., Menges, G., Kroschwitz, J. I. (Eds.) (1986) John Wiley and Sons, New York, p. 36.
36. Abu-Ali, A. F. and R. H. Elleithy, R. H., *ANTEC 2001. Plastics: The Lone Star* (2001) Dallas, Texas, USA, p. 541.
37. Cruz, C. A., Jr., in *Plastics Additives An A-Z reference*, Pritchard, G. (Ed.), (1998) Chapman & Hall, London, p. 386.

38. Havriliak, S. J., Jr., Cruz, C. A., Jr., and Slavin, S. E., *Polym. Eng. & Sci.* (1996) 36, p. 2327.
39. Mai Y. and Wu, J., *Materials Forum* (1995) 19, p. 181..
40. Yu, J., Summers, J., Hiltner, A., Baer, E. J. *Vinyl & Additive Technol.* (2004) 10 (1), p. 1.
41. Covas, J. A. and Gilbert, M., *Polym. Eng. & Sci.* (1992) 32, p. 743.
42. Moghri, M., Garmabi, H., and Akbarian, M. J. *Vinyl & Add. Tech.* (2003) 9, p. 81.
43. Kuriyama, T., Narisawa, I., Shina, R., and Kotaki, M. J. *Vinyl & Add. Tech.* (1998) 4, p. 164.
44. Rabinovitch, E. B., Lacatus, E., Summers, J. W., J. *Vinyl Technol.* (1984) 6 (3), p. 98.
45. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., Quisenberry, J. G., J. *Vinyl Technol.* (1982) 4 (2), p. 67.
46. Summers, J. W., personal communication.
47. Menges, G., Berndtsen, N., and Opfermann, J., *Plast. Rubber Process.* (1979) 4, p. 156.
48. Kinloch, A. J., and Young, R. J., *Fracture Behavior of Polymers* (1989) Elsevier Applied Science, London.
49. Arends, C. B., in *Polymer Toughening*; Arends, C. B. (Ed.), (1996) Marcel Dekker, New York, p. 61.
50. Bicerano, J., and Seitz, J. T., in *Polymer Toughening*, Arends, C. B. (Ed.), (1996) Marcel Dekker, New York, p. 1.
51. McCrum, N. G., Buckley, C. P., and Bucknall, C. B., in *Principles of Polymer Engineering* (1988) Oxford University Press, New York, p. 167.
52. Wu, S., *Polym. Eng. & Sci.* (1990) 13, p. 753.
53. Wu, S., *Polym. Int.* (1992) 29, p. 229.
54. Dompas, D., Groeninckx, G., Isogawa, M., Hasegawa, T., and Kadokura, M., 4th European Symposium on Polymer Blends (1993) Capri, Italy, 24–26 May, p. 207.
55. Heijboer, J., *Br. Polymer.* (1969) 1, p. 3.
56. Boyer, R. F., *Polym. Eng. & Sci.* (1968) 8, p. 161.
57. Grellman, W., and Lach, R., in *Deformation, Yield and Fracture of Polymers* (1997), Cambridge, UK, p. 490.
58. Bucknall, C. B., *Toughened Plastics* (1977) Applied Science Publishers.
59. Newman, S. S., *J. Appl. Polym. Sci.* (1965) 9, p. 2297.
60. Bucknall, C. B., in *Polymer Blends*, Bucknall, C. B., Paul, D. R. (Eds.), (2000) John Wiley and Sons, New York, p. 83.
61. Dompas, D., Groeninckx, G., Isogawa, M., Hasegawa, T., and Kadokura, M., *Polymer* (1994) 35, p. 4750.
62. Dompas, D., Groeninckx, G., Isogawa, M., Hasegawa, T., and Kadokura, M., *Polymer* (1994) 35, p. 4760.
63. Parker, D. S., Sue, H.-J., Huang, J., and Yee, A. F., *Polymer* (1990) 31, p. 2267.
64. Bucknall, C. B., Karponidis, A., and Zhang, X. C., *J. Mater. Sci.* (1994) 29, p. 3377.
65. Lazzeri, A., and Bucknall, C. B., *J. Mater. Sci.* (1993) 28, p. 6799.
66. Lazzeri, A., and Giuliani, D., in *101 International Conference on Deformation, Yield and Fracture of Polymers* (1997), Cambridge, UK, p. 446.
67. Dompas, D., and Groeninckx, G., *Polymer* (1994) 35, p. 4743.
68. Bertelo, C., Mori, M., *Third International Conference: Advances in Additives and Modifiers for Polymers & Blends* (1994) Clearwater Beach, Florida, USA.
69. Gaymans, R. J., Borggreve, M., and Oostenbrink, A. J., *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* (1990) 38, p. 125.
70. Breuer, H., Haaf, P., and Stabenow, J., *J. Macromol. Sci. – Phys.* (1997) B14, p. 387.
71. Besanson, S., Hiltner, A., and Baer, E., *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) 63, p. 703.
72. Takaki, A., Yasui, H., and Narisawa, I., *Polym. Eng. & Sci.* (1997) 37, p. 105.
73. Crawford, E., and Lesser, A. J., *Polymer* (2000) 41, p. 5865.
74. Besanson, S., Hiltner, A., and Baer, E., *J. Appl. Polym. Sci.* (1997) 63, p. 715.
75. Cruz-Ramos, C. A., in *Polymer Blends*, Paul, D. R., and Bucknall, C. B. (Eds.), (2000) John Wiley and Sons, New York, p. 137.
76. Wu, S., *J. Appl. Polym. Sci.* (1988) 35, p. 549.
77. Lovell, P. A., and El-Aasser, M., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers* (1997), John Wiley and Sons, Chichester, UK.
78. Henton, D. E., and Bubeck, R. A., in *Polymer Toughening*, Arends, C. B. (Ed.), (1996) Marcel Dekker, Inc., New York.

79. Kim, J. H., Keskkula, H., and Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.* (1990) 40, p. 183.
80. Zhou, L., Lin, Y., Yang, J., and Wu, Q., *Zhongguo Suliao* (2001) 15, p. 27.
81. Rioco, T., Rink, M., and Pavan, A., *8th International Congress of Rheology* (1980), p. 429.
82. Chuang, W. L., and Deanin, R. D., *J. Vinyl Tech.* (1987) 9, p. 60.
83. Konovalenko, N. G., Grigorov, A. O., Fedotov, B. G., Levina, A., Ya, S., Piteva, and Myaznikov, G. D., *Plasticheskie Massy* (1986) 3, p. 38.
84. Hammer, C. E., *Macromolecules* (1971) 4, p. 69.
85. Cruz-Ramos, C. A., and Paul, D. R., *Macromolecules* (1999) 22, p. 1289.
86. Berard, M. T., and Williams, S. W., *J. Vinyl & Add. Tech.* (1998) 4, p. 174.
87. Deanin, R. D., and Shah, M. R., *Org. Coat. Plast. Chem.* (1981) 44, p. 102.
88. Effler, L. J., and Berard, M. T., *SPE-ANTEC* (2002).
89. Sabbagh, A., *SPE-ANTEC* (2002).
90. Gerlach, D., *Profiles 2001* (2001) Neuss, Germany, March 21.
91. Guffey, V., and Sabbagh, A., *SPE-ANTEC* (2002).
92. Pu, P., Cao, M., and Liu, M., *Jianzhu Cailiao Xuebao* (2001) 4, p. 294.
93. Pu, H., and Cao, Y., *Gongsheng Suliao Yingyong* (2001) 29, p. 4.
94. Effler, L. J., MacMurdo, N. R., and Marchand, G. R., *SPE-ANTEC* (2000) Orlando, Florida, USA, May 7-12.
95. Hong, Z., Lu, J., Han, X., and Hua, Y. *Suliao Gongye* (2000) 28, p. 41.
96. Wiebking, H. E., and Lindner, R. A., *ANTEC* (2003) Nashville, Tennessee USA.
97. Bryant, W. S., and Wiebking, H. E., *ANTEC* (2002) San Francisco, California USA, p. 173.
98. Chen, N., Qiao, X., Zhang, Y., and Zhang, Y., *Hecheng Xianjiao Gongye* (2003) 26, p. 44.
99. Berard, M. T., Marchand, G. R., and Vanek, M., *Vinyltec* (2003) Huron, Ohio USA, October 27-29, p. 42.
100. Stevenson, J. C., *J. Vinyl & Add. Tech.* (1995) 1, p. 41.

7. НАПОЛНИТЕЛИ И АРМИРУЮЩИЕ ДОБАВКИ

Джоел М. Зазыны: раздел 7.1;
Лоурен М. Матуана: раздел 7.2

7.1. Минеральные наполнители матрицы ПВХ

7.1.1. Введение

Минеральные наполнители традиционно используются для снижения стоимости ПВХ, но с развитием отрасли все чаще их применение связывают с улучшением армирующих свойств материала. Использование значительных различий между доступными в промышленности ПВХ минеральными наполнителями приводит к непрерывному развитию технологий. Выбор оптимального минерала для специального применения должен осуществляться с точки зрения чистоты, оптических характеристик, распределения частиц по размерам (наибольший размер, средний размер, тонкодисперсные частицы) и технологии обработки поверхности, а также последующего влияния на скорость смешения, время плавления, термическую стабильность, переработку в горячем расплаве, лакирование и реологию материала.

Ежегодный оборот рынка минеральных добавок для полимеров составляет около 14 млн т. Рост потребления пластмасс в США и Азии продолжается с постоянной скоростью. При этом загрузка производственных мощностей в большинстве стран способствует сохранению высоких цен на полимер. Следовательно, использование минералов в качестве наполнителей и армирующих добавок в ПВХ для снижения затрат на сырье, придания дополнительных свойств и поддержания и/или улучшения физических характеристик соединений будет продолжать расти в течение следующего десятилетия.

По мере развития технологий получения и переработки пластмасс и с учетом роста потребности в дешевых, легких, прочных и более эластичных материалах по-прежнему будет сохраняться необходимость в дальнейшем развитии минеральных наполнителей и армирующих добавок.

7.1.2. Свойства минералов

Минерал является веществом неорганического происхождения, с химической структурой, встречающейся в земной коре, и может обладать определенной степенью

упорядоченности атомной структуры. Такие упорядоченные минералы являются кристаллическими по своей природе. Напротив, минералы, не характеризующиеся упорядоченной внутренней структурой, по своей природе аморфны. Расположение атомов внутри кристаллических и/или аморфных структур является результатом сил, расстояния и направленности по отношению друг к другу. Трехмерная периодическая сетка связанных систем атомов известна как кристаллическая решетка. Формирование и рост кристаллической решетки зависят от формы, которую образуют атомы, а также от времени, температуры и давления, которым подвергаются кристаллы. Все это, в конечном счете, определяет химию, форму, распределение частиц по размерам, площадь поверхности, оптические свойства, цвет, соотношение геометрических размеров, плотность, твердость и упаковку частиц минерала.

Существует три типа пород: вулканические, осадочные и метаморфические. Вулканические породы образуются при охлаждении и затвердевании расплавленных масс. По мере охлаждения таких масс происходит кристаллизация. Наряду с кристаллизацией, вулканические породы могут образовываться в результате химических реакций расплавленных масс с ранее образованными минералами. Минералы обычно концентрируются в высоко локализованных жилах или диспергированы по площади породообразования. В вулканических породах встречаются силикаты, содержащие каолин, тальк, слюда, волластонит и кварц.

Осадочные породы образуются при осаждении биолитов, включающих минеральные скелеты и оболочки животных и растений, при химическом осаждении, из масс выветренных пород, а также выпадают из воды, ветра и пр. Известняк присутствует в осадочных породах в изобилии. Также в них содержатся гипс и инфузорные земли.

Метаморфические породы обычно образуются из осадочных пород, которые были подвергнуты воздействию напряжений, возникающих в земной коре. Эти силы вызывают трение в результате чрезмерного разрушения и изгибания пород. Температура и давление деформируют, расплавляют и рекристаллизуют породы, образуя метаморфические породы. Из известняка в наибольшем количестве образуется мрамор. Другими минералами, образующимися в метаморфическом процессе, являются флогопит, биотит, слюда, полевои шпат и хлорит.

7.1.3. Свойства частицы

Выбор минерального наполнителя и армирующего агента определяется формой частицы, распределением частиц по размерам, площадью поверхности, оптическими характеристиками, соотношением геометрических размеров, удельной массой, маслостойкостью, твердостью по Моосу, термическими свойствами и способом упаковки частиц. Общая классификация характеристик форм частицы представлена на рис. 7.1.

7.1.3.1. Распределение частиц по размеру

Размер частиц определяется эквивалентным сферическим диаметром (ЭСД), который соответствует диаметру сферы, по объему равной объему частицы наполнителя. Для определения распределения по размерам для частиц наполнителя и арми-






					
Вид формы	Сфера	Куб	Блок	Пластина	Волокно
Соотношение геометрических размеров	1	1	2-4	5-150	10-200
Минералы	Стеклянная микросфера	Кальцит Полевой шпат	Барит Полевой шпат Кварц	Каолин Тальк Слюда	Волластонит Древесная мука

Рис. 7.1. Характеристики форм

рующего агента, чей эквивалентный сферический диаметр равен 44 мкм или менее, обычно используют методы седиментации. Примеры измерения размера частиц и распределения частиц по размерам представлены на рис. 7.2.

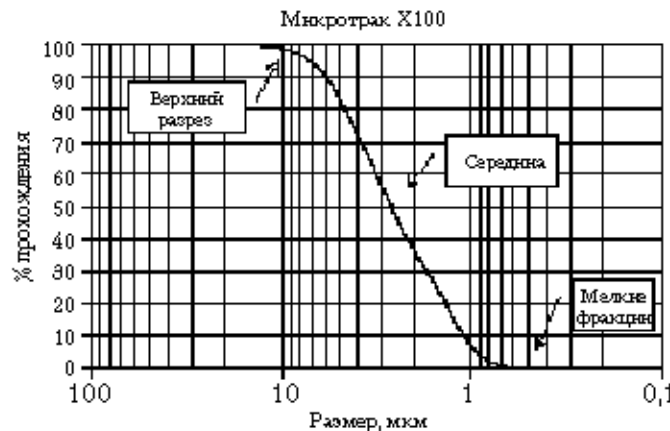


Рис. 7.2. Характеристики размера частиц

7.1.3.2. Площадь поверхности

Стандартный метод определения площади поверхности минеральных наполнителей осуществляется посредством изотермической адсорбции газообразного азота и рассчитывается в м²/г методом БЭТ:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left(\frac{C-1}{V_m C} \right) \frac{P}{P_0} \quad 7.1$$

где V — объем газа при нормальных условиях; P — давление; V_m — объем газа а монослоя; P_0 — давление насыщения; C — константа БЭТ.

Площадь поверхности является ключевым свойством наполнителей, которое касается их способности сорбировать и/или реагировать с добавками (антиоксиданта-

ми, стабилизаторами, дисперсантами) и полярными полимерами, и, следовательно, может затруднять или способствовать функциональному действию полимерной матрицы. В зависимости от распределения частиц по размерам, формы частиц, уровня загрузки и влияния площади поверхности маленькая площадь поверхности наполнителей ($< 10 \text{ м}^2/\text{г}$) обычно приводит к номинальным сорбции и активности в большинстве полимерных систем. Наполнители со средней площадью поверхности ($10\text{--}50 \text{ м}^2/\text{г}$) будут сорбировать и взаимодействовать с полимерными системами и могут усиливать армирующие свойства. Наполнители с большой площадью поверхности ($> 50 \text{ м}^2/\text{г}$), обычно использующиеся в полимерных системах в качестве армирующих добавок, будут влиять на сорбирование добавок.

7.1.3.3. Оптические характеристики

Частицы отражают и преломляют свет в зависимости от их размера и индекса преломления. Индекс преломления ПВХ равен 1,54. Минеральные наполнители и армирующие добавки могут использоваться в ПВХ для придания матовости, прозрачности и полупрозрачности материалу в зависимости от индекса преломления минерала и распределения его частиц по размерам. Индекс преломления карбоната кальция равен 1,66 и способствует возникновению некоторой степени матовости. Обычно он придает полупрозрачные характеристики, в то время как диоксид титана с индексом преломления 2,76 способствует высокой степени матовости. Минералы с показателями преломления, близкими к таковым для полимеров, при распределении тонкодисперсных частиц по размерам используются для того, чтобы отраженный свет прошел сквозь полимер относительно невозмущенным, если составу ПВХ необходима полупрозрачность.

7.1.3.4. Цвет

Яркость — это термин, используемый для объяснения белизны и/или цвета минерального наполнителя или армирующего агента. Цвет является важной характеристикой при выборе минеральной добавки для получения внешнего вида и выражается как значение Хантера L . Существует два основных метода измерения цвета минерала. Первый и наиболее простой метод включает визуальное изучение и сопоставление невооруженным глазом в соответствии с *ASTM D1535, D1729*. Хотя этот метод оценки цвета является пристрастным из-за индивидуальных особенностей исполнителя, он является эффективным способом быстрого определения цвета и сравнения со стандартом. Второй метод, подчиняющийся *ASTM D2244, E97, E308* и *E313*, использует спектрофотометр в целях получения высокоточных значений. Повторные измерения одного и того же образца при постоянных рабочих условиях дают одинаковые результаты.

Насколько минеральные добавки в сухой порошкообразной форме могут иметь одинаковые значения Хантера L , последние для тех же минералов могут значительно изменяться при промывании полимерных систем. Оптимальные значения белизны для получения высокой яркости для типичных минералов, используемых при компаундировании с пластмассами, наблюдаются для карбоната кальция, сульфата бария и талька. В табл. 7.1 представлены диапазоны яркости минеральных наполнителей в виде сухой яркости порошкообразной формы, а также яркости при сме-

шении с гидрогенированным парафиновым маслом, которое моделировало яркость смешанного соединения. При рассмотрении и сравнении сухой и влажной яркости минералов видно, что вымывание минерала в полимере значительно изменяет яркость и может изменять конечный цвет соединения пластика.

Таблица 7.1. Сравнения яркости минералов – значения Хантера L

Минерал	Сухая яркость	Влажная яркость
Карбонат кальция	78–98	68–86
Сульфат бария	84–96	65–80
Тальк	78–95	60–75

7.1.3.5. Соотношение геометрических размеров

Наполнители сферические, кубические и в виде блоков обычно имеют низкое соотношение геометрических размеров (т. е. 5 : 1). Пластинчатые, игольчатые и волокнистые наполнители обычно характеризуются высоким соотношением геометрических размеров (т. е. 20 : 1). Соотношение геометрических размеров волокна определяется как соотношение длины к среднему диаметру, а соотношение геометрических размеров пластины определяется соотношением среднего диаметра к средней толщине.

Наполнители и армирующие агенты с низким соотношением геометрических размеров обычно не способствуют улучшению предела прочности на разрыв полимеров, но повышают модуль Юнга и жесткость. В ожидании возникновения значительных сил адгезии, либо природных, либо искусственно созданных, между минералом и полимерной матрицей, а также при достаточно высоком уровне загрузки минералы с низким соотношением геометрических размеров могут улучшить способность полимерных систем крестяжению.

Наполнители и армирующие агенты с высоким соотношением геометрических размеров существенно улучшают жесткость и предел прочности на разрыв полимерных систем, но в большинстве случаев они придают хрупкость и снижение ударной вязкости.

7.1.3.6. Удельная масса/плотность

Удельная масса определяется как масса данного объема минерала при заданной температуре, деленная на массу идентичного объема воды при той же температуре.

Плотность определяется как масса минерала в единице объема при данной температуре.

Удельная масса и плотность используются для определения стоимости объемного фунта состава ПВХ. В связи с тем что большинство минералов имеют значительно более высокие удельную массу и плотность по сравнению с ПВХ, стандартной практикой является то, что два различных ингредиента с одинаковой стоимостью по массе могут иметь отличающиеся цены по объему.

$$\text{Объемная цена за фунт} = (\text{стоимость минерала по массе}) \cdot (\text{удельная масса минерала}). \quad (7.2)$$

В табл. 7.2. представлена шкала сравнения удельных масс минералов.

Таблица 7.2. Удельная масса – сравнение минералов

Шкала	Минерал	Удельная масса
Очень легкий	Перлит, каменный уголь	0,2–2,0
Легкий	Синтетический диоксид кремния	2,0–2,5
Средний	Карбонат кальция, тальк, каолин	2,5–3,0
Немного выше среднего	Слюда, воластонит	3,0–3,5
Выше среднего	Силикат циркония	3,5–4,0
Тяжелый	Барит, диоксид титана, пирит	4,0–5,0
Очень тяжелый	Оксид цинка, сурьма, гематит	5,0–7,0
Чрезвычайно тяжелый	Касситерит, галенит	7,0–10,0

7.1.3.7. Твердость по Моосу

Шкала твердости по Моосу относительной твердости минерала была разработана Фридрихом Моосом в 1812 г. Она ранжирует один минерал против другого в рамках его способности царапать или быть поцарапанным соседним по шкале минералом. Шкала твердости по Моосу по большей части линейная от талька (1) до корунда (9). Алмаз (10) в пять раз тверже корунда. Значения шкалы, представленной в табл. 7.3, могут использоваться как абразивные индексы минерала.

Таблица 7.3. Шкала Мооса – относительная твердость

	Минерал	Шкала
Мягкий (наименее абразивный) ↓ Твердый (наиболее абразивный)	Тальк	(1)
	Гипс (каолин, слюда)	(2)
	Кальцит (барит)	(3)
	Флюорит (арагонит)	(4)
	Апатит (воластонит)	(5)
	Полевой шпат (нефелин, диоксид титана)	(6)
	Кварц	(7)
	Топаз	(8)
	Корунд	(9)
	Алмаз	(10)

7.1.3.8. Упаковочная фракция частиц

Упаковочная фракция – это объемная фракция наполнителей и армирующих агентов в сжатом упакованном объеме без пустот, в котором наполнители или армирующие агенты равномерно диспергированы в полимерной матрице. При таком оптимальном условии вязкость увеличивается до максимума для улучшения переработки, а модуль увеличивается до максимума для улучшения физических свойств конечного полимерного состава.

7.1.4. Промышленные минеральные наполнители и армирующие агенты

7.1.4.1. Карбонат кальция (CaCO_3)

Карбонат кальция в большом количестве содержится в известняке. В природе он встречается в мраморе, меле и коралле либо в виде кальцита, либо арагонита. Кальцит является гексагональным термодинамически устойчивым кристаллом при всех исследованных давлениях и температурах ниже температуры термического разложения. Арагонит – это ромбическая (иглочатая или удлиненная призматическая) кристаллическая система, метастабильная, которая в кальците при нагревании в сухом воздухе при 400 °С необратимо изменяется.

Промышленные высококачественные сорта основного CaCO_3 обычно являются кальцитом со степенью чистоты выше 94%, с яркостью в сухом состоянии выше 92. Они реализуются со средним размером частиц от 0,7 мкм (тонкодисперсные) до более 20 мкм (крупные).

Осажденные сорта CaCO_3 – это обычно арагонит 98%-ной чистоты, с яркостью в сухом состоянии выше 96. Реализуются со средним размером частиц от 0,01 мкм (ультратонкодисперсные) до 5 мкм (крупные). В табл. 7.4. представлены типичные свойства CaCO_3 . Области применения грунтового и осажденного CaCO_3 в качестве наполнителей и армирующих добавок для ПВХ представлены в табл. 7.5.

Таблица 7.4. Типичные свойства грунтового и осажденного CaCO_3

	Грунтовой CaCO_3	Осажденный CaCO_3
CaCO_3 , высушенный	94%	98%
Потеря при сушке	2,0%	2,0%
Магниево и щелочные соли	3,5% max	1,0% max
Кислотные нерастворимые примеси	2,5% max	0,2% max

Таблица 7.5. Применения CaCO_3 для ПВХ

Основные рынки	Вид применения
Напорные трубы	Вода, орошение, газ
Ненапорные трубы	Сточные трубы, дренаж, трубопровод
Конструкции	Напольные материалы, окна, обшивка, аксессуары
Потребительский	Мебель, мебельровка
Упаковочный	Пленка, полотно
Электрический	Провода, кабели, вилки, соединители

7.1.4.2. Каолин ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Каолин считается глиной, образованной при разложении через выветривание алюминиевых минералов (то есть слюда, полевой шпат). Каолин является водным алюмосиликатом, который встречается в натуральных водной и кальцинированной формах. Основная структура выглядит как тетраэдрический SiO_2 , связанный тремя из четырех разделенных атомов кислорода, тем самым образуя пласти слоистой

решетки 1 : 1, состоящей из последовательных слоев алюминия и кварца. Радиус в 5–10 раз больше, чем толщина, а частицы являются тонкодисперсными и их размеры варьируются от микрон до субмикрон. Водная и кальцинированная формы каолинов обладают кислотной природой. Водные каолины характеризуются сухой яркостью от 75 до 85, твердостью по, равной 2, и представляются в форме с размером частиц от 0,5 мкм (тонкодисперсные) до 5 мкм (крупные).

Кальцинированный каолин является наиболее важным наполнителем, применяемым в составах ПВХ, которые используются в качестве электрической изоляции с улучшенным электрическим сопротивлением. В зависимости от источника глины, переработки и обработки поверхности, кальцинированные каолины предлагают различные характеристики яркости, абсорбции и электрических свойств. Частично кальцинированные каолины обеспечивают улучшенные электрические свойства относительно удельного сопротивления по сравнению с полностью кальцинированным каолином. С другой стороны, полностью кальцинированный каолин предлагает несколько меньшие значения удельного сопротивления, но лучшую яркость для тех случаев использования ПВХ, в которых важен цвет. Электрические сорта кальцинированного каолина при добавлении в составы ПВХ на уровне 1–50 phr увеличивают прочность на разрыв, уменьшают растяжение и не влияют на предел прочности на разрыв.

Водный каолин обычно используется в составах ПВХ для оптимизации текстуропии благодаря маленькому размеру частиц и большим площадям поверхности. Другие применения каолина включают антиадгезивные пленки, прокладки, черепицу и напольные покрытия.

7.1.4.3. Тальк $[Mg_3Si_2O_{10}(OH)_2]$

Тальк является водным силикатом магния, теоретически состоящим из 31,7% MgO, 6,5% SiO₂ и 4,8% H₂O. Чистый тальк характеризуется твердостью по Моосу равной 1, и считается самым мягким и наименее абразивным из минералов. Коммерческие высококачественные сорта талька содержат тонкодисперсные частицы с размерами 1–5 мкм, обладают сильно гидрофобной поверхностью, потрясающим скольжением, термостойкостью до 900 °C и являются инертными в большинстве химических реагентов. Цвет сырого талька варьируется от белого до розового, зеленого, коричневого. После измельчения в порошок тальк изменяется по яркости, измеряемой по шкале яркости от 70 (низкокачественный тальк) до 96 (высококачественный тальк). Форма кристаллов талька может быть ламинарной (крупносланцеватой), волокнистой, слоистой или массивной. Наиболее широко применяемыми тальками являются тальки ламинарной структуры, гидрофобные и органофильные по природе.

Тальк имеет ограниченное применение в ПВХ. Тем не менее тальк может использоваться при низких концентрациях для увеличения модуля изгиба, в качестве опудривающего средства для придания гладкой поверхности каландрованным гибким пленкам и снижения плакирования в процессах экструзии.

7.1.4.4. Слюда $[K_2M(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4]$ (где M – Al, Fe, или Mg)

Слюда — это название группы большого класса алюмосиликатов, которые выкристаллизовываются в плоские шестисторонние моноклинные кристаллы и характе-

ризуются почти совершенным базисным расщеплением, позволяющим большим кристаллам расслаиваться на тонкие, гибкие пластины, обладающие высокой степенью прочности и эластичности. Существует несколько типов слюды: обычная слюда, флогопит, биотит, лепидолит, росколит, фторфлогопит, фуксит, парагонит, среди которых наиболее широко применяемыми в промышленности являются обычная слюда $[K_2Al_4(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4]$ и флогопит $[K_2Mg_6(Al_2Si_6O_{20})(OH)_4]$.

Слюда, блестящая по внешнему виду, имеет твердость по Моосу 3 (относительно мягкий минерал) и характеризуется хорошей химической стойкостью, низкой термической проводимостью, блестящей погодоустойчивостью, высокотемпературной стабильностью и прекрасными диэлектрическими свойствами. Цвет этих минералов изменяется в зависимости от химического состава от белого (обычная слюда) до коричневого (флогопит).

Земная слюда производится либо сухими, либо влажными шлифовальными методами. Сухие шлифовальные методы производят конечный продукт, который принимает внешний вид обыкновенного матового порошка, в то время как влажное шлифование приводит к образованию конечного продукта с блестящим пигментированным внешним видом. Размер частиц изменяется от -40 меш (> 500 мкм) до +325 меш (< 45 мкм). Толщина слоя зависит от степени расслоения; для высоких степеней расслоения она может быть равна 0,1 мкм.

Слюда редко используется для ПВХ. Однако благодаря ее пластинчатой структуре она может применяться для увеличения температуры тепловой деформации, стабильности размеров, прочности на изгиб и скольжения.

7.1.4.5. Барит $[BaSO_4]$

Сульфат бария в промышленности доступен как в виде природной руды, так и осадченного продукта. Он встречается в виде бесцветных ромбических кристаллов с температурой плавления 1580 °С, с удельной массой 4,5, совершенно нерастворим и нетоксичен.

Природный сульфат бария также известен как барит или тяжелый шпат, твердость по Моосу составляет 3,0–3,5 и, следовательно, считается умеренно мягким кристаллическим минералом. Он может изменяться по цвету от белого до черного и, в зависимости от присутствующих примесей, таких как $SrSO_4$ или Fe_2O_3 , может быть красным, желтым или зеленым, что часто нежелательно. Барит может встречаться в осадках доломитовых песчаников, известняках и глинах, также может встречаться в прожилках металлических руд, таких как свинец, серебро и цинк.

Для специальных направлений использования, требующих высокой яркости и сверхтонких размеров частиц, в виде которых барит не встречается, используется его осадченная форма, получаемая за один или два процесса. При первом процессе водные растворы сульфида бария и сульфата натрия перемешиваются в контролируемых условиях в целях получения однородных тонкодисперсных частиц $BaSO_4$. Во втором процессе, обычно используемом в медицинских целях, карбонат бария или хлорид бария взаимодействуют с серной кислотой.

Тонкоизмельченный барит редко используется для ПВХ в связи с его высокой удельной массой. Однако он может быть использован для ПВХ в тех случаях, где необходим избыточный вес тяжелого наполнителя, устойчивость к действию кис-

лот и оснований, в красках и защитных покрытиях, а также для получения улучшенной яркости и звукоизоляции.

Осажденная форма барита используется как пигмент, как разбавитель TiO_2 , а также для получения непроницаемых для рентгеновских лучей продуктов.

7.1.4.6. Волластонит $[CaSiO_3]$

Волластонит — минерал силиката кальция, встречающийся в природе. Был известен как шпат с 1700 г., назван волластонитом в 1822 г. Волластонит впервые получил промышленное применение в 1933 г., когда был добыт как сырье для производства минеральной ваты. Волластонит не находил другого применения до 1950-х гг., когда начал использоваться для покрытий и керамики.

Волластонит обладает игольчатой формой кристаллов, характеризуется яркостью выше 85, твердостью по Моосу 4–5 и рН 10–11. Промышленные сорта обычно являются очень чистыми, так как большинство руд, обогащаются в процессе влажной переработки и/или высокоинтенсивной магнитной сепарации для удаления сопутствующих минералов.

Волластонит редко используется для ПВХ, а чаще используется для асфальтовых покрытий, структурных покрытий, эпоксидных порошковых покрытий и декоративных порошковых покрытий.

7.1.4.7. Сульфат кальция $[CaSO_4 \cdot 2H_2O]$

Сульфат кальция, известный как гипс, является общепринятым минералом, широко используемым во всем мире. Это мягкий минерал с твердостью по Моосу, равной 2, удельной массой 2,32, он слабо растворим в воде и обладает умеренной стойкостью к действию кислот и хорошей устойчивостью к действию оснований. Сульфат кальция подвергается важной химической реакции обезвоживания при температуре 65–140 °С, образуя гипс. Далее он гидратируется при 20 °С с образованием ангидрида.

Типичные направления использования безводного сульфата кальция включают пластиколи, керамические камни для перекрытий и литые под давлением жесткого ПВХ.

7.1.4.8. Сиенит нефелина/полевой шпат

Сиенит нефелина и полевой шпат ограниченно используются для ПВХ, но применяются для жестких пленок, полученных методом экструзии с раздувом, и гибких полотен, где необходима прозрачность или полупрозрачность (их показатели преломления подходят ПВХ). Другие направления использования включают те, где требуется низкая вязкость за счет улучшенных упаковки частиц и стойкости к царапанию и истиранию.

7.1.4.9. Стекланные микросферы

Стекланные микросферы — идеальные наполнители и армирующие добавки полимерных систем благодаря низкому соотношению площади их поверхности к объему и однообразной форме частиц. За счет модификации поверхности стекланные сферы могут стать совместимыми с любым полимером и способны улучшить прочность

на разрыв, модуль упругости, температуру тепловой деформации, устойчивость к коррозии и электрические свойства.

Твердые стеклянные микросферы обычно используются для изделий из ПВХ, полученных литьем под давлением, для которых необходимо избегать усадки материала.

Полые стеклянные сферы используются в качестве наполнителей и армирующих добавок во множестве пластмасс, где необходимы пониженный вес, ударопрочность, прочность на сжатие и химическая стабильность. Полые стеклянные микросферы обычно используются в составах ПВХ с использованием пластизолой, для которых требуется низкая удельная масса (пониженный вес).

7.1.5. Использование и разработка для смесей ПВХ

Результатом спроса на дешевые высокоэффективные ПВХ смеси стал постоянный поиск и развитие заместителя для высоконаполненных минеральных полиолефиновых соединений. Отрасли промышленности, в которых наиболее очевидно возрождение этой технологии — автомобильная, электрическая и строительная.

Основной проблемой всех пластических масс является цена, снижение которой обычно достигается за счет использования наполнителей, таких как карбонат кальция. Поддержание ключевых физических свойств, определяемое направлением использования и обеспечиваемое за счет использования наполнителей и армирующих добавок необходимо для снижения общих затрат. Определение стоимости единицы объема, используемых наполнителей или армирующих добавок крайне необходимо для понимания полной цены наполненных полимерных систем. Преимущества карбоната кальция представлены в табл. 7.6 и на рис. 7.3.

Таблица 7.6. Теоретическая удельная масса продуктов ПВХ, наполненных карбонатом кальция

	Объем, %	Удельная масса	Удельная масса изделия
ПВХ	100,00	1,40	1,40
ПВХ, наполненным карбонатом кальция	0,80	1,40	1,120
Карбонат кальция	0,20	2,71	0,542
			= 1,662

Использование карбоната кальция с его исключительными реологическими свойствами по чистоте, яркости, распределению частиц по размерам, влиянию на скорости заполнения, способность функционировать и диспергироваться, на цвет композиции, может кардинально улучшить суммарное действие целого ряда полимерных материалов. Использование карбоната кальция обуславливает ряд преимуществ для традиционных применений ПВХ, которые представлены в табл. 7.7.

Существует несколько характеристик, которые негативно влияют на действие минералов, используемых в качестве наполнителей и/или армирующих агентов.

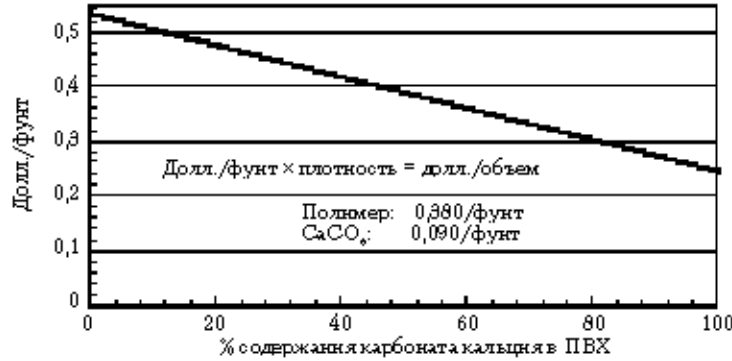


Рис. 7.3. Стоимость ПВХ, наполненного карбонатом кальция

Таблица 7.7. Преимущества присутствия в ПВХ карбоната кальция

Минерал	Физические свойства
Низкая стоимость	Гладкость поверхности
Избыточный	Пониженная усадка
Мягкий минерал: твердость по Моосу 3	Низкая жесткость при высоких нагрузках
Широкий диапазон спектральной плотности мощности	Прочность при ударе
Низкий показатель преломления и высокая белизна	Термостойкость

При определении физических свойств, которые желательно достичь в термопластичной полимерной системе, необходимо учесть несколько факторов, влияющих на действие наполнителя и армирующего агента. Это размер частицы, морфология и химия поверхности.

Первым фактором, который необходимо учитывать при выборе соответствующего наполнителя для специального применения, являются размер частиц и распределение частиц по размеру. По мере того как размер частиц становится меньше, становится больше площадь поверхности, которая будет увеличивать количество взаимодействий на границе раздела фаз полимер/минерал и, следовательно, будет улучшать или минимизировать потерю свойств, таких как стабильность размеров, прочность при ударе, предел прочности на разрыв, модуль и сопротивление разрыву. Так как предпочтения промышленности все более смещаются в пользу тонкодисперсных частиц в стремлении достичь улучшенных свойств, следует учитывать ограничения на использование частиц минералов с маленькими размерами. Слишком маленький размер частиц может вызвать агломерацию ультратонких частиц и снижение массовых плотностей, что приведет к проблемам загрузки и диспергирования минерала в полимерной матрице во время компаундирования.

Вторым моментом, который необходимо учитывать, является морфология минеральной добавки, используемой для специального назначения. Полезная длина

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данную таблицу и/или таблицу в какой-либо форме без письменного согласия издателя. Все права защищены. © ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

и форма или соотношение геометрических размеров частицы могут значительно влиять на механические свойства, особенно заметно на модуль изгиба. Минералы с низким соотношением геометрических размеров (1–4), например, карбонат кальция, полезны в качестве наполнителей полимеров. Минералы с более высокими соотношениями геометрических размеров (4–200), например, тальк, слюда и глина, обычно используются для улучшения модулей эластичности и изгиба. Однако при использовании там, где необходимы улучшенные суммарные механические свойства, т. е. прочность при ударе, модули изгиба и эластичности, для их достижения следует использовать сочетания минералов.

Третьим фактором, на который необходимо обращать внимание, является использование химических реагентов, модифицирующих поверхность наполнителя, и армирующей добавки, что способствует облегчению переработки и улучшению физических свойств ПВХ. При выборе соответствующего модификатора для конкретного направления использования необходимо учитывать совместимость между обработкой поверхности, минералом и полимером.

7.1.6. Обработка поверхности и технология связующих составов

Химически модифицированные минеральные добавки стали доступны с 1950-х гг. За последние 15 лет были предприняты новые разработки и достигнут прогресс во введении химических агентов для обработки поверхности в целях решения основных проблем, связанных с несовместимостью полимеров и минералов. Несмотря на то что был сделан значительный шаг в решении этих проблем и улучшении полимерной сетки, минералы с обработанной поверхностью обладают огромным потенциалом для развития.

Внедрение новых технологий и потребность в новых продуктах, особенно в переработке пластмасс, являются движущей силой для поставщиков минеральных добавок. Минеральные добавки, используемые должным образом, выполняют множество функций и по существу могут влиять на переработку, конечный внешний вид изделий, плотность, реологию, стабильность размеров и прочность. Однако добавление минералов к полимерам может оказывать и негативное влияние на переработку и свойства конечных продуктов. Минеральные добавки с большой площадью поверхности, являющиеся сильно полярными, отрицательно влияют на дисперсность и стабильность, что может привести к образованию неомогенных смесей. Недостаточно эффективное увлажнение и связывание снижают физические свойства, что приводит к расслаиванию по границам раздела фаз за счет влаги. Следовательно, производители минеральных добавок имеют возможность исключить неэффективность, связанную с их использованием, и улучшить результаты их применения за счет внедрения и продвижения использования реагентов для обработки поверхности.

В промышленности минералы модифицируют при помощи органических реагентов в ходе абсорбции, ковалентного связывания и инкапсуляции. Типы модификаторов минералов (то есть каолина, талька, CaCO_3) включают стеараты, титанаты, цирконаты, циркоалюминаты, силаны и другие вещества.

7.1.6.1. Стеараты

Стеариновая кислота и ее металлические соли являются типичными примерами агентов для обработки поверхности, используемыми для модификации карбоната кальция. Стеараты металлов выпускаются в виде тонкодисперсных порошков, что позволяет им легко диспергироваться в ходе процесса обработки поверхности. Стеариновая кислота реагирует с мелкими частицами карбоната кальция (их размер не превышает 5 мкм) с образованием монослоя стеарата кальция, который придает эффект смазки или скольжения. Обычное содержание стеариновой кислоты, используемое для получения покрытия монослоем, варьируется от 0,5 до 1% в зависимости от площади поверхности карбоната кальция (табл. 7.8) и увлажненности поверхности агента для обработки поверхности.

Таблица 7.8. Площади поверхности доступных в промышленности сортов карбоната кальция

Средний размер частиц, мкм	Площадь поверхности, м ² /г
0,7	9,80
1,2	7,20
2,0	5,40
3,3	2,80

7.1.6.2. Цирконаты, титанаты и циркоалюминаты

Металлоорганические цирконаты, титанаты и циркоалюминаты обычно не используются в качестве агентов обработки поверхности карбоната кальция, но применяются в качестве промоторов адгезии, которые, в зависимости от совместимости с минералом, либо абсорбируют, либо образуют ковалентные связи между неорганическим наполнителем и органической полимерной матрицей. Они способствуют облегчению переработки за счет снижения вязкости и улучшения физических свойств, таких как повышенная прочность при ударе и устойчивость к коррозии. Быстрый рост промышленности пластиков неизбежно приведет к росту проблем, которые необходимо будет решать. Таким решением в случае специальных направлений применения может стать использование цирконатов, титанатов и циркоалюминатов в качестве агентов по обработке поверхности CaCO_3 .

7.1.6.3. Силаны

Связующее вещество — это материал, который обеспечивает образование водостойких связей между органическим материалом (полимер, покрытие, адгезив) и неорганическим субстратом (минерал). Органические функциональные силаны представляют наиболее жизнеспособный способ модификации поверхности за счет образования ковалентной связи и пригодны для широкого ряда органических реагентов, что делает их широко используемыми во множестве практических применений. Некоторые из преимуществ минералов, обработанных силанами, включают повышенную гидрофобность поверхности минерала, пониженную склонность к агломерации, улучшенные скорости наполнения, пониженное пыление, улучшенную смачиваемость и улучшенные физические и электрические свойства конечных

продуктов. Обычный уровень содержания обрабатывающего агента варьируется от 0,2 до 2,0% и обычно определяется в ходе испытаний или по формуле теоретического монослоя.

Теоретическая формула монослоя:

$$\text{Количество грамм обрабатывающего агента} = \frac{\text{граммы наполнителя} \times \text{площадь поверхности (наполнителя), м}^2/\text{г}}{\text{увлажненная поверхность обрабатывающего агента, м}^2/\text{г}} \quad (7.3)$$

Даже если модификация поверхности способна значительно улучшить действие минералов в ряде направлений промышленного использования, достигаемые усовершенствования обработки и физических свойств должны гарантировать увеличение цены на продукт. Если улучшенные физические свойства конечного продукта достаточно значительны, чтобы превосходить существующие на рынке продукты, и рынок готов платить за них более высокую цену, тогда технология обработки поверхности подлежит внедрению.

Литература

1. Berry, L. G. and Mason B., *Mineralogy – Concepts, Descriptions, Determinations* (1959) W. H. Freeman and Company, San Francisco, CA.
2. Wickson, E. J., *Handbook of PVC Formulating* (1993) John Wiley, New York.
3. Rothon, R., *Particulate Filled Polymer Composites* (1995) Longman Group Limited.
4. Zazychny, J. M., *Interactive Minerals for the 21st Century, Adhesion & Coupling Agent Technology* (1997) Boston, MA.
5. Harper, C. A., *Handbook of Plastics and Elastomers* (1975) McGraw-Hill, NY.
6. Katz, H. S. and Milewski, J. V., *Fillers and Reinforcements for Plastics* (1978) Van Nostrand Reinhold.
7. Sax, N. I., *Dangerous Properties of Industrial Minerals*, 4th ed. (1975) Van Nostrand Reinhold Co., NY.
8. Ferrigno, T. H. *The Couplant Index* (1993) Intertech Corp., Portland, ME.
9. Monte, S. J., *Ken-React Reference Manual* (1987) Kenrich Petrochemicals, Inc.
10. Plusdemann, E. P. *Silane Coupling Agents* (1982), Plenum Press, NY.
11. Ruiz, F. A., *Utilizing Mineral Reinforcement in the Manufacture of LLDPE and HMW-HDPE Bags and Can Liners* (1997) Blown Film Technical Conference, Society of Manufacturing Engineers.

7.2. Натуральные наполнители для матрицы ПВХ

7.2.1. Введение

Во всем мире наполнители используются в течение уже не одного десятка лет. Первоначально использование наполнителя (в виде твердого вещества или волокнистого материала) в термопластичных матрицах было связано с его способностью модифицировать свойства (например, увеличивать прочность и жесткость, устойчивость к истиранию, снижать липкость, улучшать термическую проводимость и электрические свойства, стабильность размеров, и т. д.) и снижать стоимость материала [12–16]. В настоящее время используются два типа наполнителей матриц: минеральные (1) и натуральные органические (2) наполнители. В первой части данной главы были описаны минеральные или неорганические наполнители, а вторая будет посвящена природным органическим наполнителям.

Последние данные статистики показали, что в Северной Америке в 2000 г. было использовано 2,5 млрд кг наполнителей, притом что наиболее важными наполнителями являлись неорганические материалы в количестве 2,3 млрд кг (табл. 7.9). Только 180 млн кг были природными волокнами, включая древесину и сельскохозяйственные волокна [17, 18].

Таблица 7.9. Наполнители, используемые во всех полимерных материалах в 2000 г. [17, 18]

Тип наполнителей	Количество, млрд кг (млрд фунтов)	Доля от общего количества, %	Цена, долл./кг (долл./фунт)
Карбонат кальция	1,0 (2,2)	40	0,15 (0,07)
Стекловолокно	0,77 (1,7)	31	1,98 (0,90)
Другие минеральные наполнители (глина, тальк, слюда и т. д.)	0,54 (1,2)	22	-
Натуральные волокна (древесина и сельскохозяйственные волокна)	0,18 (0,4)	7	0,44 (0,20)
Древесное волокно	-	-	0,22 (0,10)
Сельскохозяйственное волокно	-	-	0,33–0,88 (0,15–0,40)

Несмотря на то что минеральные материалы улучшают некоторые свойства композитов и широко используются в качестве наполнителей, они имеют несколько недостатков. Эти наполнители производятся из невозобновляемых источников и обладают высокими плотностями (удельная масса около 2,5). Продукты с неорганическими наполнителями оказываются достаточно тяжелыми. С точки зрения объема их использование может оказаться недостаточно прибыльным [19]. Более того, неорганические наполнители приводят к износу оборудования при переработке [20].

За последние десятилетия природные органические наполнители как из древесины (например, древесная мука, волокнистая масса и т. д.), так и из сельскохозяйственных источников (например, джут, кокосовые волокна, лен, кенаф, конопля, сизаль и т. д.) начали проникать на рынок наполненных термопластов. Существует множество преимуществ использования природных волокон для термопластов по сравнению с минеральными. Эти преимущества включают высокую удельную жесткость и прочность, доступность, возобновляемость, способность к биологическому разложению и т. д. [21, 22]. В частности, природные волокна обладают более низкой удельной массой по сравнению с минеральными наполнителями. Также они обладают большей деформируемостью по сравнению с минеральными наполнителями, что приводит к меньшему разрушению наполнителя при переработке и меньшей абразивности по отношению к оборудованию [23]. С экономической точки зрения природные волокна, получаемые из возобновляемых источников, обычно менее дорогие, чем минеральные волокна. Добавление натуральных волокон, таких как дре-

весные волокна, в полимерный материал придает пластику внешний вид продукта, наполненного древесиной. Замещение неорганических наполнителей природными волокнами также обеспечивает возможность увеличения скоростей производительности [24]. Все эти преимущества позволяют прогнозировать высокий рост производства полимерных композитов, наполненных природными волокнами.

Производство термопластов, комбинированных с природными волокнами, стало прибыльным бизнесом, особенно в США [24–26]. Производство термопластичных композитов, наполненных природными волокнами, растет очень быстро и за 1999 и 2001 гг. почти удвоилось. В 1999 г. было произведено примерно 210 тыс. т термопластичных композитов, наполненных натуральными волокнами. В 2001 г. объем производства увеличился до 320 тыс. т [26–28]. Предполагается, что в следующие пять лет рынок натуральных волокон для пластмасс вырастет на 50% [18].

Термопластичные композиты, наполненные натуральными волокнами, используются в ряде инновационных направлений, таких как декорирование, материалы для ландшафтной архитектуры, изгородей, указательных столбов, напольных покрытий, шпал, оборудования спортивных площадок, дверных и оконных рам, элементов интерьера автомобиля, а также во множестве других областей [22, 24, 25, 29–31].

7.2.2. Характеристики натуральных волокон

Природные волокна, описанные в данном разделе, являются древесными волокнами (например, древесная пыль, волокнистая масса, и т. д.). Они могут быть по-разному упакованы: от пачек частиц до пачек волокон. В общем случае, древесная пыль и другие крупные частицы (10–100 меш размер) удобнее в работе, чем при переработке длинных волокон, которые обладают склонностью к агломерации и создают проблемы дисперсии во время перемешивания. Благодаря этим факторам древесная пыль является наиболее предпочтительной из всех натуральных волокон, используемых для ПВХ-матрицы. Так как морфология и другие свойства древесины были адекватно описаны в ряде недавно опубликованных книг и статей [32–37], в данной главе будут описаны только основные свойства древесины.

7.2.2.1. Структура древесины

Структура древесины в простом виде может быть представлена в виде пачек сплюснутых соломинок, уложенных непрерывной цепью. Твердая часть соломинок представляет собой элементы древесины, в то время как полые участки внутри называются люменами [35]. В древесине присутствуют два основных типа элементов: (I) волокна и (II) сосуды. Волокна придают древесине прочность, а сосуды проводят жидкости. Эти элементы в дереве отличаются по размеру и количеству. Основываясь на этих различиях, древесина делится на две основные группы: (I) мягкая древесина или хвоя, прекрасными примерами которой являются сосна, ель, пихта и т. д., и (II) твердая древесина или лиственные породы, такие как дуб, клен, береза, тополь и т. д. Следует отметить, что мягкая древесина не может быть отделена от твердой только по плотности участка сруба (т. е. по отношению массы древесины к объему, включающему и полые участки), так как некоторая мягкая древесина может быть тверже и плотнее твердой, и наоборот. Однако плотность вещества стенки чи-

стого элемента (древесный материал) независимо от участка древесины составляет примерно $1,5 \text{ г/см}^3$.

Мягкая древесина характеризуется пористой структурой, образованной большим количеством волокон. В ней отсутствуют сосуды, тем не менее, некоторая мягкая древесина имеет смолистые каналы, которые транспортируют минералы по дереву. Волокна мягкой древесины жесткие и очень длинные и ориентированы в виде почти ровных прямых рядов. Напротив, твердая древесина содержит и волокна, и сосуды, ориентированные в древесине случайным образом. Волокна твердой древесины круговые и обычно короче (в среднем их длина равна 1 мм) по сравнению с волокнами мягкой древесины (3–8 мм) [33, 35].

7.2.2.2. Химический состав древесины

Древесина является сложным лигноцеллюлозным материалом, состоящим из нескольких главных и второстепенных химических соединений. Главные химические соединения включают целлюлозу, лигнин и гемицеллюлозу. Целлюлоза является основным компонентом, составляющим до 50% сухого остатка древесины. Лигнин составляет примерно 15–30%, в то время как содержание гемицеллюлозы в древесине равно 15–25%. Экстрактивные вещества (1–10%) и зола (0–0,5%) представляют собой второстепенные составляющие древесины [33, 35, 37]. Химический состав древесины изменяется по участкам, что является причиной диапазона значений.

Целлюлоза является наиболее обильной формой, присутствующей в земной биомассе; в больших количествах встречается почти во всех растениях. Она представляет собой полисахарид, состоящий из звеньев ангидрида глюкозы, соединенных вместе β -гликозидными связями по 1 и 4 углеродному атому соседних глюкозных звеньев (рис. 7.4).

Молекула целлюлозы почти полностью линейная и ее молекулярная масса варьируется в диапазоне от 50 000 до 2 500 000 в зависимости от источника ее получения [32]. За реакционную природу целлюлозы в значительной степени ответственны ее гидроксильные группы (ОН). Эти группы образуют множество водородных связей с ОН-группами соседних цепей (т. е. между гидроксильными группами целлюлозы), плотно удерживая и скрепляя цепи вместе с образованием твердых стабильных кристаллических областей, которые придают скрепленным цепям больше стабильности и прочности. Молекула целлюлозы представляет собой гигроскопичную

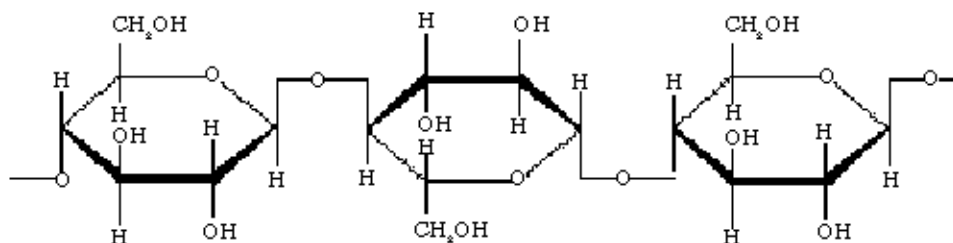


Рис. 7.4. Структура целлюлозы, демонстрирующая β -гликозидное связывание через 1 и 4 углеродный атомы соседних глюкозных звеньев

полярную молекулу, легко подвергается водородному связыванию, которое ответственно за способность древесины абсорбировать влагу из окружающей среды [32, 35]. Большая часть целлюлозы является кристаллической. Абсорбция воды целлюлозой зависит от количества свободных гидроксильных групп, которые не связаны между собой. Следовательно, вода не может попасть в кристаллические участки. Для нее доступны только аморфные участки. Более того, только гидроксильные группы, присутствующие в аморфных областях целлюлозы, доступны для взаимодействия с химическими реагентами и функционируют как центры связывания в древесине, способствуя адгезии.

Как и целлюлоза, лигнин состоит из атомов углерода, водорода и кислорода. Он содержит сильно разветвленные, поперечно сшитые макромолекулы, образованные звеньями фенилпропана (C_9), которые связаны между собой различными С–С и С–О связями (рис. 7.5).

Он ведет себя преимущественно как адгезив, который скрепляет волокна в древесине [35]. Его содержание в большинстве хвойных деревьев Северной Америки значительно выше, чем в лиственных породах. Лигнин не настолько химически активен как целлюлоза по причине меньшего количества гидроксильных центров в его составе. В промышленном масштабе лигнин выделяется из древесины при различных условиях, при производстве целлюлозной массы и бумаги. Тип лигнина зависит от метода делигнификации (т. е. варка сульфита или лигносульфонаты, сульфатная варка целлюлозы или крафт-лигнины, пар, органические растворители и т. д.).

Гемицеллюлозы представляют собой полисахариды и отличаются от целлюлозы тем, что они состоят из нескольких молекул сахарозы, таких как ксиланы, например. Ее молекулярные цепи короткие, преимущественно разветвленные и имеют меньшую молекулярную массу со степенью полимеризации 50–200. Гемицеллюлозы ответственны и за гигроскопичную природу древесины, и за ее пониженную термическую деградацию [33]. В твердой древесине их содержание обычно выше, чем в мягкой.

Большинство древесных пород Северной Америки содержат экстрактивные вещества и минеральные компоненты (золу), которые могут быть экстрагированы из древесины органическими растворителями (например, терпены, воски, жиры, фенолы и т. д.) или горячей водой (танины, флавоноиды и неорганические соли). Экстрактивные вещества до определенной степени способны негативно влиять на свойства древесины в зависимости от их количества и типа. Одни экстрактивные вещества могут снижать поглощение влаги и проницаемость древесины, в то время как другие могут увеличивать устойчивость древесины к действию биологических агентов. Зола связана с присутствием минералов в древесине, которые абсорбируются из почвы [35]. Вообще зола незначительно влияет на связывание и реакционную способность древесины из-за ее низкого в ней содержания.

7.2.3. Композиты ПВХ с натуральными волокнами

В настоящее время более 80% композитных полимерных материалов с натуральными волокнами получают с полиолефиновыми матрицами, включая полиэтилены или полипропилены [24]. Использование натуральных волокон в качестве наполни-

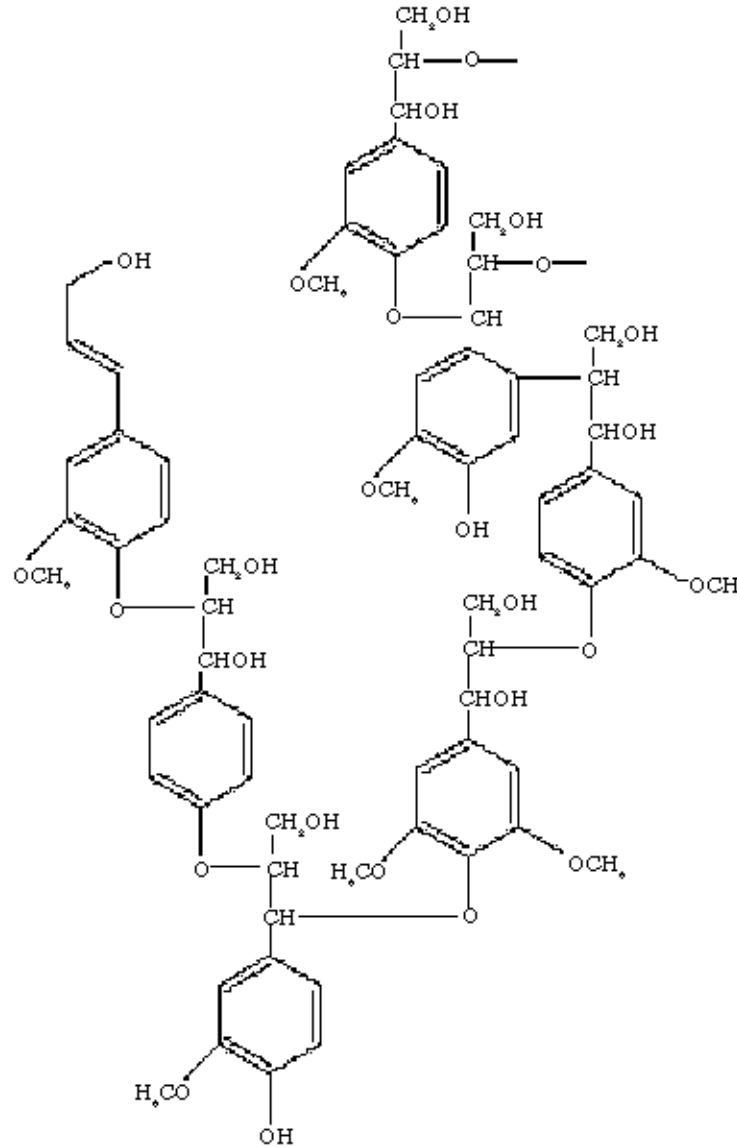


Рис. 7.5. Трехмерная структура лигнина

телей матрицы ПВХ не настолько распространено как в случае полиолефинов. Этот вывод вытекает из количества исследований, проведенных с матрицей ПВХ. Большинство работ по матрицам ПВХ, наполненным натуральными волокнами, можно разделить на четыре группы:

- разновидности технологий и составов;
- адгезия в системе матрица–волокно;

- * пенообразование;
- * износостойчивость.

Эти темы рассмотрены в следующих разделах.

7.2.3.1. Влияние технологических условий переработки

Несмотря на то что ПВХ обладает множеством привлекательных достоинств и пользуется широким коммерческим спросом, его чувствительность к нагреву или механической деструкции при сдвиговых напряжениях остается основным недостатком с точки зрения переработки [12–16]. Аналогично, натуральные волокна подвергаются термической деструкции при переработке при повышенных температурах [23]. Термическая деградация натуральных волокон является двухстадийным процессом. Первая деструкция наблюдается в диапазоне температур 200–280 °С и связана с деструкцией экстрактивных веществ и гемицеллюлоз; вторая — в диапазоне температур 280–300 °С и обусловлена деструкцией лигнина [23, 33]. Таким образом, при сочетании натуральных волокон с матрицей ПВХ имеются ограничения. Температуру переработки желательно устанавливать ниже 220 °С, чтобы предотвратить термическую деструкцию волокон. В добавок к проблеме деструкции, переработка при температуре выше 220 °С может привести к выделению летучих органических веществ, что вызовет вспенивание, приведет к пористости в готовых продуктах и ухудшению механических свойств изделий.

В настоящее время необходимую форму композитам ПВХ с натуральными волокнами придают на традиционном оборудовании для переработки пластмасс: экструдерах, термопластавтоматах, горячих прессах и т. п. Большинство из композитов, используемых в конструкционных материалах, экструдируют в виде профиля с однородным поперечным сечением (сплошным или полым) любой необходимой длины, в то время как продукты более сложных форм, как, например, те, которые используются в автомобильной промышленности, или другие потребительские товары, получают литьем под давлением или компрессионным формованием. Однако в настоящее время экструзия остается основным методом формования композитов ПВХ с натуральными волокнами.

В литературе есть сообщения о том, что технологические параметры, такие как условия компаундирования (т. е. скорость смешения, время и температура), а также условия профилирования и формования (т. е. скорость и температура профиля, давление и т. д.) во время экструзии, компрессионного формования и литья под давлением в значительной степени влияют на характеристики полиолефиновых композитов, наполненных натуральными волокнами [38, 39]. К сожалению, подробное исследование влияния этих параметров на свойства ПВХ-систем, наполненных натуральными волокнами, не проводилось. Изучение технологичности и свойств полужесткого ПВХ, наполненного твердой древесиной тополя в форме хемитермомеханической массы (ХТММ) и опилок, а также волокнами хлопка, показало, что более длительное время предварительного смешения (то есть 20 мин по сравнению с 10 мин) может повысить механические свойства композитов [40, 41]. Ведение процесса при температурах выше 170 °С может ухудшить и физические, и механические свойства [42]. Однако в присутствии термостабилизатора переработка при вы-

сокой температуре может быть полезна с точки зрения улучшения технологичности за счет снижения вязкости расплава.

7.2.3.2. Влияние добавок, присутствующих в составах

7.2.3.2.1. Природа волокон

Остаточная влага в волокнах оказывает очень значительное влияние на переработку натуральных волокон с термопластичными матрицами. Как было отмечено, натуральные волокна преимущественно состоят из гидрофильной целлюлозы, которая абсорбирует воду. Остаточная влага будет испаряться и вести себя как вспенивающий агент при переработке при повышенных температурах. Это приведет к ухудшенной адгезии волокно/матрица и получению пористого материала с пониженными механическими свойствами [21]. Следовательно, при работе с натуральными волокнами надо быть очень осторожными. Вообще высушивание волокон перед переработкой и хранение компаундированного сырья без доступа атмосферной влаги необходимы не только для облегчения процесса производства, но также для улучшения качества и механических свойств готовых изделий.

Свойства наполненных смесей ПВХ также зависят от типов и весовой фракции волокон. Волокна из пород мягкой древесины более предпочтительны, чем волокна из твердой древесины, так как они упрощают процесс переработки и улучшают механические свойства материалов. Такое неравенство между ними было объяснено морфологическими отличиями между волокнами из более гибкой мягкой древесины и более жесткой твердой древесины, а также различиями в соотношениях геометрических размеров и химических составах волокон из двух данных разновидностей пород древесины [40]. В общем случае, с увеличением содержания волокон в композитах их прочность ухудшается по причине пониженной межфазной адгезии между гидрофильными волокнами и гидрофобной матрицей ПВХ (табл. 7.10).

Напротив, жесткость композитов увеличивается линейно с ростом содержания волокна в композите, что следует из правила аддитивности (табл. 7.10). Добавление натуральных волокон в матрицу ПВХ снижает пластическое поведение матрицы и делает композит более хрупким. Как видно из табл. 7.10, и относительное удлинение при разрыве, и энергия разрыва ПВХ, наполненного натуральным волокном, уменьшаются по мере увеличения содержания волокна в композитах. Эта разница является типичным компромиссом в улучшении жесткости матрицы за счет включения натуральных волокон в матрицу ПВХ.

Длина волокон является дополнительным важным параметром при переработке композитов ПВХ с натуральными волокнами. Более высокое соотношение геометрических размеров (соотношение длины волокна к его диаметру) обычно приводит к повышению модуля эластичности за счет удлинения при разрыве (табл. 7.10) [41]. Основная причина заключается в том, что более длинные волокна легче сохраняют выгодное соотношение геометрических размеров, которое является существенным для волокон для эффективной передачи напряжения в композите [40–45]. Таким образом, важно сохранять среднюю длину волокна после переработки такой, чтобы сохранялось соответствующее соотношение геометрических размеров.

Таблица 7.10. Механические свойства композитов ПВХ с целлюлозными волокнами¹ [40, 41]

Природа волокон	Содержание волокон, %масс.			Прочность на разрыв, МПа			Модуль, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %			Энергия, Дж		
	0	20	30	0	20	30	0	20	30	0	20	30	0	20	30
Типы и содержание волокон															
Композиты с ХТММ (тополь) волокнами	13	4,8	3,8	4,5	17	36	440	110	42	290	36	12			
Композиты с волокнами хлопка	13	7,9	6,3	4,5	34	46	440	150	59	290	76	25			
Композиты с волокнами опилок (тополь)	13	5,1	4,9	4,5	6,1	8,5	440	200	130	290	76	48			
Размер волокон опилок															
Композиты (меш размер волокна 40, L/D = 17,7)	13	-	4,3	4,5	-	17	440	-	64	290		21			
Композиты (меш размер волокна 60, L/D = 11,9)	13	-	4,9	4,5	-	8,5	440	-	130	290		48			

¹ Образцы были пластифицированы при помощи 20% DOP и получены компрессионным формованием при 175 °С в течение 15 мин под давлением 4,3 МПа.

Уже доказано, что длина волокна является критическим параметром при определении свойств композитов [39], однако имеющиеся литературные данные указывают на то, что древесная мука является наиболее приемлемой формой наполнителя для ПВХ-матрицы среди многих других форм наполнителей из натуральных волокон [40–45]. По сравнению с древесной мукой основная сложность при работе с волокнистыми материалами — их склонность к спутыванию и образованию агломератов волокон при переработке. Образование агломератов волокон препятствует полной дисперсии волокна в матрицу и негативно влияет на свойства и внешний вид конечного продукта. Эта проблема ограничивает использование волокнистых наполнителей и обуславливает выбор в пользу древесной муки.

Более короткие древесные волокна (меш размер 60) придают желаемую прочность и пластические свойства матрице ПВХ по сравнению с более длинными (меш размер 40) (табл. 7.10). Во время переработки короткие волокна меньше спутываются и более устойчивы к разрыву, поэтому большинство их свойств сохраняются. Более того, удельная поверхность, которую занимают короткие волокна в композитах с одинаковой весовой фракцией по сравнению с длинными, больше и их распределение внутри матрицы более однородно. Следовательно, волокна с меньшим размером частиц обладают большей склонностью к адгезионному взаимодействию с полимером, чем волокна с большим размером частиц.

Натуральные волокна также могут использоваться совместно с другими минеральными наполнителями с образованием гибридных композитов. В литературе сообщается, что механические свойства ПВХ, наполненного волокнистой массой, содержащей сочетание стекла и ХТММ твердую древесину или комбинацию глины с ХТММ твердой древесиной, значительно выше по сравнению со свойствами композитов, наполненных только волокнами твердой древесины [46, 47], что связано с присущими минеральным наполнителям улучшенными свойствами.

7.2.3.2.2. Пластификация композитов ПВХ с натуральными волокнами

Большинство изделий из ПВХ, используемых в инженерных целях, являются жесткими или полужесткими из-за их относительно хорошей жесткости и низкой текучести (долгосрочная деформация под напряжением) при комнатной температуре. Они также обладают блестящим химическим сопротивлением к действию кислот, щелочей, масел, многих неорганических реагентов, кислорода и озона [12–16]. Все эти полезные свойства позволяют использовать жесткий и полужесткий ПВХ в качестве основной полимерной матрицы армированных продуктов, таких как ПВХ-композиты с натуральными волокнами, используемые в строительной промышленности. В отличие от полиолефинов полимер ПВХ обычно характеризуется довольно высокой вязкостью расплава. Включение натуральных волокон в матрицу ПВХ еще более увеличивает вязкость расплава матрицы (рис. 7.6), что осложняет переработку, качество и свойства продуктов [48, 49].

Хорошо известно, что простота переработки и особенности конечного использования ПВХ являются функцией наличия добавок в составе, а также природы полимера и применяемых условий переработки [12, 15]. Например, пластификаторы играют ключевую роль в составе продуктов полужесткого (до 25 % масс. пластификатора) и эластичного ПВХ, а также в определении их технологичности и физико-механических свойств. Они придают гибкость и играют важную роль при тепловой обработке за счет снижения вязкости расплавленного материала, обеспечивая хоро-

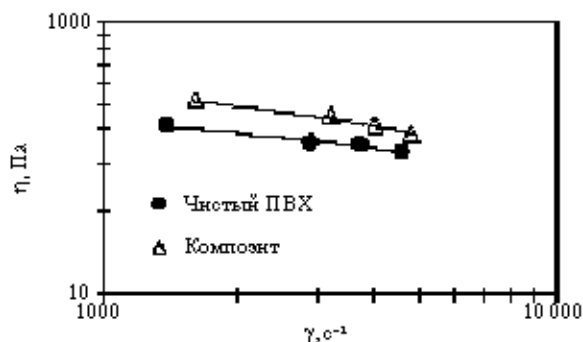


Рис. 7.6. Влияние древесной муки на структурную вязкость (температура формы 190 °С) жесткого ПВХ, измеренную на реометре с крутящим моментом *Intelli-Torque Hasticorder*® (C. W. Brabender Instruments Inc.), оборудованном 32-мм коническим двухшнековым экструдером со счетчиком, использующим капиллярный реометр. В составе композита использовались ПВХ ($K = 66$) и 50 phr древесной муки [49]

шие реологические свойства. Кроме реологических свойств расплава, добавление пластификаторов влияет на растяжимость и упругость конечных продуктов при комнатной температуре [12, 15, 50]. Подробный обзор теории пластификации представлен в главе 5.

Несмотря на известное влияние пластификаторов на технологичность и свойства чистого ПВХ, были проведены исследования эффектов влияния пластификатора на свойства композитов ПВХ, наполненных натуральными волокнами. Имеющиеся в литературе данные [48] показывают, что и предел прочности на разрыв, и модуль композитов ПВХ с целлюлозными волокнами увеличиваются при меньшем содержании пластификатора (например, 3–7 phr) благодаря явлению антипластификации, в то время как при более высоких содержаниях пластификатора имеет место обратная тенденция в связи с пластификацией матрицы (табл. 7.11). При низком содержании пластификатора (до 15 phr) понятие увеличения растяжимости полимера в случае жестких ПВХ, композитов с целлюлозными волокнами недействительно, так как удлинение при разрыве композитов не зависит от пластификации матрицы. Однако ударная вязкость может быть значительно увеличена даже при низком содержании пластификатора в композитах (табл. 7.11). Тем не менее жесткость при более высоких температурах использования (30–80 °С) в случае применения пластификаторов в ПВХ приносится в жертву.

Таблица 7.11. Влияние содержания пластификатора на эластичность и ударопрочность при испытании по Изоду образца с надрезом из ненаполненного ПВХ ($K = 66$) и композитов ПВХ, наполненных волокнами газетной бумаги

Содержание DOP, phr	Прочность на разрыв при выходе, МПа ¹		Модуль эластичности, ГПа ¹		Удлинение при разрыве, % ¹		Ударная вязкость по Изоду, Дж/м ¹	
	ПВХ	Композит	ПВХ	Композит	ПВХ	Композит	ПВХ	Композит
0	38,8A	27,4A	2,1A	3,4A	4,0A	1,0A	37,6A	23,9A
3,75	42,4B	30,5B	2,3B	3,6A	3,5A	1,1*	37,6A	29,2B
7,5	38,9A	31,5B	2,1A	3,6A	5,1A	1,2A	34,4A	34,8C
11,25	34,2C	24,7A	1,8C	3,1B	12,4B	1,1A	43,0A	36,8CD
15	28,9D	20,5C	1,2D	2,5C	74,0C	1,1A	380B	39,5D

¹ Значения с одной и той же буквой незначительно отличаются при $\alpha = 0,5$.

7.2.3.2.3. Ударная модификация композитов ПВХ с натуральными волокнами

Добавление натуральных волокон в матрицу ПВХ приводит к образованию более хрупких соединений со значительно более низкой способностью поглощать ударную энергию по сравнению с чистым ПВХ [40–42, 44, 48, 51]. Так как для многих направлений использования очень важен такой параметр, как ударная вязкость, жесткость композитов ПВХ, наполненных натуральными волокнами должна быть повышена для их успешного применения. Традиционный подход к повышению жесткости соединения ПВХ заключается в добавлении эластификаторов внутрь матрицы как часть состава до компаундирования [12–16].

Как описано в гл. 6, метакрилатбутадиенстирол (МБС), полностью акриловые (ПАР), этилен-винилацетат (ЭВА) и хлорированные полиэтилены (ХПЭ) являются доминирующими эластификаторами, используемыми для жесткого ПВХ. МБС и ПАР являются сшитыми, в то время как ХПЭ и ЭВА несшитыми эластификаторами [16]. Каждый тип эластификаторов имеет свои достоинства и недостатки. Однако чтобы быть эффективным, эластификатор должен быть совместим с матрицей ПВХ [16]. Было предложено множество теорий, объясняющих функционирование эластификатора в матрице ПВХ (см. гл. 6).

Сравнение действия сшитых эластификаторов с несшитыми модификаторами на свойства жесткого композита ПВХ с древесной мукой указывает, что ударная вязкость композитов по Изоду сильно зависит от типа модификатора и его содержания [52]. Независимо от температуры испытания композиты, модифицированные по удару значительно лучше по сравнению с немодифицированными аналогами, и значения ударных нагрузок значительно увеличиваются с ростом концентрации модификатора как сшитого, так и несшитого типа (табл. 7.12, рис. 7.7). Повышенная ударопрочность была отнесена к образованию сетки модифицирующего эластомера, которая связывается с первичными частицами ПВХ [53–59]. Эластификаторы обычно являются гибкими термопластами с характеристиками эластомеров. Поэтому они ведут себя как эластичные адгезивы между частицами ПВХ и эффективно предотвращают рост хрупких трещин в композитах, заставляя ПВХ поглощать энергию при образовании сетки волосных трещин.

Значения ударной вязкости, прочности на разрыв, модулей и удлинения при разрыве для чистого жесткого ПВХ (не содержащего какого-либо модификатора) были 35 Дж/м, 44 МПа, 2,5 ГПа и 2,2%, соответственно. Однако в зависимости от условий переработки сшитые модификаторы обычно более результативны и эффективны, чем несшитые модификаторы [52]. Иначе говоря, для достижения ударопрочности требуется меньше эластификатора, если в композите используются сшитые модификаторы (табл. 7.12).

Таблица 7.12. Влияние типа и содержания модификатора на механические свойства жесткого композита ПВХ с древесной мукой [52]

Типы эластификаторов и их содержание в композитах ¹	Ударная вязкость по Изоду, Дж/м	Прочность на разрыв, МПа	Модуль, ГПа	Удлинение при разрыве, %
<i>Сшитый модификатор (ПАР)</i>				
0 phr	20	30	3,4	0,89
10 phr	39	26	2,5	1,2
20 phr	78	22	2,2	1,1
<i>Несшитый модификатор (ХПЭ)</i>				
0 phr	20	30	3,4	0,89
10 phr	29	27	2,7	0,95
20 phr	44	26	2,6	0,97

¹ В компонентах использовалось 50 phr древесной муки. ПВХ ($K = 57$).

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

Писать как воед ланной капиел не может быть воспользоваться в какой-либо форме без письменного разрешения автора статьи и владельца сайта. © 2014. Все права защищены. ЦОП «Профессия»

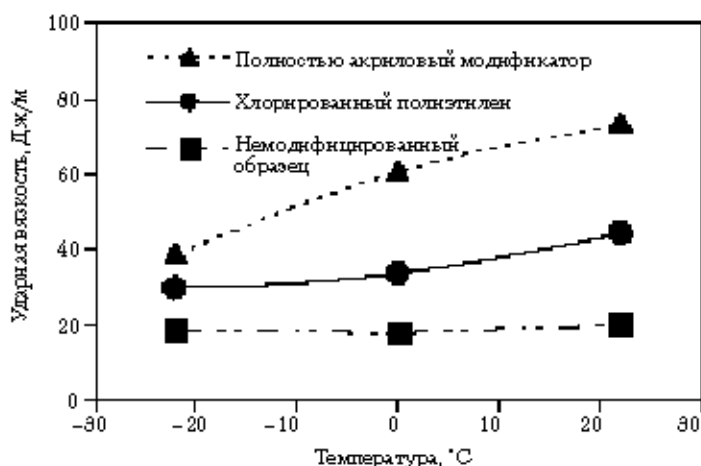


Рис. 7.7. Влияние опытных температур на ударную вязкость по Изоду для композита жесткого ПВХ с древесной мукой, модифицированного 20 phr эластификатора. Композит содержит ПВХ ($K = 57$) и 50 phr древесной муки [52]

Этот недостаток несшитых модификаторов, заключающийся в проявлении худшего действия, связан с потерей морфологии его сеткой (то есть разрушением сетки покрывающей первичные частицы ПВХ) из-за его чувствительности к условиям переработки (повышенные температуры или длительные времена переработки) [53–59]. Эластификация немного понижает предел прочности на разрыв и модуль композитов жесткого ПВХ с древесной мукой независимо от типа модификатора. Напротив, удлинение при разрыве композитов не является функцией содержания эластификатора и не зависит от типа модификатора (табл. 7.12).

Повышенная вязкость расплава композитов ПВХ с древесной мукой, которая затем сочетается с низкой температурой, необходимая для предотвращения разрушения волокна при переработке, часто влияет на прочность расплава композитов. Следовательно, образование образцов экструдатов с плохим качеством поверхности вызвано разрушением расплава и разломом [60]. Хлорированный полиэтилен с различной молекулярной массой, кристалличностью и содержанием хлора оказался эффективным при увеличении прочности расплава композитов жесткого ПВХ с древесной мукой (табл. 7.13). Напротив, акриловый модификатор с ядром и оболочкой не улучшает прочности расплава композитов. Интересно, что добавление ХПЭ в матрицу ПВХ уменьшает вязкость, вращающий момент и давление переработки, что приводит к большей производительности без потери качества поверхности [60].

7.2.3.2.4. Термическая стабилизация композитов ПВХ с натуральными волокнами
 ПВХ с его ограниченной термостойкостью при относительно высоких температурах и скоростях сдвига в ходе переработки выделяет хлористый водород (HCl) из полимера, что приводит к обесцвечиванию и ухудшению некоторых физико-механических свойств полимера. Дегградация полимера также может изменить рео-

Таблица 7.13. Влияние вязкости, кристалличности и содержания хлора хлорированного полиэтилена (ХПЭ) на прочность расплава композитов жесткого ПВХ с древесной мукой [60]

Тип модификатора в композите ¹	Содержание хлора, %	Вязкость	Кристалличность	Прочность расплава, 10 ⁵ Па
Образец без модификатора (контрольный)	–	–	–	9,2–7,3
ХПЭ	25	Высокая	Низкая	15
ХПЭ	30	Высокая	Низкая	14
ХПЭ	36	Высокая	Низкая	12
ХПЭ	25	Низкая	Низкая	13
ХПЭ	25	Низкая	Высокая	9,6
ПАР	–	–	–	5,2

¹ Композиты содержат 40% кленовой муки (140 меш – 70 мкм) и 10 phr ХПЭ или акрилового модификатора с ядром и оболочкой. ПВХ (K = 66).

логические свойства расплава по время переработки, тем самым негативно влияя на конечные свойства продукта. Аналогичным образом древесина также высоко чувствительна к термической деградации при переработке при повышенных температурах. Было показано, что деградация волокна в композите ПВХ с древесным волокном генерирует органические кислоты, которые инициируют реакцию выделения HCl из полимера ПВХ. Кислота, образующаяся в ходе деградации, может функционировать как катализатор разрушения древесины [61].

Чтобы предотвратить эти негативные явления, необходимо модифицировать ПВХ, например, за счет добавки в матрицу небольших количеств тепло- или термостабилизатора. Лаураты на основе оловоорганических соединений и Са/Zn стабилизаторы показали себя очень эффективными в обеспечении термической стабильности во время производства композитов ПВХ с древесными волокнами (табл. 7.14) [61].

Таблица 7.14. Влияние типа и содержания термостабилизатора на обесцвечивание композитов ПВХ с древесными волокнами [61]

	Тип и содержание стабилизатора в композите ¹								
	²марка 1900		³марка 1993		⁴марка 2270F	⁵марка 2289		⁶TS1091 и TS1147	
	1,5 phr	2,5 phr	3,5 phr	1,5 phr	3 phr	4 phr	3 phr	1,5 phr	3 phr
⁷(ΔE*)	33	26	25	36	9	15	28	41	29

- ¹ Композиты, содержащие 40 % масс. древесной муки.
- ² Марка 1900 (смесь метилловотриэ (2-этилгексилтиглюколята и диметиллово бис (2-этилгексилтиглюколята).
- ³ Марка 1993 (обратный с ложный эфир метиллово меркапид/сульфида).
- ⁴ Марка 2270F (бутиллово карбоксилат/меркапид).
- ⁵ Марка 2289 (дибутиллово малеат).
- ⁶ TS1091 и TS1147 (Са/Zn стабилизаторы).
- ⁷ (ΔE*) – обесцвечивание, измеренное при 204 °С после 24 мин.

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

Невозможность предоставления информации не может быть использована в качестве доказательства в судебном процессе.

Концентрация стабилизатора в композитах является ключевым моментом в процессе стабилизации. Улучшенная стабильность композита также может повысить адгезию между матрицей ПВХ и частицами древесины, что приведет к улучшенным общим механическим свойствам композитов ПВХ–древесные волокна [61].

7.2.3.2.5. Межфазная адгезия композитов ПВХ с натуральными волокнами

Межфазная адгезия между неполярными термопластами и натуральными полярными волокнами значительно влияет на механические свойства композита пластик/натуральное волокно [21–23, 62–67]. Вообще, прочность термопластичных композитов, наполненных натуральными волокнами, ниже по сравнению с ненаполненным полимером. Вероятно пониженная прочность является результатом низкой адгезии между волокнами и матрицей по причине природной несовместимости фаз во время смешивания гидрофильных волокон с гидрофобной полимерной матрицей. Основной идеей при разработке композитов пластиков с натуральными волокнами является модифицирование поверхности волокна при помощи агентов сцепления и агентов, улучшающих совместимость. Такие химические реагенты делают гидрофильную поверхность волокна гидрофобной. В результате поверхностная энергия волокна приближается к значению расплавленного полимера, увлажнение и адгезия становятся максимальными [38, 65, 66]. Агенты сцепления также способны химически реагировать по обоим концам во время переработки: с одной стороны — с волокнами, а с другой — с полимерами, образуя тем самым химический мостик на поверхности раздела. Образующееся в результате химическое связывание повышает способность матрицы передавать напряжение в волокна [38–45, 51, 62–67]. Хотя агенты сцепления могут химически взаимодействовать и с полимером, и с волокнами, есть основание считать, что взаимодействие с полимером не является необходимым условием [38, 65]. Было установлено, что сравнение поверхностных энергий волокна и полимера может служить хорошим критерием хорошей адгезии в композитах с полиолефинами и системах «малеатсодержащие олефины–обработанные натуральные волокна» (табл. 7.15).

Благодаря своей способности изменять энергию поверхности волокон до значения, близкого к значению чистой полиолефиновой матрицы, полиолефины, функционализированные малеиновым ангидридом, широко используются в качестве подходящего агента, повышающего совместимость в композитах полиолефин/натуральное волокно [38, 65–67].

Аналогично, чтобы преодолеть несовместимость между натуральными волокнами и матрицей ПВХ, несколько исследователей определили эффекты различных обработок волокна, включая использование различных типов изооктанов [41, 43], малеинового ангидрида и силанов [44] в качестве сцепляющих агентов. Также была исследована эффективность и других методов обработки волокна, включая покрытие латексом и различными аддитивными дисперсантами (например, стеариновой кислотой и ангидридами), сшивание с полимер/виниловыми мономерами и другими агентами сцепления (абиетиновая и линолевая кислоты) [42]. Большинство механических свойств композитов ПВХ/обработанное натуральное волокно улучшилось за счет таких химических обработок по сравнению с композитами с необработанными волокнами.

Таблица 7.15. Свободная поверхностная энергия и прочность композитов ПП/целлюлозное волокно [66]

Материалы	Свободная энергия поверхности ¹ , мДж/м ²	Предел прочности на разрыв, МПа
<i>Чистый материал</i>		
Полипропилен (ПП)	33	–
Необработанное целлюлозное волокно	69	–
Целлюлоза, обработанная малеатсодержащим полипропиленом [МАПП, (M_w 39 000)]	37	–
<i>Композиты ПП/целлюлозное волокно</i>		
Чистый ПП	–	24
Композит с необработанными волокнами	–	22
Композит с волокнами, обработанными МАПП	–	40

¹ Свободная энергия поверхности определялась при помощи динамических контактных угловых измерений.

Однако эти свойства были хуже, чем у исходного полимера (табл. 7.16), а это предполагает, что необходимое условие для хорошей адгезии между волокном и термопластом может быть неэффективным, если в композите используются полимерные матрицы, отличающиеся от полиолефиновых.

Таблица 7.16. Влияние различных химических обработок на свойства композитов ПВХ/древесное волокно [40–44]

Обработка волокна композита ¹ (по %масс. волокна)	Прочность на разрыв, МПа	Модуль, МПа	Удлинение при разрыве, %	Энергия, Дж
Чистый ПВХ	13	4,5	440	290
СТМР необработанный	3,8	36	42	12
СТМР, обработанный	4,4	34	42	14
2%-ной стеариновой кислотой				
СТМР, обработанный	5,6	44	78	32
15,4%-ной абнетиновой кислотой				
Обработанный	6,3	18	150	58
2%-ной линолевой кислотой				
Обработанный	3,7	22	120	35
3,2%-ным малеиновым ангидридом				
2%-ным РМРРІС ²	9,5	50	32	19
5%-ным РМРРІС ²	8,1	55	28	12
8%-ным РМРРІС ²	10,0	75	24	14
2%-ным ЕІС ²	4,6	40	47	16

¹ Композиты содержали 30 %масс. волокна и 20 %масс. DOP.

² По массе полимера РМРРІС – это полиметилен (полифенил изоцианат), ЕІС – этил изоцианат.

Более того, данные представленные в табл. 7.17, ясно показывают, что балансирование значений поверхностных энергий двух фаз не всегда коррелирует с адгезионными свойствами систем ПВХ/натуральное волокно [51, 64].

Таблица 7.17. Характеристики поверхности целлюлозных волокон и ПВХ, а также влияние обработки поверхности на механические свойства композитов ПВХ/целлюлозное волокно [51, 64]

Материалы	Поверхностное натяжение ¹ , мДж/м ²	Кислотно-основные характеристики ¹		Сопротивление сдвигу ² , МПа	Предел прочности на разрыв ³ , МПа
		КА	КD		
<i>Чистые материалы</i>					
Чистый ПВХ	28	1,4	0,65		
Необработанная древесина	55	0,65	0,16		
Древесина, обработанная аминсиланом	35	0,57	0,96		
Древесина, обработанная дихлорсиланом	40	1,4	0,05		
Древесина, обработанная фталевым ангидридом	24	0,87	0,20		
Древесина, обработанная МАПП	23	0,68	0,35		
<i>Композиты</i>					
Чистый ПВХ				–	37
ПВХ/необработанная древесина				2,2 ± 0,2A	29
ПВХ/древесина, обработанная аминсиланом				3,9 ± 0,3B	38
ПВХ/древесина, обработанная дихлорсиланом				2,1 ± 0,4A	30
ПВХ/древесина, обработанная фталевым ангидридом				2,3 ± 0,3A	29
ПВХ/древесина, обработанная МАПП				2,0 ± 0,3A	29

¹ Поверхностное натяжение и кислотно-основные характеристики приведены для чистых материалов, то есть обработанной и необработанной древесины, а также для ПВХ материалов.

² Прочность на разрыв при сдвиге единичных соединений внахлестку между двумя древесными фанерами, связанными пленкой ПВХ. Значения с одинаковыми буквами незначительно отличаются при $\alpha = 0,05$.

³ Значения предела прочности на разрыв были получены для композитов ПВХ/волокна газетной бумаги. Композиты, содержащие 30 phg волокна и ПВХ ($K = 66$), были слабо пластифицированы добавкой 7,5 phg DOP.

Например, обработка дихлордиэтилсиланом, малеатсодержащим полипропиленом (МАПП) и фталевым ангидридом значительно понижает поверхностную энергию целлюлозных волокон до значения ПВХ без улучшения сопротивления сдвигу композитов. Адгезия между ПВХ и целлюлозными волокнами улучшилась только после того, как поверхность волокон была обработана аминсиланом (табл. 7.17), предполагая, что за улучшение, наблюдаемое в результате обработки аминсиланом, могут быть ответственны другие механизмы, такие как кислотно-щелочные взаимодействия между волокнами, обработанными аминсиланом и ПВХ [64].

Кислотно-щелочные взаимодействия, в которых одна фаза реагирует как донор (основание), а другая — как акцептор электронов (кислота), являются важным фактором межфазной адгезии [66, 69]. Когда кислотная или нейтральная полимерная матрица сочетается с кислотными натуральными волокнами на поверхности раздела матрица/волокно будут преобладать силы Ван-дер-Ваальса [70]. Очевидно, межфазная граница будет слабой, что будет негативно влиять на прочность композитов. Следовательно, должна быть проведена модификация поверхности волокон и/или полимерной матрицы в целях модифицирования кислотно-щелочных взаимодействий на межфазной границе матрица/волокно, для улучшения качества композита [71].

Чтобы определить вклад кислотно-щелочных взаимодействий в балансирование свойств композитов ПВХ с целлюлозными волокнами, были охарактеризованы эмпирические донор электронов (KD-основание) и акцептор электронов (КА-кислота), и полученные данные показали, что целлюлозные волокна обладают сильным кислотным характером ($KA > KD$) (табл. 7.17) [72]. Преобладающая кислотная природа целлюлозных волокон связана с электронно-акцепторным характером гидроксильных протонов, то есть протонов ОН-групп целлюлозы [66, 72, 73]. Преобладающая электронно-акцепторная способность (кислотность) необработанных целлюлозных волокон усиливается обработкой хлорсиланом, фталевым ангидридом и малеатсодержащим полипропиленом. Аминосилан способствует основности (электронодонорному характеру) поверхности волокна, вероятно, благодаря присутствию аминогрупп [74], которые являются известными донорами электронов. Как ожидалось, поливинилхлорид (ПВХ) обладает кислотным (или электронно-акцепторным) характером [72].

Данные, представленные в табл. 7.17, подтверждают разногласие: прочность композита зависит от прочности межфазных кислотно-щелочных взаимодействий [51]. Добавление необработанных волокон (кислотных) в матрицу ПВХ (кислотную) негативно влияет на прочность композита благодаря пониженной межфазной адгезии волокон в полимерной матрице. Напротив, прочность композита значительно улучшается, когда поверхность волокон обрабатывается аминопропилтриэтоксисиланом, благодаря более сильным кислотно-основным взаимодействиям данных основных волокон с кислотной полимерной матрицей. Улучшенная межфазная адгезия является результатом кислотно-основных или электронных донорно-акцепторных взаимодействий, предполагая, что дисперсные взаимодействия характеризуются одинаковой величиной [51, 64]. Улучшение адгезии было вызвано включением азотной группы на поверхности древесины, обработанной аминосиланом, что изменяет электронно-донорные/акцепторные характеристики древесины [72, 74]. Волокна, обработанные аминосиланом, имеют более основные характеристики и ведут себя как доноры электронов. Так как ПВХ обладает кислотными (или электронно-акцепторными) характеристиками, химическое взаимодействие может происходить на межфазной границе волокно/ПВХ в соответствии с кислотно-основной теорией Льюиса. Под воздействием атомов хлора ПВХ волокно, обработанное аминосиланом, может вступать в химическую реакцию и образовывать ионную связь с матрицей по причине высокоэлектронно-отрицательной природы хлорных атомов ПВХ [51].

Другие исследователи изучали экструзию пластифицированных продуктов ПВХ, армированных короткими волокнами целлюлозы при температурах 138–160 °С [75]. Исследование выявило, что при наличии внутреннего межфазного связывания между волокном и матрицей, прочность композитов на разрыв может увеличиться вдвое по сравнению со слабо связанным композитом. К тому же, желаемая дисперсия волокон целлюлозы в пластифицированном ПВХ может быть достигнута, если во время компаундирования было создано значительное напряжение сдвига. Высокое сдвиговое напряжение помогает не только разрушать агломераты волокон, но и минимизирует структурные дефекты, вызванные агломератами волокон.

7.2.3.3. Вспенивание композитов ПВХ/натуральные волокна

Экструдированный профиль композита ПВХ с древесным волокном пользуется растущим спросом как альтернатива элементам из твердой древесины в строительной промышленности из-за положительных качественных и ценовых свойств и древесных волокон, и ПВХ-матрицы [24, 27–31, 76]. Однако повышенная плотность, примерно 1,3 г/см³, характерная для композитов ПВХ с древесными волокнами, в сочетании с их хрупкостью и низкой ударпрочностью по сравнению с ненаполненным ПВХ и/или натуральной твердой древесиной (плотность меньше чем 0,7 г/см³ для большинства образцов) могут помешать этому классу материалов занять потенциальный рынок их использования для элементов декора, обшивки, оконных и дверных рам. Значительные улучшения ударной вязкости композитов жесткого ПВХ с древесной мукой могут быть достигнуты за счет включения в состав эластификаторов. Однако эластификация композитов жесткого ПВХ с древесной мукой не улучшает их пластичности [52] или снижает плотность продуктов. Было установлено, что вспенивание композитов ПВХ с древесной мукой является эффективным подходом к снижению плотности композитов и может быть реализовано за счет группового микропористого процесса [77–81] или традиционного непрерывного экструзионного процесса [82–84].

Процесс группового микропористого вспенивания использует инертный газ в качестве физического вспенивающего агента (например, CO₂, N₂) и производит вспененные материалы, которые характеризуются пористой плотностью (то есть количеством пор, содержащих ядро в единице объема исходного невспененного полимера) в области 10⁹–10¹⁵ пор/см³ и растущими порами в области 0,1–10 мкм. Напротив, традиционный процесс вспенивания использует химические вспенивающие агенты (ХВА) и производит вспененные пластики, которые характеризуются большими размерами пор (больше чем 100 мкм) и очень неоднородным распределением пор по размерам (пористая плотность лежит в области 10⁵–10⁶ ячеек/см³) [79, 80, 83]. Вообще, пены с очень маленькими порами (микропористые пены) проявляют лучшие механические свойства, чем пены с большим размером пор (традиционные пены) [79, 80].

7.2.3.3.1. Микропористое вспенивание композитов ПВХ с натуральными волокнами

Недавно несколько исследователей показали, что микропористые вспененные полимеры обладают преимуществами пониженного расхода материала и уменьшен-

ной массы изделия при улучшении ударной вязкости [85], жесткости [86], наработки до усталостного разрушения [87] и термической стабильности [88] по сравнению с невспененными полимерами. Считается, что данные улучшения обусловлены присутствием маленьких пузырьков, которые предотвращают рост трещин за счет затупления конца трещины и увеличения количества энергии, необходимой для роста трещины [86]. Однако слишком маленькие пузырьки могут концентрировать напряжение, которое инициирует разрушения. Очень большое количество маленьких пузырьков позволяет ПВХ поглощать значительное количество энергии (гл. 6). Микропористые пластмассы получают используя термодинамическую нестабильность газа в полимерной системе [89]. Для использования такой нестабильности необходимо провести три основные стадии: а) насыщение полимера газом; б) микропористое ядрообразование; и в) рост пор и понижение плотности.

Микропористые структуры были успешно получены в композитах и с жестким, и с пластифицированным ПВХ с древесными волокнами за счет регулирования технологических условий (например, время вспенивания и температура), а также типов и концентрации добавок, используемых в составах [77, 78].

Например, понижение плотности даже на 20% может быть достигнуто во вспененных композитах, когда в составе используется небольшое количество пластификатора (например, 13,5 phr *DOP*) (табл. 7.18). С другой стороны, снижение плотности до 40% может быть получено с использованием большего содержания пластификатора (например, 20 phr *DOP* и выше), так как пластификатор понижает жесткость и вязкость матрицы ПВХ, что ускоряет плавление матрицы и способствует образованию и росту пузырьков в композитах [78]. Композиты с более легким по весу пластифицированным ПВХ с древесными волокнами в результате присутствия микропор проявляют улучшенную пластичность (в два раза больше, чем у невспененных образцов) и ударную вязкость (в три раза выше, чем у невспененных образцов) без снижения прочности и жесткости образцов [79].

Типы эластификаторов (сшитые по сравнению с несшитыми) и их концентрации негативно влияют на вспенивание композитов ПВХ с древесной мукой [81]. Эластификация ускоряет скорость потери газа во время процесса микропористого вспенивания, что препятствует росту пор с ядрами независимо от типа модификатора. Однако скорость потери газа в образцах, модифицированных несшитыми модификаторами, существенно выше, чем у аналогов со сшитыми модификаторами, благодаря большому смягчающему эффекту несшитого модификатора. По причине такой ускоренной потери газа для роста ядерных пузырьков используют лишь небольшую порцию сорбированного газа. Таким образом, во вспененных композитах жесткого ПВХ с древесной мукой, содержащих несшитый эластификатор, структура с полностью выросшими порами не достигается. Это приводит к низкому объемному поросодержанию (или эквивалентно высокой плотности) в образцах из вспененных материалов по сравнению с немодифицированными образцами (рис. 7.8).

Несмотря на преимущества двухстадийной микропористой технологии, ее реализация в промышленном производстве композитных пен нежелательна, так как она экономически невыгодна. Процесс микропористого группового вспенивания требует много времени из-за множества стадий производства вспененных образцов, то есть производство твердых образцов, насыщение твердых образцов газом

Таблица 7.18. Морфология пор микропористых вспененных чистого ПВХ и композитов ПВХ с древесной мукой [77–79]

Образцы	Плотность пор, поры/см ³	Понижение плотности ¹ или объемное поросодержание, %	Средний размер пор, мкм
<i>Чистый ПВХ</i>			
с 18,5 phr DO P ²	–	85	–
с 20 phr DO P ²	–	58	–
с 20 phr DO P ³	1010–1012	90	0,1–15
<i>Композиты</i>			
с 18,5 phr DO P ²	–	18	–
с 20 phr DO P ²	–	47	–
с 20 phr DO P ³	109	56	2–20

¹ Плотность чистого ПВХ была 1,35 г/см³, в то время как плотности компонентов варьировались от 1,35–1,45 г/см³. В композитах использовались ПВХ (K = 66) и 30 phr древесной муки.

² Образцы вспенивались при 90 °С в течение 5 с.

³ Образцы вспенивались при 110 °С в течение 10 с.

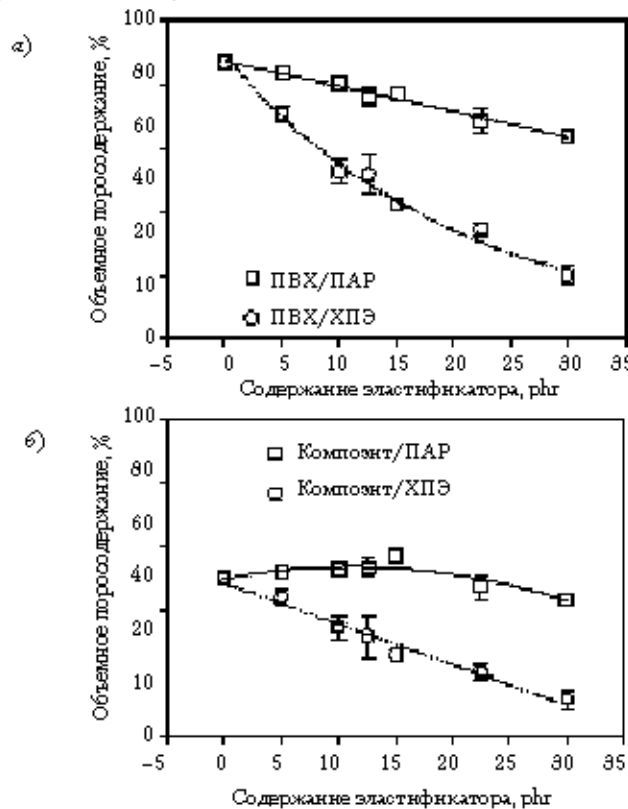


Рис. 7.8. Влияние типов эластификатора и их содержания на объемное поросодержание или понижение плотности (а) ненаполненного жесткого ПВХ и (б) композитов жесткого ПВХ с древесной мукой (ПВХ K = 57, 30 phr древесной муки) [81]

включая собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишая ее свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данную статью, если вы не можете быть воспроизведены в какой-либо форме без указания на источник информации. © Издательство «ЦОП «Профессия»

(сорбционные эксперименты), ядрообразование в порах и рост пор [85–89]. Хотя ядрообразование в порах и рост пор протекают за короткое время, насыщение полимера газом может занимать несколько часов или дней [77]. Анализ недостатков группового микропористого процесса вспенивания перенаправил внимание на производство пенных композитов ПВХ с древесными волокнами в ходе непрерывного экструзионного процесса.

7.2.3.3.2. Экструзионное вспенивание композитов ПВХ с натуральными волокнами с ХВА

Были проведены интенсивные исследования вспенивания композитов ПВХ с древесными волокнами в процессе непрерывной экструзии с использованием химических вспенивающих агентов [82–84].

Недавно был запатентован компонент вспененного композита, состоящий из винилового полимера и древесных волокон. В соответствии с патентом композит ПВХ, содержащий 50% древесного волокна, может быть вспенен с использованием физических или химических вспенивающих агентов [82]. Другие исследователи изучали влияние типов ХВА (эндотермические по сравнению с экзотермическими) и их концентраций, а также влияние технологических добавок на плотность и размер пор экструзионно вспененных композитов жесткого ПВХ с древесной мукой [83]. Независимо от типа ХВА снижение плотности вспененных композитов не зависит от содержания ХВА. Однако на размер пор влияет тип ХВА, и не влияет содержание ХВА (табл. 7.19). Экзотермические вспенивающие агенты образуют вспененные образцы с меньшим средним размером пор по сравнению с эндотермическими аналогами по причине более низкой растворимости и более высокой диффузионности N_2 в матрице ПВХ по сравнению с CO_2 — основным продуктом распада эндотермического вспенивающего агента. Понижение плотности может быть еще больше за счет добавления в состав пен композитов жесткого ПВХ с древесной мукой акриловых технологических добавок [83].

Также сообщалось о потенциальной возможности использования в качестве пенообразующего вещества воды [90]. Влага присутствует в древесине в трех различных формах:

- в виде свободной воды, присутствующей в порах;
- в виде связанной воды внутри стенок пор;
- воды, являющейся частью молекулярной структуры древесины в форме водородных и гидроксильных групп [35, 91, 92].

Во время переработки вода, присутствующая в древесных волокнах, может быть легко переведена в газообразное состояние при температурах, превышающих $100\text{ }^\circ\text{C}$ [90]. Связанная вода, которая требует меньшего количества энергии для удаления из стенок древесных пор, быстро превращается в газ и уходит через отверстия экструдера во время переработки. Однако оставшаяся вода, входящая в состав материала (примерно 3%, судя по сухому остатку древесины), может использоваться в качестве вспенивающего агента. Композиты полистирола (ПС) с древесными волокнами и высокоударопрочного полистирола (ВУПС) с древесными волокнами были успешно вспенены с использованием такого подхода [90]. Тем не менее необходима

Таблица 7.19. Влияние типов и содержания ХВА на плотность и средний размер пор чистого жесткого ПВХ и пен композитов жесткого ПВХ с 30 phr древесной муки [83]

Образец ¹	Плотность ² (ρ) и средний размер пор (ϕ)									
	0,25 phr		0,5 phr		1 phr		1,5 phr		2 phr	
	ρ , г/см ³	ϕ , мкм	ρ , г/см ³	ϕ , мкм	ρ , г/см ³	ϕ , мкм	ρ , г/см ³	ϕ , мкм	ρ , г/см ³	ϕ , мкм
<i>Без акриловых агентов</i>										
ПВХ/AZRV	0,64	49	0,60	74	0,86	49	0,86	–	0,84	35
ПВХ/BS	0,70	230	0,61	250	0,63	200	0,79	–	0,79	140
Композит/AZRV	–	–	0,93	44	0,88	42	0,89	–	0,96	41
Композит/BS	–	–	0,91	65	0,91	65	0,88	–	0,88	64
<i>С добавкой 6 phr акриловых агентов³</i>										
ПВХ/AZRV			0,46	75						
ПВХ/BS			0,53	320						
Композит/AZRV			0,58	44						
Композит/BS			0,58	65						

¹ AZRV – модифицированный азодикарбоамид, является экзотермическим ХВА, в то время как BS – гидрокарбонат натрия, есть эндотермический ХВА.

² Плотности вспененных образцов: ПВХ = $1,35 \pm 0,02$ г/см³ и композитов = $1,29 \pm 0,02$ г/см³.

³ Акриловые технологические добавки (6 phr *Powaloid K-400*)

более высокая температура переработки в цилиндре экструдера (205 °С) из-за потребности в более высокой энергии для удаления воды из состава, которая связана со стенками пор внутри волокна [91, 92]. Более того, для увеличения расширения объема вспененных образцов было необходимо добавление химического вспенивающего агента.

Влага, содержащаяся в древесной муке, также использовалась при производстве пен композитов жесткого ПВХ с древесной мукой [83]. Вспенивание было достигнуто при более низких температурах переработки (например, 175 °С). Предположительно это связано с тем, что связанная вода, для удаления которой из стенок древесных пор необходимо меньшее количество энергии, выступила в качестве вспенивающего агента. Однако синергического эффекта между содержанием ХВА и влаги в древесной муке не наблюдалось, так как такая низкая плотность пены, как 0,4 г/см³, в композитах была получена без использования ХВА [84]. Количество газа, образующегося из остаточной влаги, содержащейся в древесной муке, очень важно с точки зрения зарождения и роста пузырьков по время процесса вспенивания. Тем не менее успешное вспенивание композитов жесткого ПВХ с древесной мукой с помощью влаги, содержащейся в древесной муке, сильно зависит от присутствия акрилового вспенивающего модификатора в составе, который улавливает выделяющийся газ и препятствует объединению пузырьков в ходе процесса вспенивания [93–95].

Определение свойств пен композитов ПВХ с древесной мукой также было проведено несколькими исследователями [24, 96, 97]. Обычно композиты ПВХ с древесной мукой, вспененные как эндотермическими, так и экзотермическими хими-

ческими вспенивающими агентами, проявляют близкие механические свойства. Прочность на разрыв и модуль упругости обычно ухудшаются при вспенивании, в то время как на удлинение при разрыве и ударную вязкость по Изоду образцов вспенивание не влияет [96]. Было проведено сравнение процесса вспенивания группового микропористого и экструзионного вспенивания, которое показало, что вспененные материалы с очень маленькими размерами пор (микропористый процесс) проявляют лучшую ударную вязкость, чем вспененные материалы с большим размером пор (экструзионный процесс с ХВА) [96]. Были также оценены возможности потенциального использования чистого ПВХ и композитов ПВХ с древесной мукой в качестве заместителей твердой древесины [24, 97]. Прочность на изгиб и модуль вспененных виниловых продуктов оказались ниже, чем у твердой древесины, но их значения удовлетворяют многим направлениям использования вместо древесины [24, 97].

7.2.3.4. Износостойкость композитов ПВХ с натуральными волокнами

Использование натуральных волокон для наполненных термопластичных композитов в последние годы быстро растет. Как было отмечено выше, такие композиты используются в качестве строительных материалов, включая настилы и помосты, материалы для ландшафтной архитектуры, ограды, указательные столбы, спортивное оборудование, оконные рамы и т. д. При таких видах использования продукты могут находиться в контакте с землей и/или в оборудовании над землей, где часто присутствует риск порчи материала. Когда композиты полимерного материала с древесными волокнами находятся в контакте с землей, биологические агенты, такие как плесень и подпочвенные термиты, являются основной причиной разрушения [98–101]. С другой стороны, воздействие солнечных лучей и влаги может вызвать разрушение при использовании вне помещений [23, 99, 102–104]. Также могут влиять и другие факторы, такие как замерзание и таяние. Эти климатические явления могут вызывать значительный ущерб от разрушения материалов каждый год, а также большие затраты на замену вышедших из строя изделий. Следовательно, при разработке нового материала очень важно определить, насколько износостойким он окажется к воздействию климатических условий.

7.2.3.4.1. Устойчивость к биологическим агентам

В течение последних лет многие исследования были сфокусированы на износостойкости композитов с древесными волокнами. В течение различных лабораторных и полевых испытаний были исследованы грибковые и/или термитные разрушения композитов ПВХ с натуральным волокном [99, 105]. Например, колонизация и обесцвечивание композитов жесткого ПВХ с древесной мукой, подверженных воздействию грибка в течение 4 недель, оценивалась по двум направлениям: (1) образцы древесины (южная сосна и твердый клен) и (2) образцы, содержащие 50, 75 и 100 phg древесины [105]. Несмотря на то что все типы образцов оказались колонизированы и обесцвечены грибом, заметного влияния содержания древесины на их значения отмечено не было. Нижние поверхности композитов, которые находились в постоянном контакте с влагой, проявили наиболее значительную чувствительность к грибковому обесцвечиванию (табл. 7.20).

Таблица 7.20. Степени обесцвечивания твердой древесины (контрольный образец) и композитов жесткого ПВХ с древесной мукой после 4 недель инкубации с грибами¹ [105]

Поверхность образцов	Древесные образцы	Твердая древесина		Композиты ПВХ с древесной мукой ²	
		сосна	клен	сосна	клен
Обесцвечивание верхней части ³		4	5	1	4
Обесцвечивание нижней части ³		4	5	3	5

¹ Использовалась смесь из 4 типов грибов (*Aspergillus niger*, *Penicillium pinophilum*, *Cladobotrya virens* и *Agrobolus basidiaceus pulchellus*), а также *Chaetomium globosum*.

² Композит состоял из ПВХ ($K = 57$) и 50 phg древесной муки.

³ Степень обесцвечивания определялась по 5-балльной шкале, в которой 0 означает отсутствие видимых грибковых гифов, а 5 – указывает на 75–100% грибковых гифов.

В случае кленовых образцов древесины нижние части их поверхностей испытывали более значительную колонизацию и обесцвечивание, чем сосновые. Полученные результаты указывают на то, что при производстве древесная мука должна быть полностью инкапсулирована в полимерную матрицу. Без полного инкапсулирования древесная мука может стать источником сорбирования влаги и последующей грибковой колонизации и обесцвечивания.

7.2.3.4.2. Устойчивость к ультрафиолетовому свету

Еще одной значительной проблемой наружного применения композитов ПВХ с древесными волокнами является высокая чувствительность и матрицы ПВХ [106, 107], и древесных волокон [108] к фотодеструкции при длительном воздействии солнечного ультрафиолета (УФ), дождя, снега, грязи и т. д. Фотодеструкция приводит к серьезным нарушениям механических свойств и изменению цвета материала в процессе эксплуатации. Изменение цвета является только поверхностным явлением; однако оно недопустимо с эстетической точки зрения. С другой стороны, разрушение, вызванное ухудшением механических свойств, может оказаться опасным при использовании в строительных целях [106, 107].

Механизмы фотохимического разрушения продуктов ПВХ подробно исследовались в течение последних десятилетий и описаны в главе 14. Общепринято, что фотодеструкция ПВХ сначала протекает по радикальному механизму. Если образец ПВХ подвергается действию солнечного света или искусственному УФ-излучению, обесцвечивание протекает очень быстро благодаря образованию алкеновых и полиеновых связей. Одновременно с расщеплением и сшивкой полимерных цепей выделяется хлористый водород (дегидрохлорирование), что негативно влияет на механические свойства [107]. Разрушение существенно ускоряется за счет присутствия хромофорных материалов (примесей), таких как карбонил, углерод-углеродные двойные связи, гидропероксидные группы внутри полимерной цепи или в ее боковых цепях. Данные хромофорные группы загрязняют промышленный ПВХ и способны инициировать реакцию дегидрохлорирования, так как они эффективно поглощают падающий свет [106, 109]. Аналогично древесина, эксплуатируемая снаружи, подвергается фотохимическому разрушению [23]. Исследования пока-

зали, что атмосферное воздействие на древесину является процессом, который, в первую очередь, воздействует на поверхность древесины, включая фоторазрушение лигнина до водорастворимых продуктов реакции (потеря лигнина). Это приводит к генерации хромофорных функциональных групп, таких как карбонилы, карбоновые кислоты, хиноны, гидропероксирадикалы и т. д. [108].

Несмотря на то что оба эстетических параметра и механические свойства во время эксплуатации являются необходимыми требованиями для любого строительного материала для внешнего использования, лишь в нескольких работах представлены исследования по устойчивости образцов композитов ПВХ с древесными волокнами к действию УФ-излучения. Имеющиеся данные показывают, что древесная мука является эффективным хромофорным материалом, так как в ней присутствуют карбонильные функциональные группы, которые поглощают УФ-свет [102, 103].

Образцы композитов проявляют большую степень обесцвечивания (более высокие значения ΔE^*), чем образцы чистого ПВХ, независимо от содержания древесной муки (табл. 7.21). Фотодеградация превращает поверхность образцов чистого ПВХ в материалы, окрашенные с меньшей интенсивностью из-за разрушения полимерных цепей. Образцы композитов проявляют более значительное обесцвечивание по сравнению с ненаполненным ПВХ, который сохраняет все свои исходные свойства после 2600 часов воздействия УФ-излучения [103].

Таблица 7.21. Дифференциальные цветовые параметры и механические свойства ненаполненного жесткого ПВХ и композитов жесткого ПВХ с древесной мукой, измеренные до и после усиленного УФ-воздействия и признака сгущения (2600 ч) [103]

Образцы (содержание древесной муки)	Параметры цвета				Способность к растяжению (средние значения) ¹					
	ΔE^*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	Удлинение при разрыве, %		Предел прочности, МПа		Модуль, ГПа	
					ξ_0	ξ_{∞}	t_0	t_{∞}	t_0	t_{2600}
0 phr (чистый ПВХ)	7,5	-7,3	0,6	-1,3	4,6	1,6	46	37	2,9	2,7
15 phr (композит)	32	-26	-7,8	-17	1,3	1,5	30	33	2,9	2,8
30 phr (композит)	28	-22	-7,7	-15	1,3	1,4	31	30	3,2	2,9
45 phr (композит)	26	-21	-5,6	-13	1,1	1,2	32	28	3,5	3,0

¹ Образцы облучали циклически при помощи флуоресцентных ламп с длиной волны 310 нм (8 phr при 60 °С). Необлучавшиеся (ξ_0) и облученные (ξ_{∞}) образцы.

Композиты ПВХ с древесными волокнами могут быть получены таким образом, что обеспечат удовлетворительную эксплуатацию при использовании вне помещений. При формировании состава может быть предпринята попытка защитить ПВХ матрицу от светового разрушения за счет использования соответствующих фотостабилизаторов (например, УФ-абсорберов, гасителей, фотоактивных пигментов и т. д.) во время переработки. Например, рутиловый диоксид титана оказался очень эффективным при обеспечении стабилизации композитов жесткого ПВХ с древесным волокном, подверженных воздействию УФ-излучения (например, ΔE непигментированных образцов равно 16,6 по сравнению с ΔE образца, пигментированного TiO_2 — 4,4) [102].

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

-полном объеме информации о продукции, ее свойствах, условиях применения, безопасности использования, а также о методах ее хранения, транспортировки и утилизации.

7.2.3.4.3. Устойчивость при замораживании и таянии

Несмотря на то что износостойкость термопластичных композитов, наполненных натуральным волокном, являлась основной темой исследований в последние годы, до сих пор не проведено достаточно подробного изучения устойчивости этих композитов при действии замораживания и таяния, которые преобладают в регионах с холодным климатом. В связи с эксплуатацией изделий в местах, где они будут подвержены воздействию холодных климатических условий, необходимо установить максимум износостойкости при замораживании и таянии для этих композитов, что поможет в определении их потенциального срока эксплуатации. Недавнее исследование [110] показало, что и жесткость, и прочность композитов жесткого ПВХ с древесной мукой значительно зависят от цикла замораживания–таяния независимо от типа древесины и уровня содержания (табл. 7.22).

Ухудшение механических свойств древесного каркаса после замораживания и таяния вероятнее всего связано с влиянием влаги, которая может негативно влиять на межфазную адгезию между древесиной и матрицей пластика. В ПВХ также могут быть напряжения и концентрация напряжений благодаря замораживающему набуханию композита. Общая стабильность размеров была достаточной. Только после пяти циклов замораживания–таяния ширина и толщина изменились менее чем на 3% независимо от типа древесины.

Таблица 7.22. Изменение свойств при изгибе и стабильность размеров композитов жесткого ПВХ с древесной мукой после 5 циклов замораживания–таяния¹ [110]

Процентное изменение свойств	Содержание древесной кленовой муки в композите			Содержание древесной сосновой муки в композите		
	50 phr	75 phr	100 phr	50 phr	75 phr	100 phr
Потеря предела прочности при изгибе ² , %	42 ^{NS}	5,9 ^{NS}	15 ^S	2,2 ^{NS}	8,5 ^{NS}	13 ^S
Потеря модуля упругости ² , %	17 ^S	22 ^S	34 ^S	10 ^S	18 ^S	30 ^S
Увеличение толщины, %	0,73	1,3	2,2	0,55	0,97	1,7
Изменение ширины, %	0,19	0,32	1,3	0,17	0,44	0,85

¹ Циклические воздействия замораживания и таяния проводились в соответствии с ASTM D6662–01. Один цикл состоял из достижения равновесного содержания влаги в воде, замороженной при –27 °С в течение 24 ч и таянии до комнатной температуры в течение 24 ч.

² Предел прочности при изгибе (прочность) и модуль упругости (жесткость). NS означает, что изменение статистически незначительно по сравнению с неестественными образцами, в то время как S означает, что изменение статистически отличается при $p < 0,0001$.

Литература

1. Berry, L. G. and Mason B., *Mineralogy – Concepts, Descriptions, Determinations* (1959) W. H. Freeman and Company, San Francisco, CA.
2. Wickson, E. J., *Handbook of PVC Formulating* (1993) John Wiley, New York.
3. Rothern, R., *Particulate Filled Polymer Composites* (1995) Longman Group Limited.
4. Zazyczny, J. M., *Interactive Minerals for the 21st Century, Adhesion & Coupling Agent Technology* (1997) Boston, MA.

5. Harper, C. A., *Handbook of Plastics and Elastomers* (1975) McGraw-Hill, NY.
6. Katz, H. S., and Milewski, J. V., *Fillers and Reinforcements for Plastics* (1978) Van Nostrand Reinhold.
7. Sax, N. I., *Dangerous Properties of Industrial Minerals*, 4th ed. (1975) Van Nostrand Reinhold Co., NY.
8. Ferrigno, T. H. *The Couplant Index* (1999) Intertech Corp., Portland, ME.
9. Monte, S. J., *Ken-React Reference Manual* (1987) Kenrich Petrochemicals, Inc.
10. Phueddemann, E. P. *Silane Coupling Agents* (1982) Plenum Press, NY.
11. Ruiz, F. A., *Utilizing Mineral Reinforcement in the Manufacture of LLDPE and HMW-HDPE Bags and Can Liners* (1997) Blown Film Technical Conference, Society of Manufacturing Engineers.
12. Titow, W. V., *PVC Plastics: Properties, Processing, and Applications* (1990) Elsevier Applied Science Publishers, New York.
13. Titow, W. V., Lanham, B. J., *Reinforced Thermoplastics* (1975) Applied Science Publishers, London.
14. Titow, W. V., *PVC Technology*, 4th ed. (1984) Elsevier Applied Science Publishers, New York.
15. Gomez, I. L., *Engineering with Rigid PVC: Processability and Applications* (1984) Marcel Dekker Inc., New York.
16. Lutz Jr., J. T., Dunkelberger, D. L., *Impact Modifiers for PVC: the History and Practice* (1992) Wiley, New York.
17. Defosse, M., *Modern Plast.* (2003) January, p. 25–30.
18. Eckert, C., Paper presented at the *Progress in Wood Fiber-Plastic Composites Conference*, Toronto, ON, May (2000).
19. Chtourou, H., Riedl, B., Ait-Kadi, A., *J. Reinf. Plast. Compos.* (1992) 11, p. 372–394.
20. Czarniecki, L. C., White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.* (1980) 25, p. 1217–1244.
21. Woodhams, R. T., Thomas, G., Rodgers, D. K., *Polym. Eng. Sci.* (1984) 24, p. 1166–1177.
22. Balatinecz, J. J., Woodhams, R. T., *J. Forestry* (1993) 91, p. 22–26.
23. Stark, N. M., *Photodegradation and Photostabilization of Weathered Wood Flour Filled Polyethylene Composites* (2003), Ph.D. Thesis, Michigan Technological University, Houghton, Michigan.
24. Patterson, J. R., *J. Vinyl Addit. Technol.* (2001) 7, p. 138–141.
25. demons, C., *Forest Prod. J.* (2002) 52, p. 10–18.
26. Patterson, J. R., Paper presented at the *Vinyltec 2000 Meeting* sponsored by the Vinyl Division of the Society of Plastics Engineers, Philadelphia, PA, October (2000).
27. Donnell, R., *Timber Processing* (2000) November, p. 28–30.
28. Mapleston, P., *Modern Plast.* (2002) June, p. 49–52.
29. Wisnitsky, V. *Plastics Eng.* (2000) 56, p. 26–31.
30. Schut, J. H., *Plastics Technol.* (1999) 45, p. 46–52.
31. Leaversuch, R. D., *Modern Plast.* (2000) August, p. 76–79.
32. Fenzel, D., Wegener, G., *Wood* (1989), Walter de Gruyter, New York.
33. Anonymous, *Wood Handbook-Wood as an Engineering Material* (1999), United States Department of Agriculture, Forest Products Laboratory, FPL-GTR-113, Madison, WI.
34. Panshin, A. J., deZeeuw, C., *Textbook of Wood Technology*, 6th ed. (1980) McGraw Hill Book Company, New York.
35. Marra, A. A. *Technology of Wood Bonding: Principles in Practice* (1992) Van Nostrand Reinhold, New York.
36. D. Gardner and D. Stokke, *J. Vinyl Addit. Technol.* (2009) 9, p. 96–104.
37. Haygreen, J. G., Bowyer, J. L., *Forest Products and Wood Science*, 3rd ed. (1996) Iowa State University Press, Ames, Iowa.
38. Kazayawoko, M., *Surface Characterization and Mechanisms of Adhesion in Wood Fibre-Polypropylene Composites* (1996), Ph.D. Thesis, University of Toronto, Toronto, Ontario, Canada.
39. Takase, S., Shiraiishi, N., *J. Appl. Polym. Sci.* (1989) 37, p. 645–659.
40. Maldas, D., Kokta, B. V., Daneault, C., *J. Vinyl Technol.* (1989) 11, p. 90–99.
41. Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., Beland, P., *Polym. Plast. Technol. Eng.* (1990) 29, p. 87–118.
42. Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., Beland, P., *Polym. Compos.* (1990) 11, p. 84–89.
43. Raj, R. G., Kokta, B. V., *Studies on Mechanical Properties of PVC/Wood-Fiber Composites*, Paper presented at Cellulose 1988 Meeting, Kyoto, Japan, December (1988).

44. Kokta, B. V., Maldas, D., Daneault, C., Beland, P., J. Vinyl Technol. (1990) 12, p. 146–153.
45. Glasser, W. G., Taib, R., Jain, R. K., Kander, R., J. Appl. Polym. Sci. (1999) 73, p. 1329–1340.
46. Maldas, D., Kokta, B. V., J. Reinf. Plast. Compos. (1992) 11, p. 1093–1102.
47. Maldas, D., Kokta, B. V., J. Testing/Eval. (1993) 21, p. 68–72.
48. Matuana, L. M., Park, C. B., Balatinez, J. J., J. Vinyl Addit. Technol. (1997) 3, p. 265–273.
49. Shah, B., Matuana, L. M., SPE ANTEC Tech. Papers (2004), p. 3936–3941.
50. Wilson, A. S., Plasticizers: Principles and Practice (1995) The Institute of Materials-The University Press, Cambridge (UK).
51. Matuana, L. M., Woodhams, R. T., Balatinez, J. J., Park, C. B., Polym. Compos. (1998) 19, p. 446–455.
52. Menselogle, P., Matuana, L. M., King, J. A., J. Vinyl Addit. Technol. (2000) 6, p. 153–157.
53. Siegmann, A., Hiltner, A., Polym. Eng. Sci. (1984) 24, p. 869–876.
54. Siegmann, A., English, L. K., Baer, E., Hiltner, A., Polym. Eng. Sci. (1984) 24, 877–885.
55. Hiltner, A., Siegmann, A., Baer, A., SPE ANTEC Tech. Papers (1984), p. 555–557.
56. Fleischer, D., Fisher, E., Brandrup, J., J. Macromol. Sci.-Phys. (1977) B14, p. 17–27.
57. Deanin, R. D., Shah, M. R., Org. Coat. Plast. Chem. (1981) 44, p. 102–107.
58. Menges, G., Berndtzen, N., Opfermann, J., Plast. Rubber Process. (1979) 4, p. 156–163.
59. Berard, M. T., Williams, S.M., SPE ANTEC Tech. Papers (1995) p. 4125–131.
60. Guffey, V. O., Sabbagh, A. B., SPE ANTEC Tech. Papers (2002) p. 3315–3319.
61. Bacaloglu, R., Kleinlauth, P., Frenkel, P., Reed, P., SPE ANTEC Tech. Papers (2004), p. 3931–3935.
62. Kazayawoko, M., Balatinez, J. J., Woodhams, R. T., Law, S., Intern. J. Polymeric Mater. (1997) 37, p. 237–261.
63. Clemons, C. M., Giacomini, A. J., Koutsky, J. A., Polym. Eng. Sci. (1997) 37, p. 1012–1018.
64. Matuana, L. M., Balatinez, J. J., Park, C. B., Polym. Eng. Sci. (1998) 38, p. 765–773.
65. Kazayawoko, M., Balatinez, J. J., Matuana, L. M., J. Mater. Sci. (1999) 34, p. 6189–6199.
66. Felix, J., Enhancing Interactions Between Cellulose Fibers and Synthetic Polymers (1993), Ph.D. Thesis, Chalmers University of Technology, Goteborg, Sweden.
67. Coupas, A. C., Gauthier, H., Gauthier, R., Polym. Compos. (1998) 19, p. 280–286.
68. Fowkes, F. M., Rubber Chem. Technol. (1984) 57, p. 328–343.
69. Fowkes, F. M., Mostafa, M. A., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. (1978) 17, p. 3–7.
70. Schreiber, H. P., In The Interfacial Interactions in Polymeric Composites. Akoyali, G. (Ed.) (1993) Kluwer Academic Publishers, Netherlands, pp. 21–59.
71. Riedl, B., Matuana, L. M., In Encyclopedia of Surface and Colloid Science. Hubbard, A. (Ed.) (2002) Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 2842–2855.
72. Matuana, L. M., Balatinez, J. J., Park, C. B., Woodhams, R. T., Wood Fiber Sci. (1999) 31, p. 116–127.
73. Garnier, G., Glasser, W. G., Polym. Eng. Sci. (1996) 36, p. 885–894.
74. Matuana, L. M., Balatinez, J. J., Park, C. B., Sodhi, R. N. S., WoodSci. Technol. (1999) 33, p. 259–270.
75. Goettler, L. A., Polym. Compos. (1983) 4, p. 249–255.
76. Crosby, D., J. Light Construct. (1999) September, p. 77.
77. Matuana, L. M., Park, C. B., Balatinez, J. J., J. Cellular Plast. (1996) 32, p. 449–467.
78. Matuana, L. M., Park, C. B., Balatinez, J. J., Polym. Eng. Sci. (1997) 37, p. 1137–1147.
79. Matuana, L. M., Park, C. B., Balatinez, J. J., Polym. Eng. Sci. (1998) 38, p. 1862–1872.
80. Matuana, L. M., Park, C. B., Balatinez, J. J., Cellular Polym. (1998) 17, p. 1–16.
81. Matuana, L. M., Menselogle, F. J., Vinyl Addit. Technol. (2001) 7, p. 67–75.
82. Finley, M. D., U.S. Patent 6 054 207 (2000).
83. Menselogle, E., Matuana, L. M., J. Vinyl Addit. Technol. (2001) 7, p. 142–148.
84. Matuana, L. M., Menselogle, R., J. Vinyl Addit. Technol. (2002) 8, p. 264–270.
85. Waldman, F. A., S. M. Thesis, Department of Mechanical Engineering, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA (1982).
86. Collias, D. I., Baird, D. G., Borggreve, R. J. M., Polymer (1994) 25, p. 3978–3983.
87. Seeler, K. A., Kumar, V., SPE ANTEC Tech. Papers (1992) p. 1496–1502.
88. Shimbo, M., Baldwin, D. P., Suh, N. P., In the Proceedings of Polymeric Materials: Science and Engineering (1992), American Chemical Society Conference, p. 512–513.

89. Martini, J., Waldman, F. A., Suh, N. P., U.S. Patent 4 473 665 (1984).
90. Rizvi, G., Matuana, L. M., Park, C. B., *Polym. Eng. Sci.* (2000) 40, p. 2124–2132.
91. U.S.D.A. Forest Service, *Dry Kiln Operator's Manual*, Simpson, W. T. (Ed.) (1991), *Agriculture Handbook no. 188*, Washington DC: U.S. Government Printing Office.
92. Murphey, W. K., Jorgensen, R. N., *Wood as an Industrial Arts Material* (1974) Pergamon Press Inc., New York.
93. Mengsoglu, F., Matuana, L. M., *SPE ANTEC Tech. Papers* (2001), p. 3003–3008.
94. Szamborski, G., Pfennig, J. L., *J. Vinyl Tech.* (1992) 14, p. 105–109.
95. Patterson, J. R., *Rigid Vinyl Foam Extrusion*, Paper presented at the Society of Manufacturing Engineers, Paper MF98–161, Dearborn, MI, March (1998).
96. Mengsoglu, F., Matuana, L. M., *J. Vinyl Addit. Technol.* (2003) 9, p. 26–31.
97. Patterson, J. R., Souder, J. L., *J. Vinyl Addit. Technol.* (1995) 1, p. 26–29.
98. Morris, P. I., Cooper, P., *Forest Prod. J.* (1998) 48, p. 86–88.
99. Chetanachan, W., Sookkho, D., Sutthitavil, W., Chantasatrasamy, N., Sinsermuksakul, R., Paper presented at the Vinyltec 2000 Meeting sponsored by the Vinyl Division of the Society of Plastics Engineers, Philadelphia, PA, October (2000).
100. Khaykine, M., Kazayawoko, M., Law, S., Balatinez, J. J., *Intern. J. Polymeric Mater.* (2000) 46, p. 255–269.
101. Mankowski, M., Morell, J. J., *Wood Fiber Sci.* (2000) 32, p. 340–345.
102. Matuana, L. M., Kamdem, D. P., Zhang, J., *J. Appl. Polym. Sci.* (2001) 80, p. 1943–1950.
103. Matuana, L. M., Kamdem, D. P., *Polym. Eng. Sci.* (2002) 42, p. 1657–1666.
104. Stark, N. M., Matuana, L. M., *J. Appl. Polym. Sci.* (2003) 90, p. 2609–2617.
105. Dawson-Andoh, B., Matuana, L. M., Harrison, J., *J. Vinyl Addit. Technol.* (2004) 10, p. 179–186.
106. Decker, C., In *Degradation and Stabilisation of PVC*. Owen, E. D. (Ed.) (1984) Elsevier Applied Science Publishers, New York, pp. 81–136.
107. Oswald, T. A., Menges, G., In *Materials Science of Polymers for Engineers*. Hanser Publishers, Munich, 1996, Chapter 9: Failure and Damage of Polymers, pp. 317–382.
108. Rowell, R. M., In *Chemical Modification of Lignocellulosic Materials*. Hon, D. N. S. (Ed.) (1996) Marcel Dekker, Inc., New York, pp. 295–310.
109. Gupta, B. D., Verdu, J., *J. Polym. Eng.* (1988) 8, p. 73–92.
110. Pilarski, J. M., Matuana, L. M., *J. Vinyl Addit. Technol.* (2005) 11, p. 1–8.

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишая ее свободы на срок до 6 лет)

Настоящее издание является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия» и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издательства «Профессия».

8. СМЕСИ И СПЛАВЫ НА ОСНОВЕ ПВХ

Довильд Е. Витенкафер

8.1. Введение

Когда кто-то садится писать главу подобную этой, то первый вопрос, который возникает, это: «Каков же должен быть ее объем»? ПВХ — это многокомпонентный полимер, и во многих случаях стандартные составляющие его рецептуры могут рассматриваться как часть основного предмета рассмотрения данной главы. Например, ударные модификаторы представляют собой высокоэластичные полимеры, несовместимые с жестким ПВХ, и добавляются в него в целях улучшения ударной прочности материала. Подобным образом некоторые смазки также являются полимерами, несовместимыми с ПВХ, но применяемыми в небольших количествах, чтобы не допускать прилипания ПВХ к стенкам производственного оборудования и облегчить проникновение исходных частиц друг к другу в смеси. Также хорошо известны полимерные пластификаторы, являющиеся смесями, совместимыми с ПВХ, которые снижают температуру стеклования ($T_{ст}$) ниже комнатной, чтобы получить упругий эластомерный материал.

Авторы решили не включать все эти классические составляющие в данную главу, поскольку понимали, что они будут подробно рассмотрены в первых главах, и сосредоточили свое внимание на использовании добавок к ПВХ для получения других, уникальных свойств.

Самый главный вопрос, который нужно задать себе при смешении двух полимеров — растворяются ли они друг в друге. Совместимые полимеры встречаются крайне редко. Если смешивать два случайно выбранных полимера, менее 1 % комбинаций будут совместимыми. Органические жидкости значительно более предпочтительны для растворения друг в друге. Ключом к пониманию совместимости является термодинамика, что выражается уравнением

$$\Delta F = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (8.1)$$

где ΔF — свободная энергия смешения, которая должна быть отрицательной для наступления растворимости; ΔS — энтропия смешения, зависящая от количества неупорядоченности в смеси (поскольку при растворении двух ингредиентов неупорядоченность всегда увеличивается, при образовании раствора ΔS всегда положительна); T — абсолютная температура, по определению являющаяся положительной, таким образом, слагаемое $-T \cdot \Delta S$ всегда отрицательно и всегда обеспечивает

растворимость; ΔH – это тепло смешения, которое может быть как положительным (обычный случай), так и отрицательным (если между ингредиентами возникает сильное термодинамическое притяжение).

Как предсказывает статистическая термодинамика, для полимеров с большой молекулярной массой ΔS преимущественно равно нулю. Растворению полимеров в полимерах не способствуют различные энтропийные эффекты вроде низкомолекулярных материалов, что объясняет, почему два полимера настолько редко совместимы. Слагаемое ΔH полностью определяет совместимость двух полимеров. За совместимость ответственны специфические взаимодействия функциональных групп полимеров [1]. В общем, эти взаимодействия могут быть биполярными, водородсвязывающими, ионными и т. д. Полиэтилен не может совмещаться с другими полимерами хотя бы потому, что он не имеет полярности. ПВХ имеет некоторую ограниченную полярность, в то время как три других крупнотоннажных материала – полиэтилен, полипропилен и полистирол – ее не имеют. Точнее, чтобы быть совместимыми с ПВХ, полимеры должны иметь нитрильную или карбонильную группу. Считается, что эти химические группы соединяются с полярным водородом на углероде с присоединенным хлором. Это специфическое притяжение создает отрицательное ΔH и способствует совместимости. Лучший способ убедиться в совместимости – определить, что совместимые полимеры имеют одну температуру стеклования, которая находится где-то между температурами стеклования двух данных полимеров в зависимости от их содержания в смеси.

В случае несовместимости двух полимеров друг с другом важные свойства смеси все равно могут проявляться, если две фазы достаточно хорошо связаны, что не позволяет им разделиться под действием очень малой силы (так называемая «сырная» смесь). Существуют два пути достижения адгезии. Изначально два полимера должны демонстрировать естественное прилипание. Эта ситуация возникает при наличии состояния, близкого к совместимости, примером чего может служить применение сополимеров этиленвинилацетата как полимерных пластификаторов или ударных модификаторов. Карбонильная группа делает довольно большое число винилацетатных структур этого сополимера (более 45%) совместимыми с ПВХ. Соплимеры с высоким содержанием этилена несовместимы, но демонстрируют достаточно сильную адгезию для диспергирования и использования в качестве ударных модификаторов.

Вторым способом получения адгезии в смесях является добавление третьего ингредиента, называемого «компабилизатор» (*compatibilizer*, совместитель). Компабилизатор – это ингредиент, имеющий сродство с обеими несовместимыми фазами. Он уменьшает межфазное натяжение между этими фазами, размеры фаз и способствует адгезии фаз. Классически, компабилизаторы представляют собой блочные или привитые сополимеры, где один из блоков совместим с одной фазой, а другой блок совместим с другой фазой. Важно помнить, что компабилизаторы влияют на адгезию и межфазное натяжение, но они не вызывают совместимости. Для получения максимальной адгезии важно, что каждый из сегментов компабилизатора проникает в свою фазу на так называемую «критическую глубину зацепления».

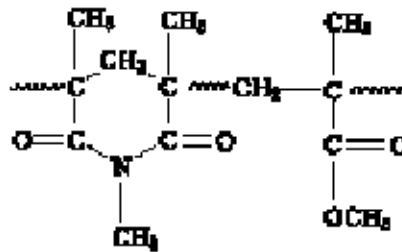
Помня об этих основных принципах, обсудим некоторые специальные смеси ПВХ с акцентом на смесях, имеющих коммерческое значение.

Поскольку температура стеклования совместимой смеси находится между двух температур стеклования ингредиентов смеси, полимеры добавляли в ПВХ для того, чтобы либо повысить, либо понизить ее. Повышение температуры стеклования увеличивает теплостойкость жестких ПВХ. Использование полимера с низкой температурой стеклования дает упругую смесь. Такие смеси понижают или вообще исключают миграцию пластификатора и придают другие важные свойства. Наконец, будут описаны некоторые смеси, использующие компабилизаторы и для того, чтобы добавлять полиолефины к ПВХ.

8.2. Смеси ПВХ с высокой термостойкостью

8.2.1. Сополимеры глутаримида

В конце 1980-х гг. компания *Rohm and Haas* представила сополимеры глутаримида метилметакрилата как агенты для смесей, повышающие термостойкость ПВХ [2]. Эти сополимеры получают реакцией полиметилметакрилата и метиламина в экструзионной машине [3]. Конечный продукт имеет следующую химическую структуру:



Объемные кольца придают этому сополимеру высокую температуру стеклования, и большое количество карбонильных групп делает его совместимым с ПВХ. Эта смесь иллюстрирует основные принципы совместимого смешения. Рекомендуемый сополимер имеет состав имид/ММА = 65/35 частей, молекулярную массу 90 000 и температуру стеклования, равную 140 °С. Он производится в виде порошка с диаметром частиц 170 мкм (что чуть больше, чем у ПВХ), вероятно, чтобы обеспечить смешение порошков исходных материалов. Добавление 20 частей этого сополимера на 100 частей ПВХ линейно повышает теплостойкость смеси при давлении 1,82 МПа приблизительно на 8 °С. Добавление 40 частей дает повышение на 16 °С. Температура стеклования смеси ведет себя также, что является прямым доказательством совместимости. Смесь, содержащая 40 частей сополимера, может быть использована для производства рецептуры для горячей расфасовки при температуре около 100 °С. При начальных испытаниях в погодных условиях сополимер ведет себя очень похоже на полиметилметакрилат, который хорошо известен своей устойчивостью к атмосферным воздействиям. Однако во многих случаях хорошие результаты невозможны без дополнительных затрат. Рецептуры смесей требуют большее количество добавки, увеличивающей ударную прочность (эластификатора). Например, при использовании акрилового эластификатора переход от хрупкого состояния к пластическому для чистого ПВХ (при испытании образца с надрезом по Изоду) проявлялся

при введении от 4 до 6 частей эластификатора на 100 частей ПВХ. Для получения такого же перехода смесь, содержащая 20 частей сополимера глутаримида, требовала добавления от 10 до 13 частей эластификатора. Процессы смешивания и сплавления до сих пор предусматривают компромиссы между свойствами. Технические успехи не всегда гарантируют рынку достаточную рентабельность, что является единственной причиной, почему данная смесь не имела большого коммерческого успеха.

8.2.2. Акрилонитрилбутадиенстирольные (АБС) смеси

АБС-пластик производится из непрерывной фазы стирол/акрилонитрильного (САН) сополимера с полибутадиеновыми частицами, распределенными по всему непрерывному полимеру. Назначение бутадиена — быть эластификатором САН. Обычно полибутадиен растворен в мономере и осаждается в течение полимеризации для придания желаемой законченной структуры эластификатору. Следует помнить, что полимеры, по-видимому, растворимы в мономерах, но нерастворимы в полимерах благодаря энтропийным эффектам, описанным ранее. Акрилонитрил в САН притягивается ПВХ и делает известные композиции этого сополимера совместимыми с ПВХ. Точнее говоря, сополимеры, содержащие от 11,5 до 26% акрилонитрила, совместимы в ПВХ [4]. Таким образом, АБС-пластики, имеющие структуру данного САН, могут быть использованы для улучшения термостойкости ПВХ, и дополнительно полибутадиен работает как эластификатор. К сожалению, температура стеклования САН ненамного превышает ее для ПВХ, и сильные повышения термостойкости невозможны. Более значительный эффект на термостойкость может быть достигнут, если часть стирола в САН заменить на альфа-метилстирол или АМС. ПолиАМС имеет температуру стеклования около 170 °С в противоположность чуть превышающей значение в 100 °С для полистирола. Добавление АМС для получения трехкомпонентного сополимера может повысить температуру стеклования и, таким образом, быть более эффективным в качестве добавки к ПВХ. *Blendex 586*, продукт компании *General Electric*, представляет собой такой трехкомпонентный сополимер без полибутадиена и используется в смеси с ПВХ для коммерческих нужд.

Важно помнить, что полибутадиен окисляется озоном, особенно в присутствии ультрафиолетового излучения, что разрушает его характеристики эластификатора. Это приводит к хрупкой смеси. Для смесей, содержащих полибутадиен, особое внимание уделяется погодной устойчивости.

8.2.3. *Suprel*

Приблизительно в то же время, когда *Rohm and Haas* представила *Glutarimide* сополимер, компания *Vista Chemical Co.* представила материал *Suprel*, который представляет собой смесь на основе ПВХ, обладающую высокой ударопрочностью и высокой тепловой деформацией. Патент [5] показывает, что он является сложной смесью нескольких полимерных ингредиентов и достоин отдельного обсуждения. Этот продукт показывает как много полимеров могут быть смешаны вместе для получения полезного продукта, когда ясна технология. В патенте перечислены следующие ингредиенты:

1. От приблизительно 45 до приблизительно 75 %масс. ПВХ.
2. От приблизительно 12 до приблизительно 50 %масс. АБС-пластика, содержащего по крайней мере 7% акрилонитрила и по крайней мере 60% бутадиена.
3. От приблизительно 5 до приблизительно 30 %масс. сополимера АМС и акрилонитрила с содержанием акрилонитрила от 30 до 35%.
4. От 2 до 4 %масс. сополимера этилена и винилацетата (ЭВА) с содержанием около 45 %масс. винилацетата.

Для понимания технологии получения этой смеси необходимо знать свойства каждого ингредиента. Во-первых, АБС-пластик имеет в своем составе САН в количестве, дающем совместимость с ПВХ. Поскольку акрилонитрила присутствует по крайней мере 7%, а бутадиена 60%, стирола должно быть менее 33%, что располагает САН точно в промежутке совместимости. Основная роль этого ингредиента — недорогой эластификатор, который может слегка повысить теплостойкость ПВХ.

Третьим ингредиентом является добавка, повышающая теплостойкость. Высокая теплостойкость АМС уже обсуждалась на примере *Blendex 586*. Нитрильная функциональная группа делает его совместимым с ПВХ в соответствии с описанным ранее эффектом ассоциации.

Последний компонент, скорее всего, является дополнительным эластификатором. Винилацетат в количестве 45% в ЭВА находится лишь на границе совместимости с ПВХ, что должно обеспечивать ему хорошую адгезию к непрерывной фазе, состоящей в основном из ПВХ. Карбонильная группа в винилацетате как раз и придает ему адгезивные свойства. Это действительно интересная смесь, иллюстрирующая многие принципы смешения и сплавления.

8.2.4. Смеси сополимера стирола и малеинового ангидрида (СМА)

Стирол и малеиновый ангидрид сополимеризуются, образуя чередующиеся сополимеры (СМА), растворимые в ПВХ приблизительно до концентрации 10% СМА [6]. По-видимому, за растворимость отвечают карбонильные функциональные группы малеинового альдегида. Циклическая структура малеинового альдегида придает СМА высокую температуру стеклования. Таким образом, низкие концентрации СМА (ниже 10%) могут применяться для увеличения теплостойкости смеси ПВХ.

8.3. Эластичные смеси ПВХ

Температуры стеклования стандартных пластификаторов для ПВХ очень низки, обычно значительно ниже $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому они очень эффективны при понижении температуры стеклования ПВХ и получении очень мягкого термоэластопласта. Многие полимеры не имеют такой низкой температуры стеклования и не настолько пригодны для получения полностью мономерных мягких композиций ПВХ без пластификатора. Если такая низкая $T_{ст}$ является желаемым результатом, обычно добавляется некоторое количество стандартного мономерного пластификатора.

Однако смешевые полимеры могут давать от средне- до жесткоэластичных смесей ПВХ без этих мономерных пластификаторов. Миграция пластификатора — это основное свойство, которое может быть улучшено или исключено с помощью этих полимерных смесей с низкой T_{gr} . Другие изменяемые свойства, такие как низкая летучесть, хорошее тепловое старение и низкая экстракция бензином, обнаруживаются при добавлении полимерных ингредиентов. Свойство не-миграции пластификатора важно для предотвращения растрескивания под воздействием окружающей среды, когда пластификатор в ПВХ контактирует с другим напряженным полимером, например, жестким ПВХ, АБС-пластиком, полистиролом или поликарбонатом.

8.3.1. Смесии сополимеров бутадииена и акрилонитрила

О совместимости сополимеров бутадииена и акрилонитрила (БАН), также известных как нитрильные каучуки или бутадииенитрильные каучуки (БНК), с ПВХ известно давно — они были первыми полимерными смесями ПВХ, открытыми в 1946 г. Эти сополимеры совместимы с ПВХ при содержании акрилонитрила в пределах от 23 до 45% [7].

Работа Вудса и Фрейзера [8] продемонстрировала последствия попытки полной замены ДОФ (диоктилфталата) в рецептуре на БАН. Они использовали два разных БАН полимера, и им приходилось брать концентрации 80 частей на 100 частей ПВХ в одном случае и 120 частей в другом случае для получения совпадения с низкотемпературной эластичностью в случае 40 частей ДОФ. Таким образом, относительно ДОФ требуется значительно больше БАН. Причина этого была приведена ранее. Очевидно, что без ДОФ невозможны миграции пластификатора или испарения. В табл. 8.1 приведены выборочные данные, полученные Вудсом и Фрейзером [8].

Таблица 8.1. Смесии сополимеров бутадииена и акрилонитрила

Пластификатор							
ДОФ	40	27	18	0	27	18	0
Nusar 1422 нитрильный каучук	0	39	81	120	0	0	0
Nusar порошкообразная БНК	0	0	0	0	26	54	80
Всего частей состава	157	188	211	237	170	184	197
Физические свойства							
Твердость А	98	94	88	89	94	98	95
100% модуль упругости, фунт/кв. дюйм	1750	1850	1150	1150	1525	1400	1300
Прочность на разрыв, фунт/кв. дюйм	2800	2825	2300	1950	2425	2000	1625
Удлинение, %	345	385	360	285	375	355	300
Разрыв при разрезе	450	370	230	190	480	480	380
Точка хрупкости, °С	-27	-29	-35	-36	-33	-32	-38

Пластифицирующие системы, содержащие как классические пластификаторы, так и БАН, были тщательно изучены и представлены на рынке. Эти смеси описывались как составы с улучшенной стойкостью к многократным изгибам, улучшенной стойкостью к отдельным химикатам посредством пониженного выделения пластификатора, улучшенной стойкостью к потере тепла благодаря пониженному уровню мономерного пластификатора, улучшенной стойкостью к отверждению под нагрузкой, отсутствием разбухания экструдата и усадки при вальцевании, а также обладали оптимальными свойствами для нанесения тиснений [9]. Очень интересная и важная разновидность этой концепции была реализована в материалах под марками *Chemigum®* и *Sunigum®*. Они представляют собой БАН, полимеризованный латексом, обычно в пределах совместимости составов сополимеров с ПВХ. Все еще имея структуру частиц латекса, они сшиты и высушены. При добавлении к рецептуре стандартного упругого ПВХ они не растворяются в классическом смысле этого слова благодаря сшивке, но они разбухают и демонстрируют отличную адгезию к ПВХ. Ключевым моментом этой технологии является контроль за размером частиц латекса и степенью сшивки. После составления смеси эти характеристики будут присутствовать в эластичном ПВХ. Компания Teklog Apex использовала эти типы добавок для получения маслостойкой, эластичной смеси на основе ПВХ [10]. Также эти сшитые материалы на основе БАН используются в композициях, обладающих низкой постоянной остаточной деформацией при сжатии и применяемых, в частности, в уплотнительных элементах окон [11]. Неудивительно, что химические сшивки улучшают наведенные (остаточные) свойства, как описано в гл. 1 и на рис. 1.7.

Квак и Накаджима [12] описали процесс смешения при добавлении частиц ПВХ к БАН полимеру. Образцы отбирались в течение всего процесса смешения, который проводился в закрытом смесителе с двумя незацепляющимися лопастями, вращающимися в противоположных направлениях со скоростью 80 об/мин. Смесь состояла на 50% из БАН и поливинилхлоридной смолы. Сначала БАН перемещивался при комнатной температуре, и сдвиг в этом процессе разогревал смесь до 65 °С. Затем добавлялась поливинилхлоридная смола, что становится начальным моментом процесса смешения. Образцы отбирались в различные моменты времени в течение смешения, сдвиговые усилия в процессе которого вызывали нагрев смеси до 165 °С. Образцы разламывались при температуре жидкого азота и напылялись серебром для обследования на сканирующем электронном микроскопе. Процесс растворения очень схож с тем, что происходит при сплавлении частиц ПВХ. Сначала околочлещная мембрана разрывается, и первичные частицы сталкиваются. Затем первичные частицы разъединялись, диспергировались, а потом растворялись в БАН. Этот процесс проиллюстрирован микрофотографиями, приведенными на рис. 8.1–8.3, полученными с помощью сканирующего электронного микроскопа. На рис. 8.1 приведены фотографии образца после 30 с смешения, сделанные при двух увеличениях. При более высоком разрешении хорошо видно зерно смолы, лишенное оболочки. На рис. 8.2 представлен образец, взятый после 70 с смешения, представляющий собой зерно смолы, раздробленное на меньшие частицы. На рис. 8.3 показана смесь после 150 с обработки, в которой точечные первичные частицы ПВХ как единицы потока не превышают по размеру 1 мкм.

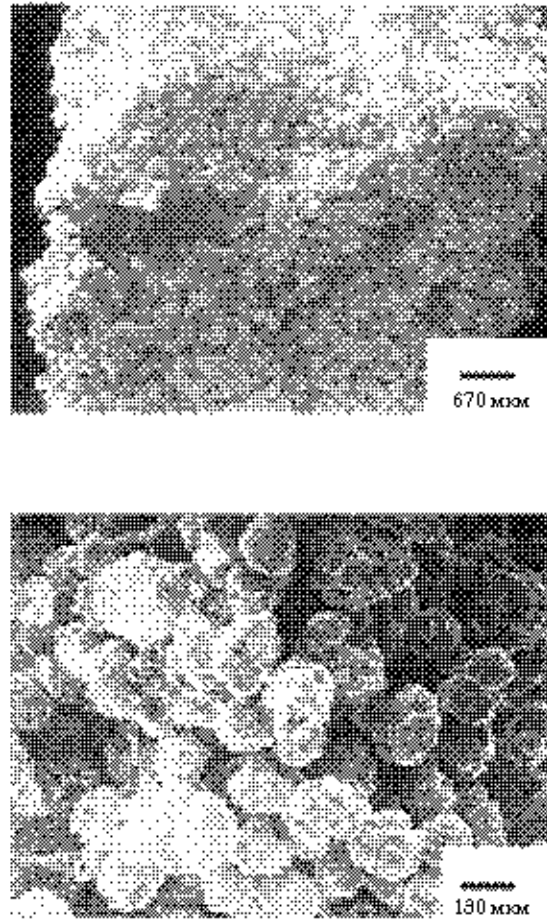


Рис. 8.1. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (две степени увеличения), смеси БНК с ПВХ при времени смешения 30 с

При переработке смесей ПВХ–БАН нужно быть уверенным, что при температурах обработки в них происходят реакции внутренней сшивки [13].

Поскольку бутадиеновые связи в БАН подвержены окислению озоном, и данные материалы не очень устойчивы к атмосферным явлениям, в БАН был использован гидрированный бутадиен в целях получения гидрированных сополимеров бутадиена и акрилонитрила или ГНБР. Эти полимеры значительно более устойчивы к действию озона, но довольно дороги, поскольку при гидрировании используются гетерогенные катализаторы, выделение которых из полимера по окончании реакции недешево [14]. ГНБР также совместим с ПВХ [15] и может быть использован подобно сополимерам БАН. Представляется, что смеси ГНБР с ПВХ также подвержены реакциям сшивки по типу негидрированного варианта [16].

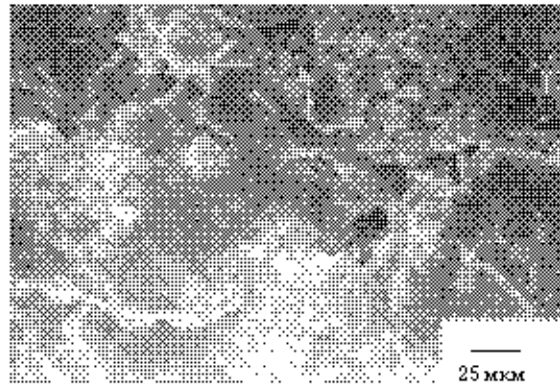
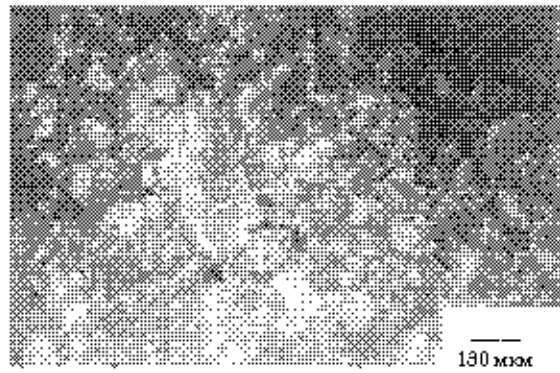


Рис. 8.2. Фотографии, полученные с помощью сканирующего электронного микроскопа (две степени увеличения), смеси БНК с ПВХ при времени смешения 70 с



Рис. 8.3. Фотография, полученная с помощью сканирующего электронного микроскопа, смеси БНК с ПВХ при времени смешения 130 с

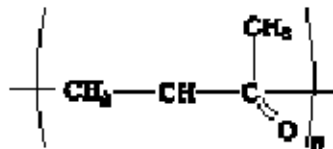
включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), авторско-патентную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

услуг и можно обратиться для размещения в статье БРС № 201162008 по адресу www.knbook.ru. Нарушение авторских прав

Нельзя часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Электронная книга может

8.3.2. Смеси поликетонов

В середине 1990-х гг. были разработаны поликетоны. Они представляют собой чередующиеся сополимеры этилена или пропилена с оксидом углерода. Естественно, стоимость мономеров для этих полимеров делает их весьма востребованными. Структурная формула этих полимеров приведена ниже:



Их температуры стеклования не очень далеки от комнатной температуры, поэтому их можно использовать в качестве добавок к рецептурам эластичного ПВХ, содержащего пластификаторы [17].

8.4. Агенты, улучшающие совместимость (компабилизатор)

Существует немного технологий, применяющих компабилизаторы для ПВХ. Вероятно, это происходит потому, что тепловая стойкость ПВХ не позволит добавлять его к любым полимерам, требующим высокотемпературной обработки. Все же некоторый интерес может представлять совмещение ПВХ с полиэтиленом и пропиленом в связи с их низкой стоимостью и относительно низкой температурой обработки. Наиболее распространенным компабилизатором для смесей ПВХ с олефинами считается хлорированный полиэтилен (ХПЭ). Он не выглядит особенно эффективным компабилизатором, поскольку в действительности не ожидается, что равномерно хлорированный полимер будет проникать в обе фазы на критическую длину зацеплений. Однако это свойство несколько улучшается при использовании более гетерогенного хлорированного полиэтилена. Другой случай, помимо возможности совмещения, включает в себя слабые линии стыка, где два фронта расплава встречаются в процессе формования, вытянутую ориентацию доменов, параллельных плоскости линии стыка, и, таким образом, сохраняют стойкость, в лучшем случае, на уровне стойкости слабейшего из материалов и с небольшой способностью к удлинению.

Другой компабилизатор, только что выпущенный на рынок, представляет собой полимер из серии продуктов *Interex*®, производимой компанией *Crompton*. Это полиметилметакрилат (ПММА), привитый на полиолефин. ПММА известен как полимер, совместимый с ПВХ; таким образом, этот компабилизатор должен иметь способность проникать на критическую длину зацеплений, что, вероятно, будет более эффективно, но и дороже, чем ХПЭ.

Компания *Telenor Apex* [19] использовала ХПЭ как компабилизатор при добавлении сополимера металлоцена и полиэтилена к смеси на основе ПВХ. Заявляемым преимуществом является менее интенсивная миграция пластификатора, как продемонстрировано при тепловом старении вещества в течение 7 дней при температуре 125 °С и определении изменения порога хрупкости, вызванного процессом теплового старения. Типичная рецептура композиции следующая:

Поливинилхлоридная смола	100
Диоктилфталат	80
Барий-цинковый стабилизатор тепла	5,91
Эпоксидированное соевое масло	9,84
Стеариновая кислота	0,39
Стеарат цинка	0,39
Антиоксидант	0,28
Хлорированный полиэтилен	55,96
Сополимер этилена с 1-октенем	28,12

Интересно отметить, что в данной рецептуре количество компабилизатора вдвое больше полиолефина. Это придает новое значение термину «совместитель». Напомним еще раз, что его основная цель — уменьшить миграцию пластификатора.

Недавно Ким и Уайт [20] опубликовали данные о комплексном компабилизаторе для ПВХ и полипропилена. Фактически, это двухкомпонентный компабилизатор, в котором первый компонент представлен блок-сополимером полилауриллактама и поликапролактона. Второй компонент представляет собой привитый сополимер полиамида 12 и полипропилена. Данный привитый полимер получается при реактировании концевых аминогрупп полиамида 12 с полипропиленом, модифицированным малеиновым ангидридом, с использованием широко известной реакции имидирования. Поликапролактон совместим с ПВХ, полилауриллактан — с полиамидом 12, а полипропилен — с полипропиленом. В работе [20] подтверждается, что эта смесь играет роль «совместителя».

8.5. Выводы

Совместимость полимеров контролируется специфическими взаимодействиями между химическими группами. Полимеры, совместимые с ПВХ, содержат либо карбонильную, либо нитрильную группу. Эта концепция была использована для получения совместимых смесей ПВХ с другими подходящими полимерами. В общем, совместимое смешивание проводилось либо в целях увеличения деформационной теплоустойкости продуктов из ПВХ путем добавления полимеров с более высокими, чем у ПВХ, температурами стеклования, либо с целью сделать пластичными композиции на основе ПВХ, в которых присутствуют более устойчивые пластификаторы (то есть не подверженные потере, выделению или миграции пластификатора) путем подмешивания к составу полимеров с низкими температурами стеклования. Концепции в основе совместимости могут быть использованы для идентификации блочных и привитых сополимеров, претендующих на использование в качестве компабилизатора в смесях ПВХ с полимерами, которые с ним несовместимы.

Литература

1. Coleman, M., Graf, J., Painter, P., *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends* (1991) Technomic Publishing, Lancaster, PA.
2. Patterson, J. R., Cinoman, D. S., Dunkelberger, D. R., *Ang. Makromol. Chem.* (1989) 171, p. 175.
3. Kopechik, R. M., U.S. Patent 4 246 874 (1981).
4. Kim, J. H., Barlow, J. W., Paul, D. R., *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.* (1989) 27 (11), p. 2211.
5. Asay, R. E., U.S. Patent 5 250 616 (1993).
6. Bourland, L. G., *Eng. Plast.* (1988) 1 (6), p. 407.
7. Zakrzewski, G. A., *Polymer* (1973) 14 (8), p. 347.
8. Woods, M. E. and Frazer, D. G., *Society of Plastics Engineers Tech Papers* (1974) 32, p. 426.
9. Kliever, B., *Soc. Plastics Eng., Vinyltec* 99 (1999), p. 22.
10. Weng, D., Andries, J. C., Saunders, K. G., U.S. Patent 6 271 301 (2001).
11. Horst, L., Duval, G., and Madelaine, J., *Society of Plastics Engineers, Vinyltec* (2003).
12. Kwak, S. Y., Nakajima, N., *Macromolecules* (1996) 29 (16), p. 5446.
13. Manoj, N. R., De, P. P., *Polymer* (1998) 39 (3), p. 733.
14. Bhattacharjee, S., Bhowmick, A. K., Avasthi, B., *Modification of Properties of Nitrile*. In: *Handbook of Engineering Polymeric Materials*, Chermisinoff, N. P. (Ed.), (1997) Marcel Decker, NY.
15. Sotiropoulou, D. D., Avramidou, O. E., Kalfoglou, N. K., *Polymer* (1993) 34 (11), p. 2297.
16. Manoj, N. R., De, S. K., De, P. P., *Rubb. Chem. Technol.* (1993) 66 (4), p. 550.
17. Aaronson, A. M., Goswami, J. C., Piotrowski, A. M., Sinai-Zingde, G. D., U.S. Patent 5 109 047 (1992).
18. Jarus, D., Summers, J. W., Hiltner, A., Baer, E., *Polymer* (2000) 41, p. 3057.
19. Weng, D., Andries, J. C., Saunders, K. G., U.S. Patent 6 063 846 (2000).
20. Kim, B. J., White, J. L., *J. Appl. Polym. Sci.* (2004) 91, p. 1983.

9. ПРОЦЕССЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ СМЕСЕЙ

Ребе Элленти, Джеймс У. Саммерс

9.1. Введение

Процесс приготовления смесей состоит из нескольких этапов:

- распределительное смешение различных ингредиентов так, что каждая часть композиции имеет состав, эквивалентный любой другой части, и позднее ингредиенты не сегрегируют (не расслаиваются);
- плавление и диспергирование ингредиентов так, что они приобретают наиболее эффективную форму и размер;
- отвод летучих компонентов и воздуха;
- придание формы конечному продукту.

Качество продукта зависит от использования правильных ингредиентов в необходимых количествах, правильно диспергированных (распределенных), и наличия полимерного материала с нужной морфологией. Иными словами, хорошие продукты зависят от хорошего составления.

Иногда смесь приготавливается сразу на этапе формирования конечного продукта. В других случаях стадия составления смеси отделена от стадии формирования по некоторым причинам, например, для более чистого производственного процесса или чтобы гарантировать нахождение ПВХ в правильной морфологии при контрольной температуре. Это гарантирует хорошую дисперсию ингредиентов без избыточного слипания первичных частиц ПВХ в единице потока, а также облегчает переплавку гранул сырья.

В данной главе мы рассмотрим несколько типов оборудования для подготовки смесей, включая смесители для сыпучих материалов, порционный закрытый смеситель (Бенбери (*Banbury*)), вальцы, закрытые смесители непрерывного смешения (непрерывный смеситель Фаррела (*Farrel*)), одношнековые аппараты для интенсивного перемешивания, одношнековые аппараты для интенсивного перемешивания с возвратно-поступательным движением шнека (Басс Кнедер (*Buss Kneader*)), двухшнековые аппараты для интенсивного перемешивания со шнеками, вращающимися в одном и противоположных направлениях.

Хорошее приготовление смеси с последующей правильной переработкой в изделие является критичным для высокой ударной прочности, износостойкости, устойчивости к действию атмосферных явлений, хорошей низкотемпературной хрупкости и многих других факторов.

9.2. Связь между полимеризацией и приготовлением смеси

Как уже упоминалось, ПВХ является одним из редких полимеров, растворимых в своих мономерях; таким образом, он осаждается, и его первичные частицы растут в процессе полимеризации [1]. Во время полимеризации на границе раздела полимер/мономер на структуру влияют с помощью поверхностно-активных веществ (ПАВ) [2]. Эти же ПАВы контролируют втягивание воды в гранулы ПВХ, создаваемое пористостью, а также влияют на степень роста агломератов, образуемых первичными частицами. До того как начали применять такие ПАВы, гранулы ПВХ представляли собой стеклообразные непористые бусины, которые с трудом поддавались плавлению.

Поскольку приготовление смеси из ПВХ настолько сильно связано с его структурой, самое время рассмотреть структуру и номенклатуру, объединенные в табл. 9.1 и на рис. 9.1.

Таблица 9.1. Структура поливинилхлорида*

Характеристика	Размер	Описание
Малые капли	Диаметр 30–150 мкм	Частицы мономера, диспергированные в воде на начальной стадии суспензионной полимеризации
Мембраны	Толщина 0,01–0,02 мкм	Мембрана на раздѣле фаз мономер-вода при суспензионной полимеризации, а также привитый сополимер ПВХ и диспергирующий агент, такой как поливиниловый спирт
Гранулы	Диаметр 100–200 мкм	Свободнотекущие частицы порошка, обычно сформированные агломерированными каплями. При полимеризации в массе это свободнотекущий порошок
Верхний слой	Толщина 0,5–5 мкм	Оболочка гранул, ПВХ, осаждаемый на мембране во время суспензионной полимеризации. Уплотненная поверхность гранулы при полимеризации в массе
Первичные частицы	Диаметр 1 мкм	В обоих типах полимеризации, суспензионной и в массе, частица формируется осаждением из мономера с последующим ростом, состоит из около 10 миллионов молекул. Часто представляет собой единицу течения расплава, образованную при формовании из расплава. При эмульсионной полимеризации она является частицей эмульсии
Агломераты первичных частиц	Диаметр 3–10 мкм	Выращены во время полимеризации сливанием первичных частиц
Домены	Диаметр 0,1 мкм	Образованы в специальных условиях, как, например, высокотемпературное плавление около 205 °С с последующей более низкотемпературной механической обработкой при 140–150 °С. Полимеризация в водной фазе также создает структуру доменного размера в качестве оболочки

Таблица 9.1 (окончание)

Характеристика	Размер	Описание
Микродомены	Интервал 0,01 мкм	Интервал между кристаллитами
Вторичная кристалличность	Интервал 0,01 мкм	Кристалличность, восстановленная после частичного расплавления и ответственная за слипание (застывание)
Пористость	0–0,60 см ³ /г	Свободный поровый объем между первичными частицами

* *Источники: Geil, P. H., J. Macromol. Sci. — Phys. (1977) B14 (1), p. 171. Summers, J. W., SPE Vinyl Div. RETEC (1986) Chicago.*

Синдиотактический ПВХ (в котором атомы хлора поочередно присоединены то с одной, то с другой стороны плоскости, в которой лежат атомы углерода) создает структуру, которая является практически неплавкой [3, 4]. Типичные уровни кристалличности ниже 10%, но небольшие области синдиотактичности, образующие бахромчато-мицеллярные кристаллиты [5], могут сделать невозможным полное плавление ПВХ во время переработки [6, 7].

Таким образом, ПВХ перерабатывается без полного расплавления и поэтому течет «пучками» приблизительно по 10 млн молекул (единицы потока первичных частиц с диаметром 1 мкм). Эти первичные частицы удерживаются вместе в расплаве кристаллитами и связанными молекулами ПВХ. Кристаллиты дают изображение малоуглового рентгеновского рассеяния (МРР) [8] (рис. 9.2), по которому можно определить интервал. Определенный по этим данным интервал между кристаллитами в ПВХ оценивается на уровне 0,01 мкм [5] (рис. 9.3). На рис. 9.4 представлена микродоменная структура ПВХ; на нем видно как эти первичные частицы удерживаются вместе в расплаве. Как показано в гл. 1 (рис. 1.2), первичные частицы взаимодействуют посредством частичного плавления, спутывания, слипания и рекристаллизации. Такая структура и поведение ведут к принципиальным последствиям при приготовлении смесей ПВХ. Нужно понимать и контролировать описанное поведение для того, чтобы выпускать продукты с постоянным качеством.

9.3. Смешение компонентов в форме порошков

9.3.1. Роль высокоскоростного смешения

Смешивание ингредиентов смеси ПВХ в форме порошков подразумевает добавление и распределение компонентов без плавления ПВХ. Продукт продолжает «течь» как порошок, а гранулы ПВХ не уменьшаются в размерах и не диспергируют [9]. Высокоскоростное смешение удобно, поскольку смесь быстро нагревается, что позволяет экономить на размерах оборудования. Но подогрев все же часто необходим по трем основным причинам:

- расплавить воски и другие ингредиенты, чтобы они не разделялись при последующем обращении;
- довести ПВХ до температуры выше его температуры стеклования T_{gT} , чтобы обеспечить быструю диффузию стабилизаторов и пластификаторов в ПВХ;

вызывает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.12, 52, 12, 53 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 и иные статьи) на срок до 6 лет)

Нельзя указывать данные компании и может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца и/или автора. Фотографии и видео являются собственностью автора и не подлежат никакому иному использованию.

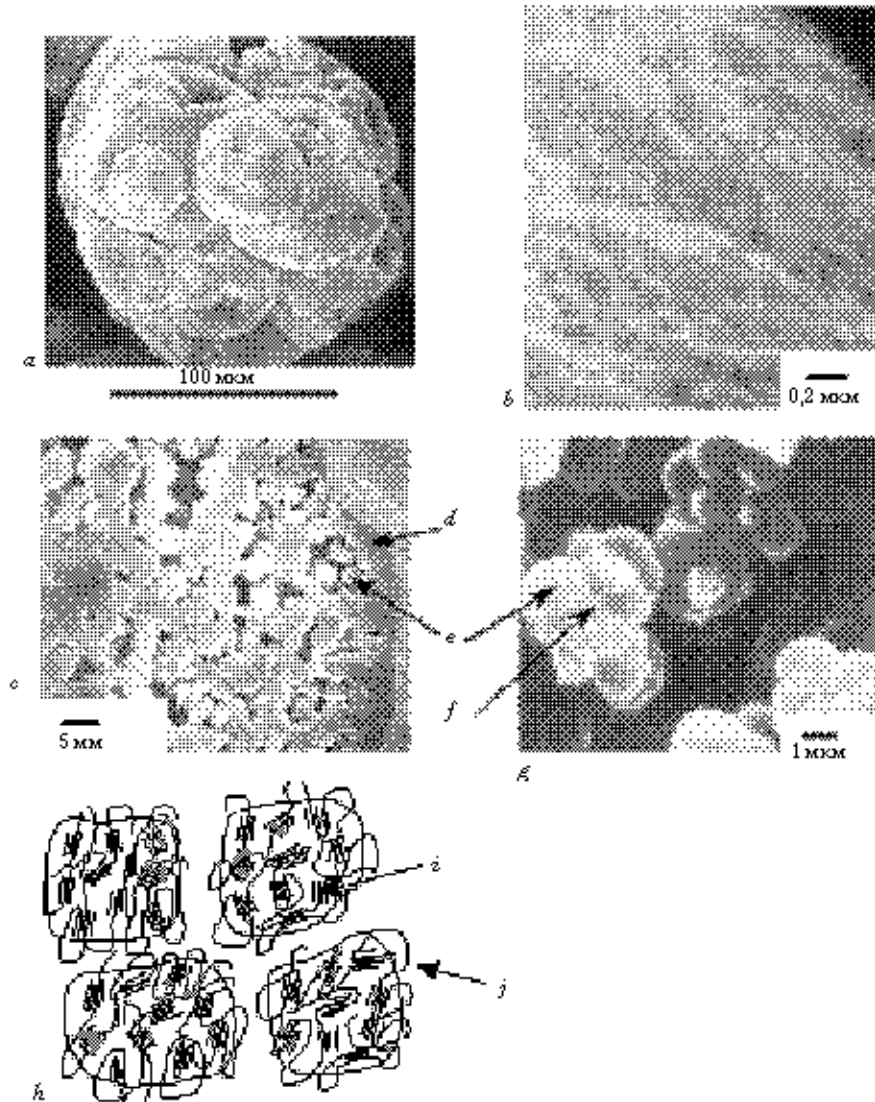


Рис. 9.1 Структура ПВХ: а) гранула; б) домен; в) срез гранулы; д) оболочка; е) первичная частица; ф) агломерат первичных частиц; г) срез гранулы; h) рисунок первичной частицы; и) бахромчато-мицеллярный кристаллит; j) связанная молекула

- получить релаксацию формы гранул, чтобы снизить пористость и создать большую кажущуюся объемную плотность. Большая кажущаяся объемная плотность требуется для лучшего выхода порошка из загрузочного бункера в экструдер, что позволяет заполнять шнеки большим количеством ПВХ для повышения скорости экструзии. Однако довольно часто высокоскоростное смешение использовать нецелесообразно.

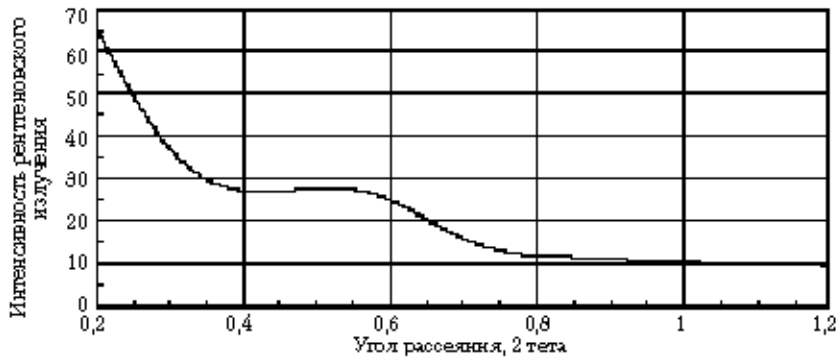


Рис. 9.2. Малоугловое рентгеновское рассеяние (МРР) на пластифицированном ПВХ

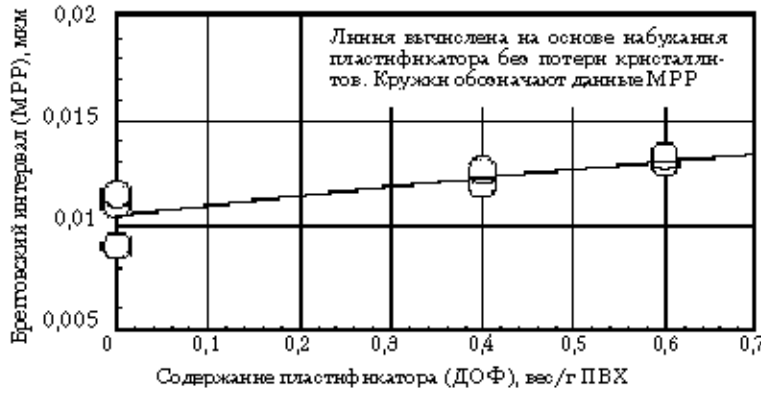


Рис. 9.3. Интервалы кристаллитов в ПВХ

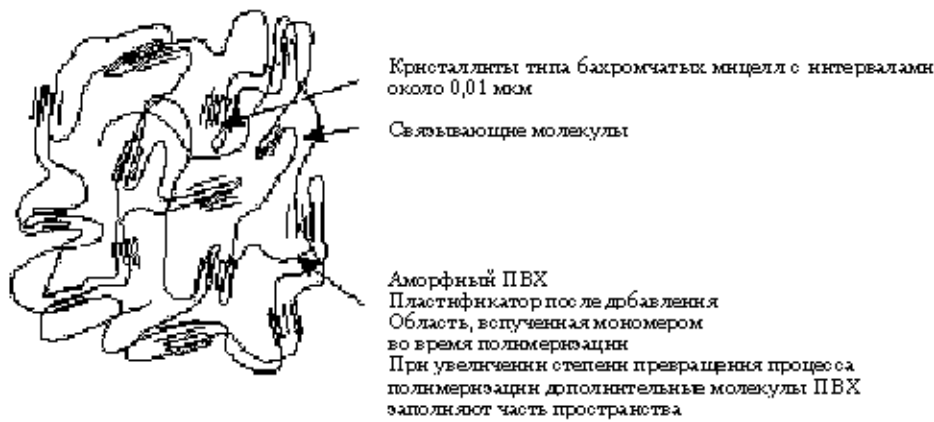


Рис. 9.4. Микродоменная структура ПВХ

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.12 С2,12 С3 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лшение свободы на срок до 6 лет)

Настоящее издание является частью серии «Профессия» и предназначено для использования в образовательных учреждениях. Все права защищены. © ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

выступает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.12,12.02,12.03 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 и иные статьи) на срок до 6 лет)

9.3.2. Проблемы агломерации при высокоскоростном смешении

Высокоскоростное смешение имеет некоторые недостатки. Во многих смесях, в частности содержащих стеарат кальция, высокая скорость конца лопасти может вызвать агломерацию ингредиентов, как, например, частицы диоксида титана, карбоната кальция и пигменты. Агломерированный нарост на лопасти будет отслаиваться большими кусками, которые не диспергируют при обработке плавлением, оставляя изъяны на поверхности продукта. Когда агломераты содержат пигменты, окраска продукта и ее стойкость обычно меняются. Анализ этих агломератов всегда показывает присутствие частиц, также содержащих стеарат кальция. Такие агломераты могут рассматриваться как множество частиц, «склеенных» вместе стеаратом кальция. Роль стеарата кальция как «клея» обусловлена его полярно-полярным притяжением на атомах кальция и фактом наличия в нем двух неполярных хвостов, действующих подобно двусторонней клейкой ленте (рис. 9.5). Стеарат кальция является поверхностно-активным соединением, но действует аналогично клею в расплаве, который повышает вязкость последнего [10, 11]. Такая природа стеарата кальция позволяет ему удерживать частицы вместе, создавая агломерат (рис. 9.6).

9.3.3. Решения проблемы агломерации при высокоскоростном смешении

Существует несколько вариантов решений проблемы агломерации:

- Смесь порошков может быть просеяна (через сито с ячейками № 40) в целях удаления более крупных агломератов.
- Высокопроизводительная мешалка может использовать доизмельчение для того, чтобы сбивать агломераты с лопастей, пока они не стали слишком большими.

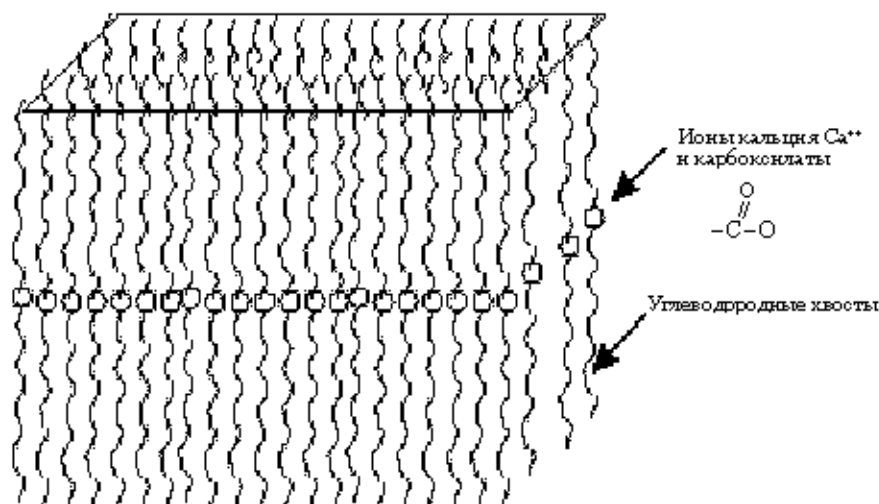


Рис. 9.5. Природа стеарата кальция как двусторонней клейкой ленты

Нарушение авторских прав

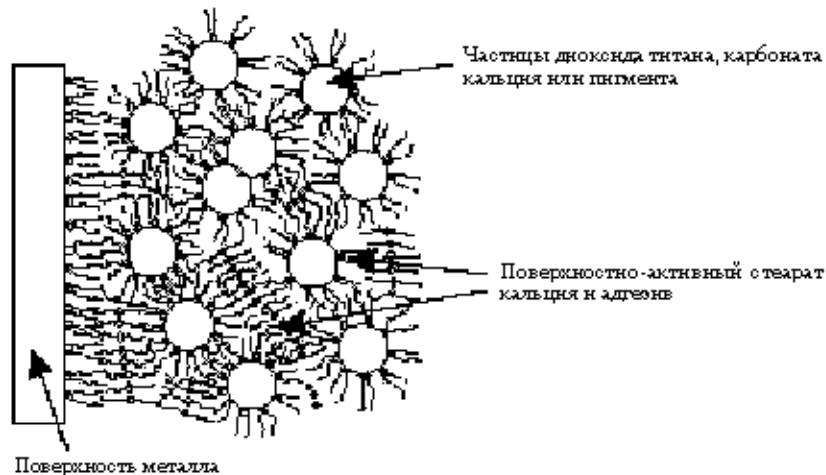


Рис. 9.6. Стеарат кальция как «клей» для частиц

- Диоксид титана, карбонат кальция и пигменты могут быть исключены из смеси за несколько секунд до выхода из мешалки, чтобы минимизировать время, требуемое для агломерации.
- Эти ингредиенты могут быть добавлены в двухскоростные смесители при меньшей скорости, после нагревания состава, или они могут быть добавлены в охладитель, который является низкоскоростным смесителем.
- Высокоскоростной смеситель может быть заменен низкоскоростным с паровой рубашкой, который имеет больший объем сосуда, чтобы обеспечить желаемую скорость реакции, но при более низкой скорости нагрева.
- Могут быть использованы концентраты красителей или маточные растворы (обычно их добавляют позже).

Температура, требуемая для смешения порошков твердого ПВХ, обычно находится в пределах 95–105 °С. Это выше T_g ПВХ (приблизительно 82 °С) для релаксации формы; она достаточно высока для испарения воды; она также выше температуры плавления парафинового воска (71 °С). Для предотвращения конденсации воды смеситель нужно продувать воздухом, предотвращая, таким образом, 100%-ную влажность и помогая в предотвращении влажностных пузырьков в расплаве во время последующей обработки. Если твердую порошковую смесь предполагают хранить или транспортировать, ее необходимо охладить до примерно 50–55 °С. Это предотвращает разрушение в течение длительного теплового воздействия или очень медленного охлаждения и перестройки уплотнения и спекания гранул ПВХ, происходящие вблизи T_g .

9.3.4. Течение и упаковка порошка

Кроме высокой скорости смешения порошка, существуют и другие важные аспекты процесса. Иногда беспокоящим фактором при течении порошка становится стати-

ческое электричество [12]. Например, часть полимера ПВХ содержит малое количество антистатика, снижающего отталкивание, спекание и объемную плотность. Особое поведение антистатика является темой обсуждения с поставщиком сырья. Также в некоторых случаях процедуры приготовления смесей могут давать частицы с разными электрическими зарядами и, таким образом, притягивающимися друг к другу, что не дает им течь. Как известно, в смесях суспензионные и массовые ПВХ приобретают разные электрические заряды и становятся нетекучими.

Форма полимера также играет роль в течении порошка. Крупичатые «зерна» ПВХ-смолы имеют меньшую кажущуюся объемную плотность и плохое течение порошка [13]. Найти степень крупитчатости зерен ПВХ можно из выражения для упаковочного коэффициента (P_f) порошка. Упаковочный коэффициент рассчитывается по уравнению (9.1)

$$P_f = BD(\rho + 1/d), \quad (9.1)$$

где: P_f — упаковочный коэффициент (безразмерный — не имеет единиц измерения); BD — объемная плотность порошка, г/см³; ρ — внутренняя пористость зерен, см³/г; d — плотность твердого ПВХ, равная 1,4 г/см³.

P_f имеет высокое значение для гладких зерен, легко пакующихся, и низкое значение для плохо пакуемых крупитчатых зерен. Разница в объемной плотности — еще один вопрос для обсуждения с поставщиком ПВХ.

9.3.5. Удаление мономера винилхлорида

Чаще всего нецелесообразно удалять большую часть винилхлоридного мономера из расплава из-за больших диффузионных длин [14–16]. Эмпирически около половины винилхлоридного мономера удаляется во время переработки расплава. Также нецелесообразно удалять винилхлоридный мономер из структур твердого ПВХ в виде зерен (150 мкм), опять же из-за чрезмерных диффузионных длин. Кроме того, в особых случаях, например, композиции для производства пищевых контейнеров, концентрация винилхлоридного мономера уменьшается до < 5 частей на миллиард. В этом случае важно, что ПВХ обладает малой структурой первичных частиц с малым количеством агломератов первичных частиц размером больше чем 1–5 мкм, и поэтому диффузионные длины малы. Для увеличения скорости диффузии необходимо нагреть ПВХ до 120–140 °С. Также должен существовать градиент концентрации, создаваемый при продувании смесителя порошка воздухом для того, чтобы поддерживать внешнюю концентрацию винилхлоридного мономера вне частиц, близкой к нулю. Такая комбинация позволяет удалять винилхлоридный мономер до концентрации < 5 частей на миллиард (ppb).

9.3.6. Добавление пластификатора

При переработке пластиволя ПВХ пластификаторы добавляются к ПВХ при комнатной температуре. В процессе используется преимущество очень низкой скорости диффузии пластификатора в ПВХ при этой температуре, так что пластиволь остается жидкостью с взвешенными частицами ПВХ. При нагревании скорость диффу-

зии увеличивается, пластификатор проникает в частицы ПВХ, а жидкость исчезает. Этот процесс диффузии также возникает при перемешивании порошка пластифицированного ПВХ. Сначала другие ингредиенты и жидкий пластификатор добавляются к порошку ПВХ. Важно смачивать все зерна для равномерного распределения пластификатора. На данном этапе смесь представляет собой влажный отвердевший порошок, который тяжело перемешивать. Когда температура смеси увеличивается, также увеличивается скорость диффузии, и обычно непосредственно при температуре чуть выше T_{gr} ПВХ (82 °С) пластификатор быстро диффундирует в ПВХ, позволяя жидкости высыхать. Смесь становится равномерной, отвердевшие куски исчезают, и нагрузка на двигатель падает. Теперь смесь готова к использованию или, если ее планируется хранить, готова к охлаждению.

Ниже приводятся некоторые предостережения и советы по устранению неисправностей. Необходимо предотвращать утечку непластифицированных зерен в пластифицированную смесь, поскольку их сложно перевести в мягкий однородный расплав. Другое предостережение связано с емкостью по пластификатору. При температуре смеси около 90 °С структура ПВХ имеет ограниченную емкость по пластификатору, которая определяется пористостью зерен ПВХ и объемом, на который ПВХ может набухать (см. рис. 9.7). В этом примере 0,20 см³ пластификатора на грамм ПВХ почти сразу проникает в поровые пустоты и таким образом высыхает. Дополнительно введенный пластификатор требует некоторого времени для диффузии, но, в конечном счете, высыхает. Однако в этом примере при концентрации пластификатора 0,80 см³ на грамм ПВХ он прекращает проникать в ПВХ. Он достиг насыщения для данных условий, и порошок не будет сохнуть. В качестве решения этой проблемы пригодны специальные ПВХ с высокой пористостью, что дает возможность высыхания при более высоком соотношении пластификатор/ПВХ. При повышении температуры смешения также увеличивается и емкость. Простая замена расплава мокрой порошковой смесью тоже увеличивает емкость. ПВХ, произведенный при низкой степени полимеризационной трансформации, будет иметь более высокую емкость по пластификатору, поскольку сами молекулы ПВХ заполняют

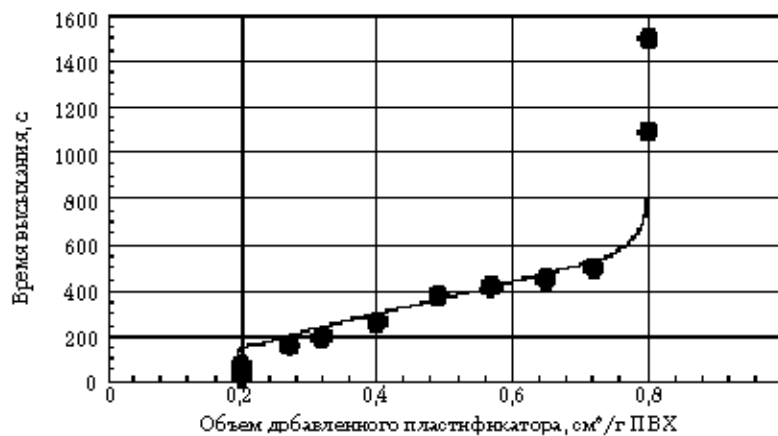


Рис. 9.7. Ограниченная емкость ПВХ по пластификатору

исходную трехмерную структуру во время полимеризации, занимая пространство, предназначенное для пластификатора (см. рис. 9.4 и 9.8). Пластификатор не растворяет кристаллиты ПВХ, скорее связывающие молекулы между ними растягиваются [5] (см. также рис. 9.3).

Растяжение достигает предела при добавлении избыточного количества пластификатора. При повышенной полимеризационной конверсии ПВХ заполняет некоторую часть пространства в растянутых связывающих молекулах и, таким образом, ограничивается емкость по пластификатору [17].

Все это демонстрирует значительную взаимосвязь между тем как полимеризуется ПВХ и как он действует в виде композиции.

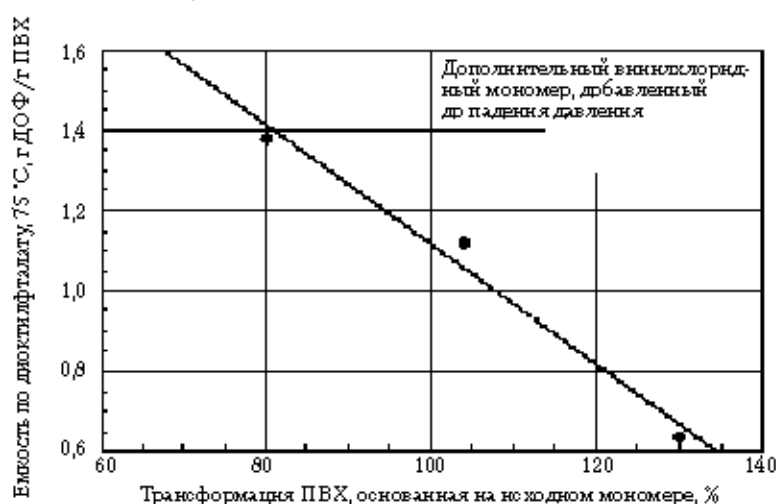


Рис. 9.8. Емкость по пластификатору, уменьшаемая степенью полимеризационной трансформации

9.4. Распределение и дисперсия ингредиентов

Ингредиенты, такие как концентраты красителя, пигменты, эластификаторы и вещества для улучшения технологических свойств, как уже было описано, могут быть распределены простым перемешиванием порошка. Хотя вообще-то смешение порошка не является дисперсионным процессом. Вернее, ингредиенты сохраняются в виде агломератов, до конца не разбитых на исходные частицы. Плавление полимера призвано, в основном, диспергировать или разбивать частицы до их исходного размера. Дисперсия — это решающий шаг в приготовлении смеси. Зерна ПВХ диаметром 150 мкм должны быть разбиты до исходных частиц единицы потока размером 1 мкм. Это создает зону поверхности для покрытия оптимальным количеством смазки (ПАВ). Неудача в разбивке зерен ПВХ оставит слишком маленькую площадь поверхности, покрытую смазкой, при ее большой толщине, таким образом, препятствуя зацеплениям цепочек ПВХ через слой смазки. Неудача в разбивке ПВХ оставляет большие частицы потока, проявляющиеся как поверхностные дефекты и

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.12,12.53 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146) и/или иные санкции на срок до 6 лет)

Нельзя использовать для размещения в составе ВС РФ № 2011060088 по адресу www.kitbook.ru. Электронное издание подготовлено в составе ВС РФ № 2011060088 по адресу www.kitbook.ru. Напечатано авторскими правами

гели на готовом изделии («рыбий глаз»). Пигменты должны быть разбиты (диспергированы) для получения их оптимальной устойчивости. Наполнители необходимо диспергировать во избежание образования больших трещин. Эластификаторы необходимо диспергировать для получения максимальной эффективности, а также для предотвращения образования их больших агломератов, которые создают видимые поверхностные дефекты на поверхности готовых изделий.

9.4.1. Эффективное диспергирование

9.4.1.1. Межфазное натяжение при диспергировании

В 1879 г. лорд Рэлей показал, что поверхностное натяжение играет важную роль при диспергировании одной жидкости, когда она соединяется с другой [18]. Поверхностное натяжение — это сила, которая заставляет каплю принимать сферическую форму и которую надо преодолеть, чтобы капля разрушилась. Таким образом, поверхностное натяжение играет роль в поддержании агломератов или жидких капель вместе, и ее надо преодолеть для достижения дисперсии. Поверхностное натяжение может быть уменьшено, а распад частиц увеличен добавлением совместителей или ПАВ, при этом предотвращая дисперсию.

9.4.1.2. Совместимость материалов при дисперсии

Совместимость материалов в ПВХ-композиции важна по нескольким причинам. Должна существовать хорошая адгезия материала к винилу в расплаве для того, чтобы осуществлять перенос сил на материал в целях его разрушения и диспергирования. Кроме того, ПВХ-композиция должна сохранять свои свойства и не расслаиваться. Несовместимые полимеры будут выпадать хлопьями, расслаиваться и прочее. Однако эти свойства (расслаивание, образование хлопьев и т. д.) трудно измерить количественно. Одним из способов определения совместимости является изучение стойкости формованной или экструзионной линии стыка (где два фронта расплава текут вместе и встречаются). Фонтанный поток при прессовании или литье под давлением удлиняет фронт расплава и проявляет тенденцию к удлинению материалов в расплаве (рис. 9.9); следовательно, несовместимые материалы проявляют тенденцию к ориентации по направлению потока в отлитых или экструдированных изделиях [19]. Эти чешуйки и слои имеют тенденцию к расслаиванию, если они не имеют хорошей адгезии друг к другу. У самой линии стыка эта ориентация параллельна плоскости стыка и перпендикулярна к направлению потока. Такое изменение в ориентации делает прочность линии стыка количественной мерой совместимости между материалами. Когда полипропиленовый (ПП) концентрат красителя добавляется к жесткому ПВХ, этот несовместимый образец разрушается по линии стыка без текучести и практически не достигает предела текучести выше 40 МПа, являющегося нормальным для жесткого ПВХ (рис. 9.10). Эта низкая межфазная прочность между ПП и ПВХ является хорошей мерой несовместимости. Однако когда этот концентрированный краситель (носитель ПП) добавляется к ПП, удлинение при растяжении образца улучшается — несомненный признак совместимости. Опять же, хорошая совместимость необходима для стабильной дисперсии.



Рис. 9.9. Ориентация материалов на линии сгоя

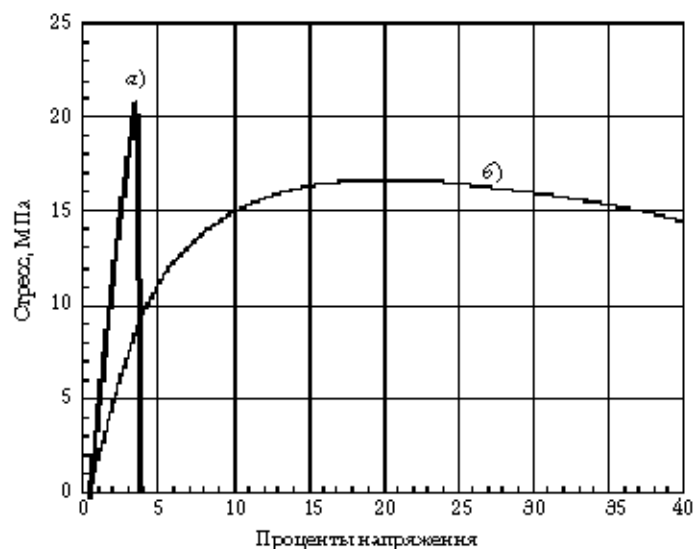


Рис. 9.10. Испытание на разрыв линии сгоя для определения совместимости полимеров, а) несовместимый полипропиленовый носитель в ПВХ, б) совместимый полипропиленовый носитель в полипропилене

9.4.13. Работа по удлинению при дисперсии

Межфазное натяжение и совместимость — не единственные факторы, влияющие на дисперсию концентрата красителя. Разрыв (дисперсия) полимерной капли или агломерата зависит от сил, приложенных к агломерату, и сил, удерживающих каплю или агломерат от распада [20, 21].

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.12, Ст.12.53 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лшение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данную книгу или материалы из нее можно быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца в целях распространения информации

$$P_r = \frac{\text{Силы, приложенные к полимерной капле или агрегату}}{\text{Когезионная стойкость, межфазное натяжение на капле или агрегате}} = \frac{\gamma \left[r \left(\frac{\mu_d}{\mu_c} \right) \right]}{\tau} \quad (9.2)$$

где P_r — параметр разрыва; γ — скорость разбивания (удлинения или сдвига) на частице или капле, с^{-1} ; r — радиус частицы или капли, см ; μ — непрерывная вязкость жидкости, пуаз; $f(\mu_d/\mu_c)$ — член уравнения, зависящий от отношения вязкости капли к непрерывной вязкости жидкости; τ — сила сцепления, межфазное натяжение на капле или агрегате (дин/см).

Дисперсия особо эффективна, когда параметр разрыва превышает минимальное значение, что достигается благодаря большому значению числителя в уравнении (9.2) (создающему большие силы на капле или агрегате) и маленьким знаменателем (дающим слабо связанную каплю или агрегат). Функция этого параметра разрыва (P_r) построена в зависимости от отношения вязкости капли (μ_d) к вязкости непрерывной фазы (μ_c) (рис. 9.11). Дисперсия происходит наиболее легко, когда вязкость капли до 10 раз меньше вязкости непрерывной среды. Когда вязкость капли очень мала, она не разбивается на капли, а скорее растягивается во все более и более тонкие нити. Во многих случаях это приемлемый результат для дисперсии. Однако когда вязкость капли слишком высока, капля не может быть разрушена при сдвиге даже при максимально доступных стрессах; вместо этого она вращается и сохраняет практически сферическую форму в поле сдвига [20]. В любом случае разрушение (дисперсия) происходит более легко при удлинении, нежели при сдвиге [20–25].

Дисперсия удлинением наглядно видна на рис. 9.12, где полимерная капля или гранула показана при удлинении. Сначала капля/гранула становится тоньше, и в

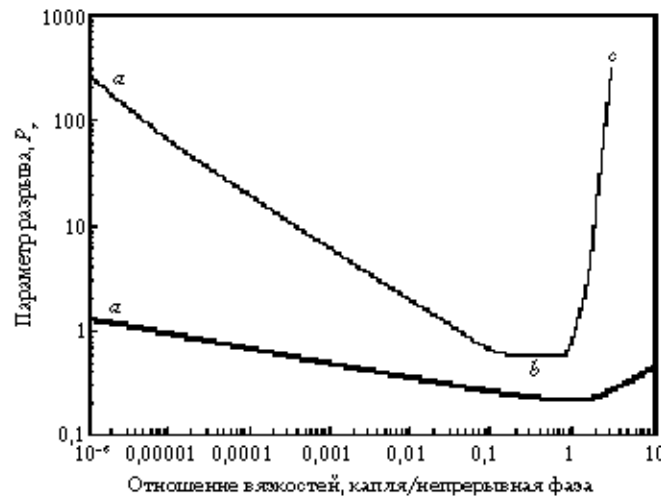


Рис. 9.11. Параметр разрыва. В областях: а) капля не разрушается, а удлиняется; б) капля должна легко разрушаться; в) при сдвиге капля отказывается разрушаться и просто вращается

структуре образуются дырки. Последующее истончение вызывает формирование нитевидных структур, после чего начинается распад на удлиненные капли. Удлиненные капли образуют узелки благодаря поверхностному натяжению, а затем распадаются еще больше. Дальнейшее истончение создает еще меньшие капли. При постепенно уменьшающихся значениях радиусов капель числитель в уравнении (9.2) также постепенно уменьшается, и параметр разрыва приближается к равновесию, при котором капли более не могут разрушаться.

Как показано на рис. 9.13, разница между работой сдвига и работой удлинения при диспергировании материалов в смеси ПВХ вызвана тем, что вторая более эф-

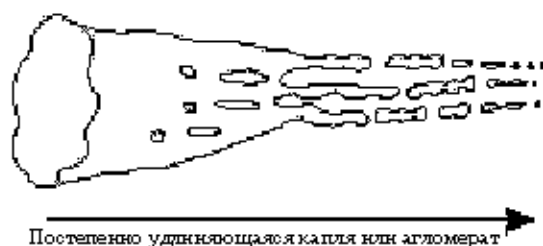


Рис. 9.12. Постепенно удлиняющаяся капля или агломерат разрушится с образованием дыр, затем сформируются во все более и более тонкие нити и, наконец, диспергируют на маленькие капли или первичные частицы

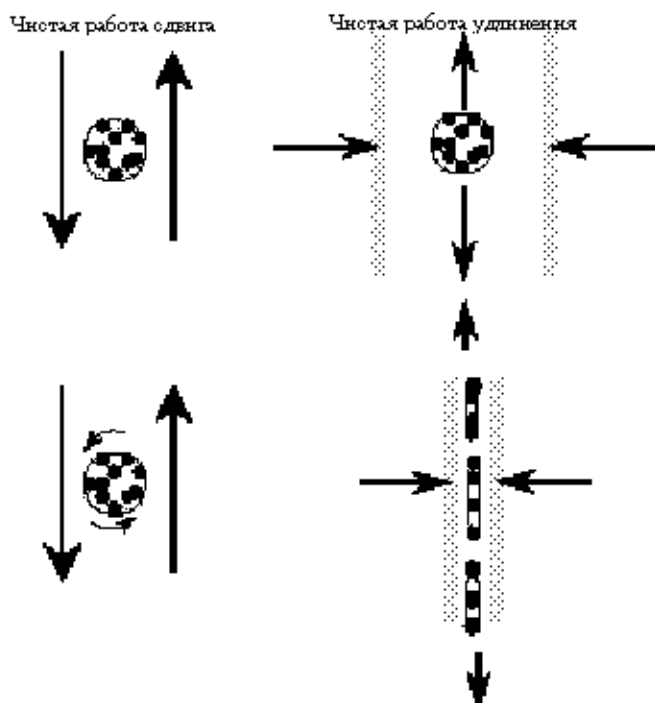


Рис. 9.13. Чистая работа сдвига (слева) неэффективна при дисперсии, в то время как чистая работа удлинения (справа) очень эффективна для процесса

несет за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.12,12.53 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 и иные статьи на срок до 6 лет)

Невозможно сделать данную книгу бесплатной, поскольку ее создание и распространение требует значительных затрат. Однако мы стремимся сделать ее максимально доступной для всех желающих.

фактивна для этого процесса, чем первая [22–25]. На рисунке также показано, что для производства работы удлинения требуются два металлических элемента, двигающихся навстречу друг другу или, по-другому, полимера, сдавливаемого между двумя металлическими элементами и, таким образом, удлиняющегося. Эта работа удлинения также известна как пластикация.

9.4.2. Температурные требования

Создание достаточного P_c (параметр разрыва) для дисперсии зерен ПВХ на первичные частицы единиц потока размером 1 мкм требует нагрева до температуры, при которой прочность на разрыв ПВХ значительно ниже, что обеспечивает разрыв. Это означает, что знаменатель в уравнении (9.1) мал. В этом отношении чем горячее, тем лучше (рис. 9.14), за исключением некоторых нежелательных последствий, т. е. избыточного плавления (желатинизация), когда композицию нужно позднее переплавлять, или возможного распада при перегреве. Пластифицирование ПВХ — это другой путь уменьшения его прочности (знаменатель в уравнении (9.1) уменьшается) и способствовании дисперсии.

Такое понижение когезионной прочности ПВХ с повышением температуры в результате дает кривую разрушения, схематично представленную на рис. 9.15. Этот график показывает распад зерна размером 150 мкм на первичные частицы размером 1 мкм.

Однако числитель в уравнении (9.1) представляет собой вязкость непрерывной фазы. Поэтому низкая температура обеспечивает более высокую вязкость для наполнителей, пигментов и эластификаторов, диспергирующих в непрерывной фазе расплава. Добавки, улучшающие технологические свойства, которые являются высокомолекулярными полимерами, также играют ключевую роль в увеличении вязкости непрерывной фазы и способствовании в диспергировании самого ПВХ.

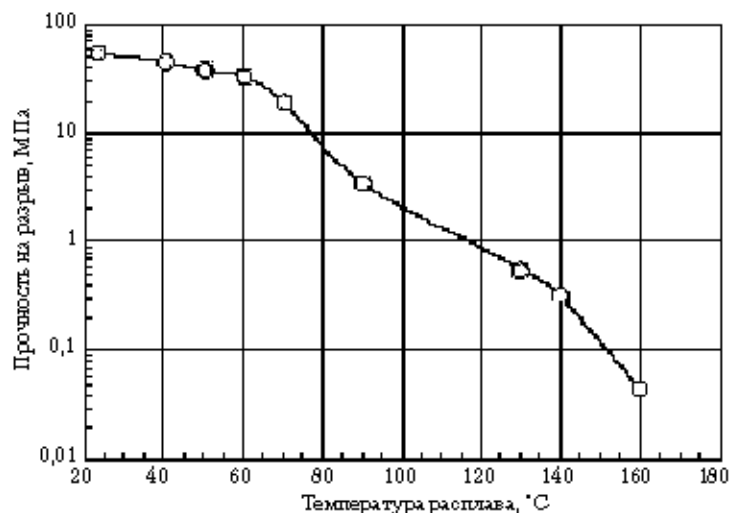


Рис. 9.14. Прочность на разрыв (когезионная прочность) ПВХ и ее понижение с температурой

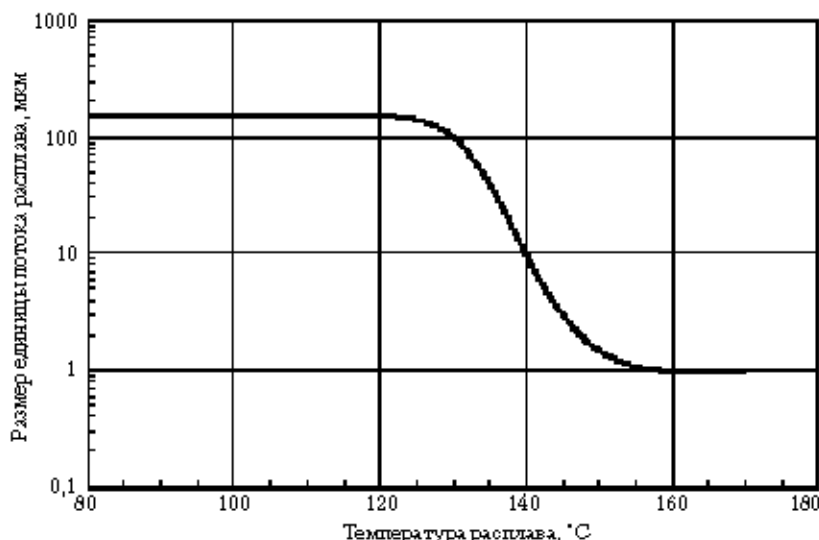


Рис. 9.15. Схема распада зерна ПВХ размером 150 мкм на первичные частицы единицы потока размером 1 мкм

Поэтому оптимальная температура для дисперсии должна быть оценена особо тщательно, поскольку она зависит от некоторых противоречивых параметров и используемой рецептуры.

Если этот процесс представляет собой лишь шаг при приготовлении смеси, а затем ПВХ должен переплавляться и направляться для последующей переработки, важно минимизировать плавление или желатинирование. Под плавлением или желатинированием мы понимаем, что первичные частицы расплавились, сцепились и охладились, образуя прочный куб или гранулу. На следующем шаге целая гранула будет течь как единая частица на шнеке и противостоять воздействию до тех пор, пока опять не расплавится достаточно для разрушения на первичные частицы единицы потока. При минимизированном желатинировании композиция рано деформируется и перетечет в следующую зону на шнеке, чем обеспечит полное заполнение и стабильное вращение винта. Верхний предел температуры, которой следует избегать, равен 170 °C, что немного ниже уровня, при котором начинается желатинирование в присутствии пластификаторов [26] (рис. 9.16). Таким образом, был установлен узкий диапазон рабочих температур для приготовления смеси, насколько можно более высокий для дисперсии, не превышая 170 °C, при которой может произойти желатинирование или разрушение. Однако для выполнения этих дисперсионных требований смешивающее оборудование должно обладать способностью к проведению высокого уровня работы удлинения с минимальным сдвигом. Приемлемый диапазон температур смешения приведен на рис. 9.17. Нижний предел зависит от снижения когезионной стойкости диспергируемых материалов и эффективности смешивающего оборудования, используемого для дисперсии; верхний предел зависит от температуры желатинирования композиции на основе ПВХ.

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.12,52,12,53 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лшение свободы на срок до 6 лет)

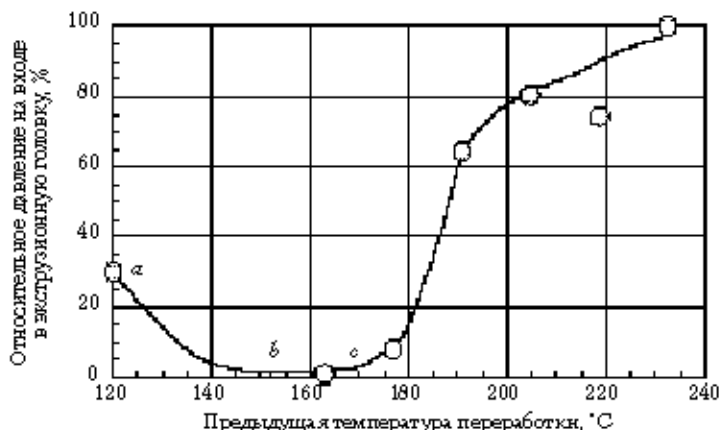


Рис. 9.16. Давление на входе, нулевая длина калибрующей зоны экструзионной головки, 150 °С: а) порошок не разрушен; б) область единиц потока первичных частиц; с) начало плавления (желатинирование)

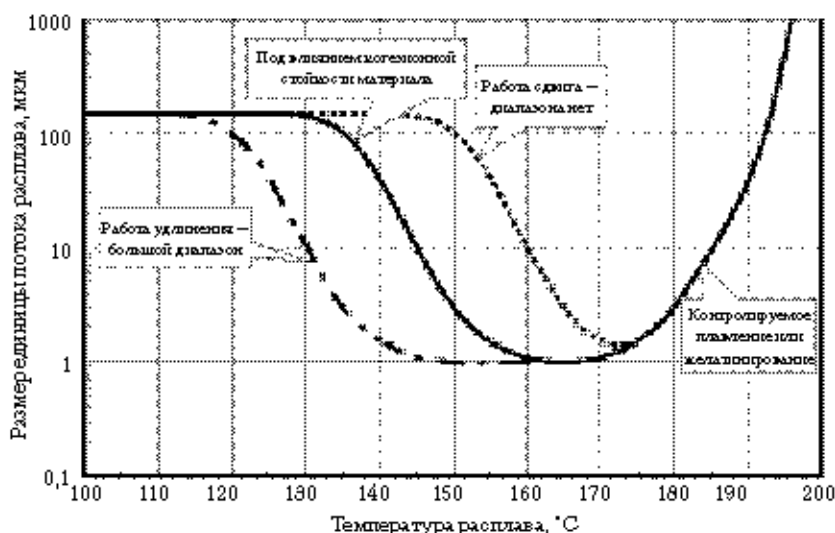


Рис. 9.17. Диапазон переработки для ПВХ зависит от когезионной стойкости материала и перерабатывающего оборудования (слева) и точки плавления/желатинирования (справа). Температурный диапазон позволяет генерировать единицы потока первичных частиц размером 1 мкм

9.4.3. Предотвращение сдвигового нагревания

Как было отмечено, сдвиг не вполне пригоден для дисперсии при приготовлении смеси. Он эффективен для поднятия температуры расплава до уровня, при котором может начаться дисперсия. Он может быть использован для начального нагрева композиции совместно с теплыми металлическими поверхностями оборудования до

Настоящая публикация подготовлена по инициативе и при поддержке специалистов управления Роспотребнадзора. Мнение редакции не обязательно совпадает с мнением Роспотребнадзора.

температуры, при которой приходится переходить к дисперсии. Однако в оборудовании по приготовлению смесей, где желательна работа удлинения (также известная как пластикация), проскальзывание по металлической стенке часто желательно как путь для успешного выполнения работы удлинения при минимальном сдвиге. Для осуществления проскальзывания предпочтительны холодные металлические поверхности, поэтому цилиндры экструдера, шнеки, вальцы, порционные смесители и смесители непрерывного действия должны охлаждаться. Допускается нагрев ПВХ композиции благодаря используемой механической энергии, то есть трения и вязкого течения.

Расплав, проталкиваемый через литниковый канал или входное отверстие экструзионной головки, будет нагреваться посредством сдвига. Модель процесса литья под давлением дает подъем температуры расплава приблизительно на $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ (со 190 до $270\text{ }^{\circ}\text{C}$) благодаря сдвиговому нагреву [27] (рис. 9.18). Расплав в центре литника остается при температуре $190\text{ }^{\circ}\text{C}$, потому что в центре отсутствует сдвиг. Наибольший сдвиг наблюдается у стенок канала, но они охлаждают расплав, так что наивысшая температура наблюдается в непосредственной близости от их поверхности. Это происходит в композиции с низкой вязкостью, тогда как для композиций с высокой вязкостью нагревание посредством сдвига будет более сильным. Последствия нагревания сдвигом для приготовления смесей говорят в пользу головок с большими отверстиями для сдерживания роста скорости сдвига для гранул и предотвращения желатинирования поверхности гранулы. Вальцы были бы предпочтительны по причине однородного малого сдвига или его полного отсутствия (только работа удлинения).

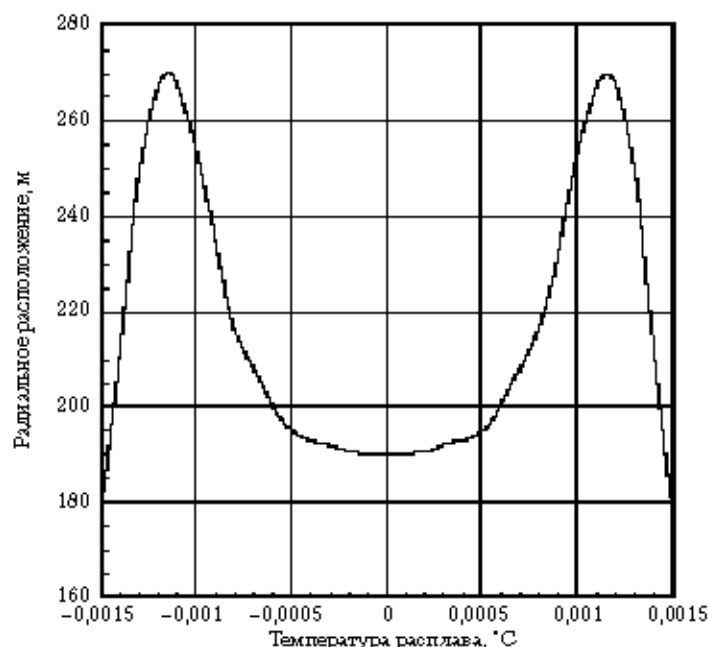


Рис. 9.18. Сдвиговое нагревание во время литья под давлением; 0 — центр канала; $-0,0015$ и $0,0015$ — охлаждаемые стенки

9.5. Переработка порошка двухшнековой экструзией

Наиболее распространенным экструдером порошковых композиций для производства труб, облицовочных материалов, окон, ограждений и напольных покрытий является двухшнековый экструдер со шнеками, вращающимися в противоположных направлениях. Для переработки на таком оборудовании требуется однородный порошок высокой плотности и хорошей текучести. В этом случае порошок напрямую перерабатывается в изделие, исключая промежуточный шаг подготовки смеси. Общеприняты конические экструдеры, дающие преимущество больших, более прочных опорных поверхностей и загрузочной зоны большого объема для материалов пониженной объемной плотности. Экструдер должен выполнять всю работу по диспергированию ингредиентов, включая разбивку гранул ПВХ, дегазирование и доставку однородного расплава к головке. Минимизирование сдвига и максимизирование работы удлинения играют ключевую роль в дисперсии (рис. 9.19). Эта работа удлинения производится на дне загрузочной зоны, где шнеки сходятся до зацепления. Желатинирование ПВХ допустимо для воздействия на полезные свойства, такие как ударопрочность и стойкость к длительному механическому разрушению жесткого ПВХ, или потому что переплавка не была произведена, за исключением малого количества повторных измельчений. Общая рабочая стратегия предполагает охлаждение (не очень сильное) загрузочной зоны и шнеков. Охлаждение делает возможным несколько большее проскальзывание, снижая сдвиг и допуская работу удлинения при дисперсии. Однако избыточное охлаждение может выразиться в не-



Рис. 9.19. Двухшнековые экструдеры со шнеками, вращающимися в противоположных направлениях

однородных температурах расплава, осуществлении памяти формы и, таким образом, привести к образованию вихрей в расплаве. Измеряемая загрузка позволяет задавать скорость основного шнека независимо от скорости экструзии, обеспечивая контроль его заполняющей способности. Более высокое наполнение основных шнеков достигается увеличением скорости шнека в загрузочном бункере или уменьшением скорости основного шнека. Более высокое наполнение основных шнеков увеличивает механическую работу, производимую мотором, что увеличивает дисперсию, но также и температуру расплава. Стратегия в отношении скорости заключается в увеличении скорости загрузки и основных шнеков до тех пор, когда температура уже не может контролироваться в желаемом диапазоне. Вентиляция или вакуумирование требуются для удаления воздуха и влаги, что предотвращает образование пузырьков в изделии. Подробнее вопрос о получении готового изделия напрямую из порошка рассмотрен в других разделах книги.

9.6. Переработка порошка в композицию с помощью закрытого порционного смесителя (смеситель Бенбери) и вальцов

Закрытый порционный смеситель берет порошок и многократно удлинит материал для лучшей дисперсии и в то же время производит механический нагрев. Роторы и загрузочная емкость могут охлаждаться для большего проскальзывания, что позволит произвести больше механической работы удлинения. Размер порции определяет степень заполнения камеры и объем работы на вращение. Давление на поршень у входного канала допускает некоторую усадку порции, когда воздух и пустоты удаляются вместе с размягчением ПВХ. Смесители Бенбери имеют двойные роторы, производящие поперечное распределительное смешение. Роторы не перекрываются и поэтому основная работа удлинения производится тогда, когда материал проходит между вершиной ротора и стенкой емкости и на вершине, где вершины роторов движутся навстречу друг другу (рис. 9.20). Роторы могут вращаться как с одной частотой, так и с разными. Такие порционные смесители должны контролироваться для недопущения желатинирования расплава, которое начинается при температуре 170 °С. Контроль подразумевает выгрузку при необходимой температуре.

Открывание дверцы камеры выпускает порцию из смесителя Бенбери, откуда она передается на двухвалковые вальцы. Вальцы очень эффективны при дисперсии, потому что при одинаковой скорости валков они производят чисто удлинительную работу. Если требуется нагрев, можно добавить небольшой сдвиг, используя разные скорости валков (фрикцию). Вальцы являются эффективным охлаждающим устройством благодаря большой площади поверхности. Фактически вальцы могут сделать множество прогонов без какого бы то ни было нагрева. К тому же вальцы обеспечивают равномерную работу, не создавая нежелательного горячего верхнего слоя, как это происходит при грануляции. Полоса материала снимается с вальцов и нарезается кубиками. В общем смеситель Бенбери и вальцы замечательны своей способностью диспергировать материалы без перегрева, придавая очень высокое качество продуктам из композиций на основе ПВХ.

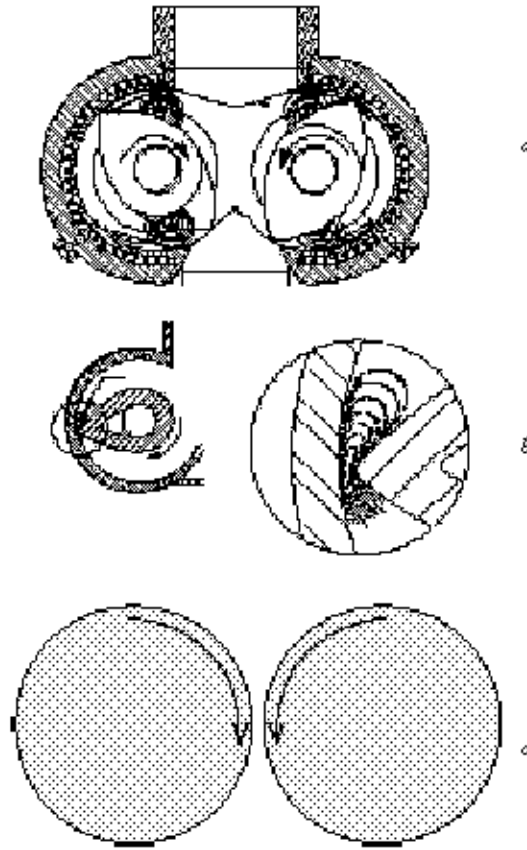


Рис. 9.20. а) Закрытый порционный смеситель (Бенбери); б) удлинение и дисперсия, вызванные сдавливанием материала между вершиной ротора и стенкой емкости; с) вальцы производят дополнительную (только удлинительную) работу и раскатывают материал для дальнейшей нарезки

9.7. Переработка порошка в композицию в закрытом смесителе непрерывного действия и на вальцах

Закрытый смеситель непрерывного действия (например, смеситель непрерывного действия Ферреля) имеет много сходного со смесителем Бенбери, за исключением его непрерывной загрузки и разгрузки. Порошок загружается мерно или до заполнения в двухроторную загрузочную зону, что контролирует степень заполнения камеры (рис. 9.21). Затем порошковая композиция направляется в зону пластичации, где происходит повторяющееся удлинение материала для лучшей дисперсии и одновременного механического нагрева. Роторы и емкость могут охлаждаться,

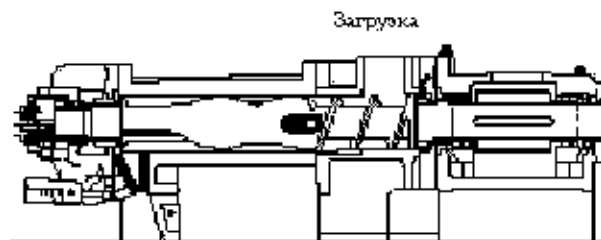


Рис. 9.21. Закрытый смеситель непрерывного действия Ф аррела, производящий удлинение и дисперсию посредством продавливания материала между вершиной ротора и стенкой камеры (как детально показано на рис. 9.20). Обычно продукт из смесителя подается на вальцы для дальнейшего удлинения

включая полное водяное охлаждение для получения большего проскальзывания, которое дает возможность большей механической работы удлинения и меньшей работы сдвига. Эти смесители имеют двойные роторы, которые позволяют производить поперечное распределительное смешение. Роторы не стыкуются и, таким образом, основная работа удлинения производится, когда материал проходит между вершиной ротора и стенкой емкости, и наверху, где верхушки роторов двигаются навстречу друг другу. Роторы могут двигаться с одной или разными скоростями. На выходе секции роторов являются заднезагрузочными, чтобы поддерживать камеру заполненной. На выходе поток ограничивают и, таким образом, контролируется температура расплава. Часто бывает предпочтительно, чтобы температура не вызвала желатинирование, которое начинается при 170 °С. Выгружаемый расплав направляется на вальцы.

Вальцы очень эффективны при дисперсии, потому что при одинаковой скорости валков они производят чисто удлинительную работу. Если требуется для нагревания, можно добавить небольшой сдвиг, используя фрикцию валков. Вальцы являются эффективным охлаждающим устройством благодаря большой площади поверхности. Фактически вальцы могут сделать множество прогонов без какого бы то ни было нагрева. К тому же вальцы обеспечивают равномерную работу, не создавая нежелательного горячего верхнего слоя, как это происходит при грануляции. Полоса непрерывно выходит из вальцов и нарезается кубиками. Среднее число прогонов на вальцах контролируется шириной полосы и рассчитывается следующим образом:

$$\text{Прогоны}_{(Ф)} = \frac{\text{Площадь поперечного сечения, проходящего под вайками}}{\text{Площадь поперечного сечения выходящей полосы}} \quad (9.3)$$

Так же, как смеситель Бенбери в комбинации с вальцами, закрытый смеситель непрерывного действия в такой же комбинации замечателен своей способностью диспергировать материалы без перегрева, производя продукт очень высокого качества на основе ПВХ композиций. Этот продукт переплавляем, деформируем и легко текуч и образует единицы потока первичных частиц ПВХ на следующем шаге обработки.

9.8. Переработка порошка в композицию в ходе одношнекового смешения

Простые одношнековые конструкции неэффективны при дисперсии, поскольку работа, по существу, является чисто сдвиговой (рис. 9.22, *a*). По причине плохой дисперсии одношнековые экструдеры редко используются для приготовления смеси, за исключением случаев, когда желательны специальные эффекты плохой дисперсии, как образование штрихов и предотвращение разрывов волокон. Модификации, вызывающие удлинительный поток в одношнековом экструдере, помогают дисперсии, как, например, ограничитель спиральной нарезки шнека заставляет материал удлиняться по всей нарезке шнека (рис. 9.22, *c*). Несколько рядов штифтов, которые прерывают спиральную нарезку, используются для растяжения материала (рис. 9.22, *b*). Смесительные элементы Мэддока разработаны для удлинения материала поверх барьера один раз, когда он выходит из шнека, но это также создает сильный сдвиг Раувендаль разработал смесительные элементы *CRD*, которые заставляют материал испытывать удлиняющее течение много раз для достижения хорошей дисперсии, когда материал несколько раз проходит по всему шнеку перед выходом из него [28, 29].

Для создания зоны нулевого давления для вентиляции или вакуумирования применяются две стадии. В одношнековом экструдере необходимо уравнивать все

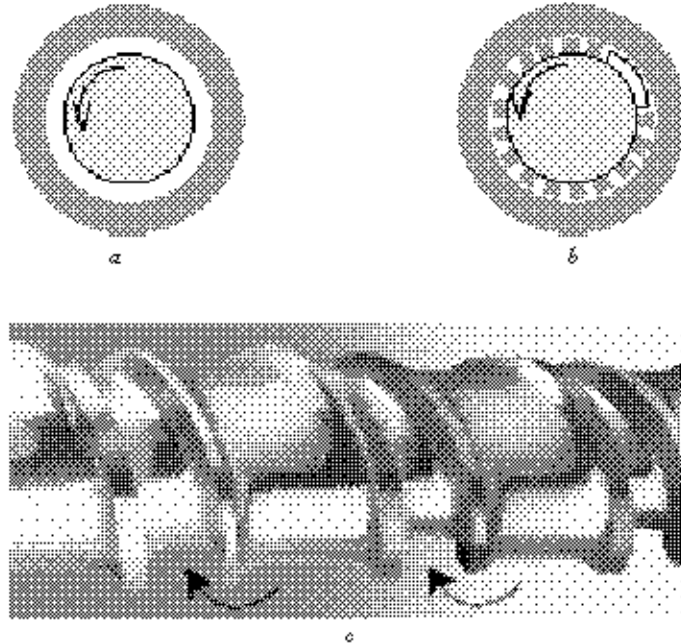


Рис. 9.22. Одношнековый экструдер для интенсивного перемешивания: *a*) простой сдвиг дает плохую дисперсию; *b*) специальные штифты обеспечивают удлинение и улучшенную дисперсию; *c*) переход в барьерном шнеке обеспечивает еще большее растяжение материала при перетекании через него

элементы системы таким образом, чтобы загрузочная и выпускная способности оборудования были одинаковы. Несбалансированные шнеки демонстрируют повышенное давление на входе, а в случае слишком большой выпускной способности у такого экструдера может оказаться практически пустой выход. Сдвиг в гранулирующей головке может вызвать нагретые, желатинизированные и с трудом переплавляемые покрытия гранул. Этого можно избежать благодаря низким скоростям сдвига в каналах головки, то есть благодаря большому количеству каналов в головке, создающих низкое выходное давление.

9.9. Переработка порошка в композицию на одношнековом экструдере с возвратно-поступательным движением шнека

Одношнековые экструдеры с возвратно-поступательным движением шнека для приготовления смесей разработаны таким образом, что прерывистые части нарезки шнека приближаются и затем проходят штифты, закрепленные на цилиндре (рис. 9.23). Эта диспергирующая работа растяжения происходит, когда прерывистая часть нарезки шнека приближается к штифту трижды за каждый проход по окружности цилиндра, каждый раз продавливая расплав и растягивая его. Шнек

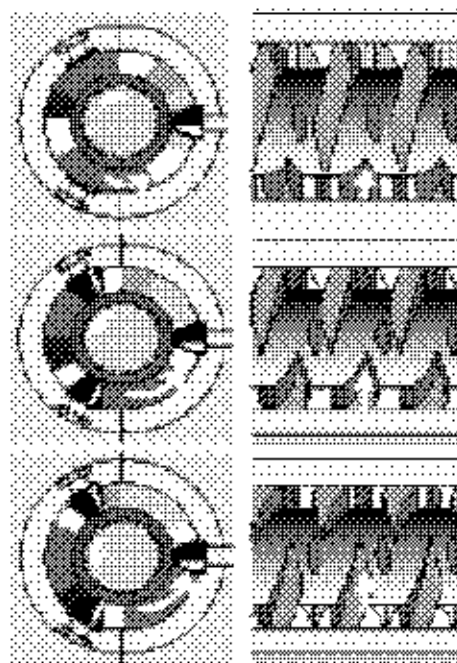


Рис. 9.23. Одношнековый экструдер с возвратно-поступательным движением шнека (Coperton's Bruss Kneader)

с возвратно-поступательным действием подает смесь на шнек, который первоначально создает давление для подачи материала на гранулирующую головку. Как и в случае другого оборудования для приготовления смеси, их функции включают в себя дозирование порошка при подаче, размягчение и уплотнение до герметичности, а затем вентиляционное (или вакуумное) дегазирование. Некоторые машины имеют боковой гидравлический штранг-пресс, через который добавляются другие ингредиенты композиции, такие как стекловолокно, углеволокно или пигменты, чувствительные к избыточной дисперсии/разрушению, или для введения большого количества наполнителей. Опять же, минимизация работы сдвига и максимизация работы растяжения играют ключевую роль в дисперсии.

Общие принципы переработки предполагают, что цилиндр и шнеки охлаждаются, возможно даже сильно, холодной водой. Охлаждение предполагает большее проскальзывание, которое уменьшает сдвиг, но также обеспечивает работу растяжения при дисперсии. Дозированная загрузка позволяет устанавливать скорость основного шнека-пластикатора независимо от скорости экструзии, обеспечивая контроль заполнения шнека. Более высокая степень заполнения шнека-пластикатора достигается за счет увеличенной скорости загрузки или уменьшенной скорости основного шнека и увеличивает механическую работу мотора, увеличивая дисперсию и температуру расплава. Часто конструкция шнека является регулируемой, позволяющей выбрать большее количество элементов пластикатора для производства большего количества работы или более высокой температуры или выбрать элементы конвейера, производящие меньше работы и более низкую температуру.

Температуры расплава являются критическими для формирования гранул, поскольку позже эти гранулы должны быть переплавлены в процессах, применяемых для приготовления продукта. Перегретые и желатинированные гранулы будут перемещаться нерасплавленными далее по емкости обрабатывающего оборудования, переплавляясь и деформируясь только после достижения предыдущей температуры желатинирования. Скоростная стратегия заключается в приведении в соответствие скоростей загрузки и основного шнека на максимально возможном уровне до тех пор, пока не станет невозможным контролировать температуру в желаемом диапазоне. Вентилирование или вакуумирование необходимы для удаления воздуха и высушивания, что устанавливает однородные условия режима работы.

Добавки, такие как стекловолокно или углеволокно, наиболее эффективны, если волокна не разорваны. При низких температурах расплава высокая вязкость непрерывной фазы весьма эффективна при дисперсии и разрывающихся волокнах. Таким образом, стратегия уменьшения обрывности волокон заключается в добавлении в основной пластицирующий шнек волокон ниже по течению в месте, где расплав уже горячий. Для этой цели используются боковые системы подачи в цилиндре. Некоторые добавки с гранулярным эффектом имеют достаточно большие чешуйчатые структуры. Для обеспечения полного оптического эффекта они не должны быть разбиты, поэтому их лучше добавлять после нагрева расплава.

Поскольку стандартные шнеки могут производить стационарное давление, такие машины по приготовлению смесей используют выход шнека для загрузки в гранулирующую головку. Для обеспечения постоянной работы эти шнеки должны быть заполнены, и работа должна осуществляться на как можно более низкой скорости,

чтобы минимизировать нагревание сдвигом. Для исключения неоднородного нагрева расплава, подающегося на головку, и обеспечения одинаковой длины гранул температуры шнека и емкости гранулятора должны быть близки к температуре расплава. Как описано выше, сдвиг в гранулирующей головке может стать причиной образования нагретой, желатинизированной и трудно переплавляемой оболочки гранул, что можно минимизировать уменьшением скорости сдвига в каналах головки, увеличением размера и количества каналов для обеспечения выхода под низким давлением.

9.10. Переработка порошка в композицию смешением в двухшнековом экструдере

В основном применяются двухшнековые экструдеры с вращением в одном направлении, но и машины с вращением в противоположных направлениях также используются. В их функции входят дозирование порошка для загрузки, размягчение и уплотнение до герметичности, а также вентиляционное (или вакуумное) дегазирование. Часть из них оснащена боковым штранг-прессом для добавления некоторых ингредиентов композиции, таких как стекловолокно, углеволокно или пигменты, чувствительных к избыточной дисперсии/деструкции, или для добавления больших количеств наполнителей. Часто материал с двух шнеков подается на один шнек, который используется для создания давления в гранулирующей головке. Опять же, в данном случае основную роль в дисперсии играют минимизация сдвига и максимальное увеличение работы растяжения (рис. 9.24). В шнеках с вращением в одном направлении работа растяжения создается наверху и внизу цилиндра в местах, где шнеки сходятся, и металлические части движутся в противоположных направлениях. Специально разработанные элементы шнеков, например двух- или трехлопастные пластицирующие элементы, которые продавливают и растягивают расплав, особенно пригодны для диспергирования. Как и в случае прямого преобразования смеси в продукт, при осуществлении общих принципов переработки нужно убедиться в том, что цилиндр и шнеки охлаждаются. Охлаждение допускает большее проскальзывание, уменьшая сдвиг, но все еще допуская работу растяжения для проведения дисперсии. Дозированная загрузка позволяет устанавливать скорость основного шнека независимо от скорости экструзии, позволяя, таким образом, контролировать полноту заполнения шнека.

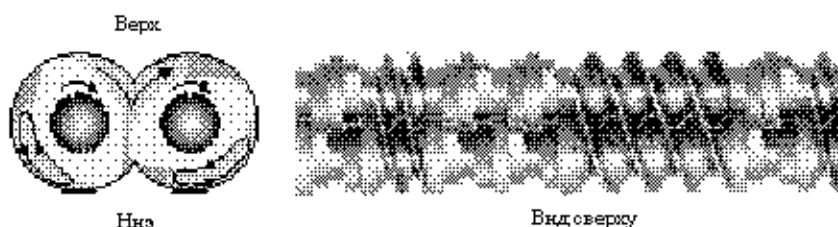


Рис. 9.24. Двухшнековый экструдер с вращением шнеков в одном направлении

Более высокое наполнение шнеков достигается увеличением объема загрузки или уменьшением скорости шнека. Более высокое наполнение основных шнеков увеличивает механическую работу, производимую мотором, что увеличивает дисперсию, но также и температуру расплава. Часто конструкция шнека является изменяемой, позволяющей выбрать большее количество элементов пластикатора для производства большего количества работы или более высокой температуры, или выбрать элементы конвейера, производящие меньше работы и более низкую температуру.

Температуры расплава являются критическими для формирования гранул, поскольку эти гранулы должны быть позже переплавлены в процессах, применяемых для приготовления продукта. Как отмечалось ранее, перегретые и желатинированные гранулы будут перемещаться нерасплавленными далее по цилиндру экструдера, переплавляясь и деформируясь только после достижения предыдущей температуры желатинирования. Скоростная стратегия заключается в приведении в соответствие скоростей загрузки и основного шнека на максимально возможном уровне до тех пор, пока не станет невозможным контролировать температуру в желаемом диапазоне. Вентилирование или вакуумирование необходимы для удаления воздуха и высушивания, устанавливая тем самым однородные условия режима работы.

Добавки, такие как стекловолокно или углеродное волокно, наиболее эффективны, если они не разорваны. При низких температурах расплава высокая вязкость непрерывной фазы весьма эффективна при дисперсии и разрывающихся волокнах. Таким образом, принцип снижения количества разрывов волокон заключается в добавлении наполнителей в месте, где расплав уже горячий. Для этой цели используются боковые системы подачи в цилиндре экструдера. Некоторые добавки с гранулярным эффектом имеют достаточно большие чешуйчатые структуры. Для обеспечения полного оптического эффекта они не должны быть разбиты, поэтому их лучше добавлять после нагрева расплава.

Поскольку одношнековые экструдеры создают давление более эффективно, чем двухшнековые, такие машины используют для приготовления смесей с выходом для загрузки в гранулирующую головку. Для обеспечения постоянной работы эти шнеки должны быть заполнены, и работа должна осуществляться как можно на более низкой скорости, чтобы минимизировать нагревание сдвигом. Как описано выше, сдвиг в гранулирующей головке может стать причиной образования нагретой, желатинированной и трудно переплавляемой оболочки гранул, что можно минимизировать уменьшением скорости сдвига в каналах головки, увеличением размера и количества отверстий для обеспечения выхода под низким давлением.

9.11. Выводы

Свойства ПВХ зависят не только от состава смеси, но также очень зависят от условий переработки. Мы относим эти свойства на счет структур ПВХ и описываем схемы контроля этих свойств на всем пути от полимеризатора к смесителю порошка и затем к оборудованию, производящему конечную композицию. Основным является получение дисперсии без перегрева. При этом полезна работа по удлинению расплава.

Литература

1. Davidson, J. A., Witenhafer, D. E., *J. Polym. Sci.: Polym. Physics Ed.* (1980) **18** (1), p. 51.
2. Lewis, M. H., Johnson, G. R., *J. Vinyl Techn.* (1981) **3** (2), p. 102.
3. White, D. M., *J. Amer. Chem. Soc.* (1960) **82**, p. 5678.
4. Wilke, C. E., Folt, V. L., Krimm, S., *Macromolecules* (1973) **6** (2), p. 235.
5. Summers, J. W., *J. Vinyl Techn.* (1981) **3** (2), p. 107.
6. Rabinovitch, E. B., Summers, J. W., *J. Vinyl Techn.* (1980) **2** (3), p. 165.
7. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., *J. Vinyl Techn.* (1991) **13** (1), p. 54.
8. Singleton, C. J., Stephenson, T., Imer, J., Geil, P. H., Collins, E. A., *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1977) **B14** (1), p. 29.
9. Katchy, E. M., *J. Appl. Polym. Sci.* (1983) **28**, p. 1847.
10. Rabinovitch, E. B., Lacatus, E., Summers, J. W., *J. Vinyl Techn.* (1984) **6** (3), p. 98.
11. Lindner, R. A., *Plastics Compositing* (1981) **4** (5), p. 35.
12. Schwaegerle, P. R., *J. Vinyl Techn.* (1983) **5** (3), p. 86.
13. Schwaegerle, P. R., *SPEANTEC Tech. Papers* (1985) **XXXI**, p. 1031.
14. Daniels, C. A., Longeway, G. D., *Polym. Eng. and Set.* (1979) **19** (3), p. 181.
15. Berens, A. R., *Polymer* (1977) **18**, p. 697.
16. Berens, A. R., *J. Vinyl Techn.* (1979) **1** (1), p. 8.
17. Alsop, M. W., *J. Macromol. Sci. — Chem.* (1977) **A11** (7), p. 1223.
18. Rayleigh, *Proc. Royal Soc.*, (1879) **29**, p. 71.
19. Jarus, D., Summers, J. W., Hiltner, A., Baer, E., *Polymer* (2000) **41**, p. 3057.
20. Taylor, G. I., *Proc. Royal Soc.* (1934) **A146**, p. 501.
21. Grace, H. P., *Chem. Eng. Commun.* (1982) **14**, p. 225.
22. Manas-Zloczower, I., Feke, D. L., *Internat. Polym. Proc.* (1989) **2**, p. 185.
23. Manas-Zloczower, I., D. L. Feke, D. L., *Internat. Polym. Proc.* (1989) **4**, p. 3.
24. Erwin, L., *SPE ANTEC Tech. Papers*, (1978) **XXIV**, p. 488.
25. Elmendorp, J. J., *Polym. Eng. Sci.*, (1986) **26**, p. 418.
26. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., *J. Vinyl Techn.* (1991) **13** (1), p. 54.
27. Garcia, J. L., Koelling, K. W., Summers, J. W., *SPE — Tech. Papers* (1999) **XLV**, p. 3548.
28. Callari, J., *Plastics Technol.* (Jan. 1998), p. 31.
29. Rauwendaal, C., Osswald, T., Gramann, P., Davis, B., *SPE — Tech. Papers* (1998) **XLIV**, p. 277.

10. ЭЛАСТИЧНЫЙ ПВХ

Уильям Кокер

10.1. Источники

Гомополимер поливинилхлорида (ПВХ) является частично кристаллическим материалом с относительно высоким модулем упругости при растяжении, полученном при комнатной температуре и изменяющемся в диапазоне от 2400 до 4140 МПа в зависимости от рецептуры. Однако модуль можно снизить пластификацией составляющих при производстве полужестких и пластичных смесей, многие из которых оказались коммерчески востребованными и конкурентоспособными на мировом рынке. Использование вместе с пластификаторами других добавок имеет важное значение для производства эластичных продуктов на основе ПВХ. Добавки включают в себя стабилизаторы, красители, наполнители, смазки и, кроме того, много специальных химикатов, таких как антипирены, противомикробные средства, УФ-поглощители и антистатик.

Для рассмотрения развития эластичных ПВХ в перспективе интересны некоторые исторические факты. Часть первых открытий, приведших к разработке удачных эластичных продуктов из ПВХ, были эмпирическими, а остальные — результатами исследований в рамках классической теории. Объем данной книги позволяет описать лишь некоторые из основных вех.

Перед началом Первой мировой войны в Германии развитие электрического освещения дало избыток карбида кальция, поскольку ацетиленовые лампы были сняты с эксплуатации. Работая на компанию *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*, Фриц Клатте обнаружил, что ацетилен может реагировать с HCl с образованием мономера винилхлорида (ВХМ), который, в свою очередь, с использованием свободно-радикальных инициаторов может полимеризоваться в ПВХ. Затем Клатте было поручено найти применения твердому, трудноперерабатываемому полимеру ПВХ. Он получил несколько патентов [1, 2], но компания *Griesheim-Elektron* в 1926 г. не стала продлевать их действие. Клатте продемонстрировал многообещающие подходы, но его группа не смогла найти достаточно хороших пластификаторов, термостабилизаторов и технологических добавок, чтобы сделать ПВХ достойным заменителем целлулоида, лаков, клеенок, покрытий вообще, волокон и т. д.

Другие немецкие компании поддерживали развитие этого направления, и к 1939 г. было разработано несколько рецептур коммерческого ПВХ. Во время Второй мировой войны нехватка обычных материалов обусловила практическое применение как эластичного, так и жесткого ПВХ в военной Германии. Сходные исследования

в послевоенной промышленности Германии дали толчок к распространению материала по всему миру [3].

Между 1926 и 1933 гг. Вальдо Семон, работавший в компании *BFGoodrich*, сделал открытие, что трикрезил фосфат (ТКФ) и дибутилфталат (ДБФ) являются эффективными пластификаторами ПВХ. Помимо этого он определил, что основной силикат белой свинцовой руды является адекватным стабилизатором для применения в рецептурах обрабатываемых эластичных ПВХ, пластифицируемых ТКФ и ДБФ. После этого компания *Goodrich* запатентовала некоторые из этих рецептур и запустила в серийное производство материалы с пленочным покрытием и пленки из них, дав им название *Koroseal* [4, 5].

В США ряд исследователей занимался поиском применения для большого избытка дихлорида этилена (ВХЕ), который был побочным продуктом в производстве хлоргидрина этилена. В 1930 г. они обнаружили, что можно производить чистый ВХМ обработкой ВХЕ едким натром. Были получены гомо- и сополимеры ПВХ из ВХМ; образцы направлены Вальдо Семону.

Компания *General Electric* разработала изоляцию и покрытие из пластифицированного ПВХ для электрических проводов и кабелей, которые были названы *Flamencol®*, что отражает их стойкость к воспламенению по сравнению с тогдашними стандартами эластичных изоляций и покрытий, производимых из натурального каучука.

В 1933 году компанией *Monsanto Chemical Company* на имя Лукаса Киридеса был зарегистрирован патент на пластификатор ПВХ — ди-2-этилгексилфталат (известный как ДЭГФ) [6]. Компания *Monsanto* продала патент *Union Carbide*, поскольку в то время была больше заинтересована в разработке прослоек из пластифицированного поливинилбутирала для лобовых стекол автомобилей и окон, чем в пластифицированном ПВХ.

По иронии процесс воздушного окисления для производства недорогого фталевого ангидрида, который затем сделал реальным производство дешевого ДОФ в Соединенных Штатах, был разработан компанией *Monsanto* [7].

Т. Л. Грешам из компании *BFGoodrich* проводил комплексные испытания и идентифицировал ДОФ как лучший доступный пластификатор для гомополимеров ПВХ, используемых для приготовления эластичного ПВХ.

Как и в Германии, Вторая мировая война стимулировала применение эластичных и полужестких ПВХ в Соединенных Штатах, Великобритании и других союзных странах. Это было вызвано недостатком резины, кожи и другого природного сырья.

После войны стало очевидно, что многие продукты из пластифицированного ПВХ, заменившие природные аналоги, имели эксплуатационные характеристики и стоимость, значительно более выгодные, чем у последних.

10.2. Типы полимеров ПВХ, используемых в эластичных приложениях

Крупнейший по объему тип ПВХ, используемый в эластичных и полужестких приложениях, — это водная суспензия гомополимера ПВХ, имеющего достаточную пористость частиц для абсорбции достаточного количества пластификатора для

получения желаемых характеристик эластичных и твердых предполагаемых конечных продуктов. Для наиболее эластичных композиций полимеры имеют значения молекулярных масс от средних до высоких, что по общепринятым нормам в среднем дает, приблизительно, от 30 000 до 60 000 атомных единиц. В терминах общепринятых испытаний, основанных на вязкости разбавленных растворов, это дает характеристическую вязкость приблизительно от 0,57 до 1,10 или константу Фикенчера от 51 до 71 [8].

Используя ртутный порозиметр для измерения пористости сырья, обычно можно требовать около 0,30 мл/г или более для материалов, используемых для производства изделий средней эластичности и приготовленных с использованием мономерных пластификаторов, и около 0,40 мл/г и более для производства высокоэластичных изделий, также приготовленных с использованием мономерных пластификаторов. В добавление к объему пор можно измерить их диаметр. Большие диаметры пор способствуют более быстрому поглощению пластификаторов.

Специализированные мягкие пластифицированные композиции на основе ПВХ, для которых требуются очень хорошие показатели остаточного сжатия, предусматривают использование сверхвысокомолекулярных ПВХ высокой пористости. Они могут демонстрировать молекулярные массы в среднем в 150 000 единиц.

Эластичные изделия из ПВХ могут быть произведены литьем под давлением или экструзией при очень высоких скоростях сдвига из низкомолекулярного ПВХ со средней молекулярной массой ниже 30 000. Однако использование ПВХ с такой низкой молекулярной массой ухудшает физические свойства, включая остаточное сжатие, относительное удлинение при разрыве, прочность, сопротивление раздиру и предел усталостной прочности. Сложно получить сверхнизкомолекулярные ПВХ с высокой пористостью частиц. Полимеры с очень низкой молекулярной массой не применяются в производстве высокоэластичных изделий, поскольку такие изделия не будут прочными.

Составление эластичных композиций на основе ПВХ для специальных ответственных применений часто предполагает много компромиссов в выборе наилучшего сырья. Например (при прочих равных условиях), чем выше молекулярная масса полимера, тем выше температура переработки, требуемая для получения оптимального плавления. Также для заданной температуры переработки применение более высокомолекулярных ПВХ проявляет тенденцию к понижению глянцевого эффекта на поверхности готового изделия. Если пониженный глянец требуется для экструдированного продукта, который в противном случае требует использования ПВХ средней молекулярной массы, необходимо применять специальный полимерный материал «с низким гляцевым эффектом», предлагаемый несколькими производителями ПВХ.

Формы частиц, диапазон размеров, распределение по размерам и значения внутренней пористости зерен ПВХ, сформированные во взвешенном состоянии или в процессе полимеризации в массе, являются функциями многих факторов, рассматриваемых в других главах этой книги (см., например, гл. 3 и 11). Для эластичных применений сферичность частиц проявляет тенденцию к обеспечению хорошего поведения объемного потока вместе с эффективной упаковкой частиц и более высокой объемной плотностью в сухих смесях. Неравномерные бугристые частицы по-

лимера, широкое распределение частиц по размерам и их высокая пористость дают низкую объемную плотность и плохое поведение объемного потока.

Для эластичных применений желателен достаточно узкое распределение частиц ПВХ по размерам, что определено в спецификациях многих пользователей. В Соединенных Штатах типичной характеристикой ПВХ общего применения, ориентированного на рынки эластичных изделий, является то, что более 99,8% частиц должны пройти через сито № 40, чьи номинальные ячейки представляют собой квадрат со стороной 420 мкм; не более 10% по весу должны задерживаться ситом № 60 (размер ячеек — 250 мкм); максимум 2% частиц должны проходить через сито № 200 (размер ячеек — 74 мкм). Контрольная точка для среднего размера частиц (СРЧ) обычно лежит между ячейками № 100 и 80, что значит между 149 и 177 мкм. Для специальных целей суспензионные ПВХ смеси в массе могут иметь СРЧ, смещенные в сторону более мелких или более крупных размеров.

Разница между методами смешения и переработки эластичного ПВХ общего назначения и техниками пластиволя для производства эластичных продуктов из ПВХ описана в разделе 10.4 и в гл. 9.

Рассмотрим различия между ПВХ, предназначенным для использования в пластиволях, и ПВХ общего назначения. Пластивольные ПВХ иногда называются дисперсионными или, преимущественно в Европе, пастообразными. Они производятся эмульгированием, микросуспендированием или специально запатентованными процессами. Обычно они содержат сферические твердые частицы с диаметром в пределах 0,1–1,1 мкм. В объемистых полимерах эти частицы обеспечивают большую площадь поверхности благодаря их малым диаметрам. Они хорошо смачиваются пластификатором благодаря содержанию ПАВ и абсорбируют некоторое его количество при смешении. Поскольку частицы состоят из твердого ПВХ, они абсорбируют пластификаторы довольно медленно при типичных температурах среды. Пластивольные смеси, приготовленные эмульсионной полимеризацией, могут быть обезвожены сушкой, распылением или коагуляцией, комбинированной с обычной сушкой. Во время сушки формируются слабые агломераты из частиц основного эмульсионного полимера, которые обычно распадаются до значительной степени в процессе помола перед использованием материала. Большинство пластивольных ПВХ рыхлые, имеют относительно низкие объемные плотности по сравнению с ПВХ общего назначения и плохие свойства объемного потока. В большинстве случаев их необходимо подвергать антистатической обработке для придания им удовлетворительной текучести в системах по переработке сыпучих материалов. Как следствие, производители часто пакетируют пластивольные материалы перед поставкой потребителю. Системы, используемые для переработки сыпучих материалов на основе пластивольных материалов, специально разработаны для этой цели, обычно относятся к определенным пластивольным смесям и используются только при больших объемах переработки.

Микросуспензионные ПВХ, используемые в пластиволях, отличаются от их полимеризованных в эмульсии аналогов как распределением по размерам частиц, так и содержанием эмульгатора. Содержание эмульгатора в них ниже, чем в эмульсионных полимерах, что способствует большей прозрачности и яркости поверхности изделий при чистых рецептурах, низкой влажностной чувствительности готовых изделий и т. п.

Другой класс ПВХ, произведенных для использования в пластизолях, называют пластизоле наполняющими полимерами. Они представляют собой материалы, синтезированные полимеризацией в суспензии и состоящие из твердых частиц меньшего размера, чем ПВХ общего назначения, но более крупных, чем у микросуспензионных пластизолевых полимеров. Логическое объяснение использования таких полимеров в пластизолях состоит, как минимум, из трех пунктов. Во-первых, они не настолько дороги в производстве по сравнению с настоящими пластизолевыми полимерами. Во-вторых, благодаря более крупным средним размерам частиц они способствуют более эффективной упаковке частиц в пластизоле при использовании совместно со стандартным пластизолевым полимером. Это делает возможным более высокое содержание ПВХ в пластизоле заданной вязкости. В-третьих, использование наполняющего полимера в пластизоле обычно дает более грубую обработку поверхности и при необходимости с менее выраженным блеском. Это важно, например, для листовых наполненных покрытий и покрытой пластизолем металлической облицовки.

Типичный гранулометрический анализ пластизолевых наполняющих смол дает следующие результаты: в соответствии с американскими стандартами сит более 99,6% частиц проходит через сито № 140, не более 5% остается на сите № 200 и более 65% проходит через сито № 325. Таким образом, их СРЧ равен или меньше 44 мкм, что совпадает с размером ячеек сита № 325.

Специальные ПВХ разработаны для производства эластичных изделий методом центробежного формования из порошков и покрытием порошком предварительно нагретых частей. Некоторые из них являются специальными сополимерами, разработанными для смешения со специальными гомополимерами и предназначенными для получения определенных эксплуатационных результатов.

Привитые сополимеры образуют другой тип смолы, используемый для получения термопластичных эластомеров (ТПЭ) и непластифицированных эластичных изделий или легко пластифицированных эластичных ПВХ низкой экстракции. Примером может служить *Vinnal VK 801*, зарегистрированный как материал, содержащий 50% ЭВА, и предложенный *Vinnalit* (образованный объединением процессов *Hoechst and Wacker* с ПВХ). Растворы виниловых смол рассматриваются в специальной литературе [9].

10.3. Строение частиц ПВХ, используемых в производстве эластичных изделий

В этом разделе рассматриваются ПВХ общего назначения, применяемые в производстве эластичных изделий. Строение частиц других ПВХ рассматривается в гл. 3, 9 и 11.

В годы зарождения индустрии ПВХ распространенной проблемой производства изделий из эластичного ПВХ вальцеванием и экструзией было образование гелевых частиц, часто такой дефект на изделия называют «рыбий глаз». Они представляют собой относительно твердые частицы ПВХ, не абсорбирующие пластификатор столь же активно, как и другие частицы полимера в композиции, и не так хорошо плавящиеся при используемых температурах переработки.

Поскольку технология полимеризации ПВХ была улучшена, появление «рыбьих глаз» в эластичных продуктах стало не такой частой или острой проблемой. Но все же такая проблема существует, поскольку наиболее частой причиной появления «рыбьих глаз» является плохая очистка полимеризационных реакторов между загрузками. Частицы ПВХ, проходящие через две или более полимеризационные загрузки, имеют склонность к пониженной пористости для абсорбции пластификаторов и содержания количества сшитого нерастворимого ПВХ, достаточного для того, чтобы помешать нормальному плавлению. Производители ПВХ, которые стараются сэкономить деньги за счет сокращения частоты и тщательности очистки реактора, производят сырье с неприемлемым количеством гелевых включений.

Особенно важной частью морфологии ПВХ является ее частично кристаллическая природа. Это качество ответственно за стойкость эластичного ПВХ к тепловой деформации, ползучести и остаточному сжатию. Когда пластифицированные ПВХ начали замещать резины в изоляциях и оболочках электрических проводов и кабелей, технологи резинового производства утверждали, что ни одна термопластическая композиция, достаточно эластичная и мягкая для удовлетворения требований к гибкости этих изделий, не сможет удовлетворить требуемым характеристикам в части сопротивления температурной деформации, просечкам, деформации сжатия, остаточному сжатию, слипанию многих изоляций внутри кабеля, истиранию и так далее. Они верили, что только сшитые резиновые смеси могут быть достаточно мягкими и гибкими и в то же время сохранять свою монолитность в жестких условиях использования и испытаний. Однако благодаря физическим свойствам и характеристикам горения пластифицированный ПВХ занял основные сегменты рынка изоляции и оболочек электрических проводов для помещений в развитых странах. Только после этого многие причины, по которым пластифицированные ПВХ удовлетворяли подобным требованиям, были раскрыты. С тех пор было разработано много ТПЭ, которые не только термопластичны, но и устойчивы к остаточному сжатию, ползучести, износу и тепловой деформации.

Конструктивные открытия в микроскопическом строении жестких и эластичных ПВХ детально рассматриваются в гл. 3, 9 и 12 данной книги, однако терминологию, разумно объясняющую поведение пластифицированного ПВХ, мы приведем здесь. Рациональная терминология, описывающая морфологию частиц ПВХ, полимеризованного в суспензии или в массе, была предложена Гейлом [10]. Нижняя ветвь размерной иерархии Гейла также распространяется на ПВХ, полимеризованные в эмульсии и микросуспензии (табл. 10.1).

Кристаллические микродомены в пластифицированном ПВХ, рассеянные среди аморфных областей, работают как поперечные связи в резинах при сопротивлении ползучести, остаточному сжатию и тепловой деформации, за исключением того, что они являются термически обратимыми. Большинство этих кристаллитов плавятся при температурах переработки и вновь формируются во время охлаждения расплавов пластифицированного ПВХ. Однако поведение в расплаве и при рекристаллизации достаточно сложное, поскольку ПВХ содержит кристаллиты различных типов, которые плавятся и изменяются в широком диапазоне температур. Их плавление и изменение зависят от типа присутствующего пластификатора. К примеру «быстро плавящиеся» пластификаторы, примером которых является бу-

Таблица 10.1. Иерархия размеров частиц мелкодисперсного ПВХ

Термин	Размер	Описание
Зерна	70–420 мкм в диаметре	Легко сыпучий порошок, получаемый в результате суспензионной полимеризации или полимеризации в массе
Агломераты первичных частиц	3–10 мкм в диаметре	Образуются в ходе полимеризации путем коалесценции первичных частиц
Первичные частицы	1 мкм в диаметре	Образуются в отдельных центрах внутри полимеризующейся системы в результате осаждения (выпадения) новообразованного полимера с формированием отдельных молекулярных агрегатов
Домены	0,1 мкм в диаметре	Наблюдается после определенных типов механической обработки ПВХ
Микродомены	0,01 мкм в диаметре	Кристаллиты, способные к удержанию порций связанных молекул, которые поддерживают целостность первичных частиц и расстояние между ними в однородном расплаве ПВХ
Вторичная кристалличность	0,01 мкм в диаметре	Кристаллиты, которые повторно образуются во время охлаждения расплава ПВХ

тилбензилфталат (ББФ), понижают температуры плавления кристаллитов и таким образом поддерживают плавление при более низких температурах переработки. «Низкотемпературные» пластификаторы, примером которых является диоктил-адипат (ДОА), изначально пластифицируют аморфные зоны ПВХ и незначительно влияют на температуру плавления кристаллитов, требуя более высоких температур переработки, чем при быстром плавлении или в случае пластификаторов общего назначения.

Производители ПВХ должны обязательно принимать во внимание явление антипластификации при использовании пластификаторов. Оно заключается в загущающем влиянии на смесь малых количеств некоторых пластификаторов, которое имеет место после расплавления и охлаждения композиции. Наиболее часто это явление проявляется для быстро плавящихся пластификаторов, в умеренной степени — для универсальных пластификаторов (общего назначения) и гораздо меньше — для низкотемпературных пластификаторов. Его наблюдают при концентрациях пластификатора примерно от 1 до 15 частей на 100 частей полимера. Но этот диапазон варьируется с изменением эффективности пластификатора. Антипластификация в основном вызвана промотированием образования кристаллитов небольшими добавками пластификаторов, которое не скомпенсировано пластификацией аморфных областей. Такая компенсация имеет место при большем содержании пластификатора. Следует отметить, что эти дополнительные кристаллиты являются кристаллитами низкотемпературного типа и не повышают температуру, при которой начинается деформация ПВХ. Напротив, она уменьшается с помощью добавок (не более 1 части) большинства пластификаторов или пластифицирующих стабилизаторов. Другие факторы, обсуждаемые в литературе в связи с эффектами антипластификации, — это водородное связывание, Ван-дер-Ваальсовы силы, стерические затруднения, малые

локализованные увеличения молекулярного порядка и уменьшенный свободный объем [11, 12].

Вклад в понимание взаимосвязи между морфологией ПВХ частиц, плавлением и реологией в процессе обработки ПВХ сделали многие исследователи. Мы упомянем лишь некоторых из них — Коллинз и Криер [13], Беренц и Фолт [14], Синглетон и Иснер [15], Пеццин [16], Коллинз и Даниелс [17], Лунге–Джорденсен [18], Саммерс [19, 20] и Розенталь [21]. Эти работы относятся как к жестким, так и к эластичным ПВХ.

10.4. Предпочтительные способы производства эластичного ПВХ

Природа ПВХ и добавок, используемых в эластичных смесях, обуславливает выбор эффективных процедур переработки материала, которые предназначены для создания первичных смесей. Наиболее широко распространенным процессом является «сухое смешение», также известное как «порошковое». Более чем 85% ПВХ, полученных в суспензии и в массе, в начальной стадии приготавливались этим способом.

Как правило, использовали мешалки большого объема с ленточной винтовой лопастью и другие типы смесительного оборудования. Для создания рецептур эластичных ПВХ с использованием жидких пластификаторов смолы с достаточной для адсорбирования жидкостей пористостью смешивают с другими ингредиентами, чтобы позволить им как следует взаимно диспергироваться вплоть до уровня отдельных частиц. Получаемый в результате продукт — это сыпучий порошок. В большинстве случаев в процессе смешения композицию необходимо подогревать, чтобы ускорить адсорбцию пластификаторов в полимере и исключить потерю продукта в результате образования нежелательных комков влажных пигментов или наполнителей. Основным недостатком больших смесителей заключался в том, что время цикла, необходимое чтобы достичь требуемой однородности смеси, слишком велико. Это требовало значительных технических затрат, а от оператора — большого опыта, чтобы определить оптимальный порядок и время добавления индивидуальных ингредиентов. Как следствие, значительный объем брака в ходе оптимизации процесса смешения и при внедрении в производство новых рецептур.

На тему сухого смешения рецептур, предназначенных для эластичного ПВХ, существует множество исследований. Диффузия жидкого пластификатора в частицы ПВХ является кинетическим процессом, скорость которого изменяется обратно пропорционально вязкости пластификатора [22]. Во время сухого смешения жидкий пластификатор проникает внутрь частиц ПВХ в аморфную матрицу, окруженную кристаллитами. Кристаллиты остаются нетронутыми из-за термодинамического барьера, который предотвращает их плавление до того момента, пока не будет достигнута определенная температура. Последнее зависит от особенностей пластификатора или смеси пластификаторов, которые использовались в конкретном случае, и молекулярной массы ПВХ. Исследуя параметр взаимодействия Флори–Хиггинса χ для различных пластификаторов с ПВХ, Анагностопулос с сотр. [23] разработали высокотемпературный тест плавления, с его помощью легко измеряют

температуры, при которых плавятся ПВХ различных молекулярных масс в пластификаторе. Эти температуры плавления выше, чем температуры каплепадения при сухом смешении.

Сухая смесь представляет собой нерасплавленную смесь ПВХ, пластификатора и других ингредиентов. Парк разработал метод непрерывного тестирования по появлению отпечатков при надавливании (*pressure stain test*) [24] для сухих смесей ПВХ. Этот метод определяет точку в цикле сухого смешения, когда смесь более не оставляет пятен на коричневой бумаге или листах сигаретной бумаги, между которыми ее сдавливают. Это коррелирует с лабораторным тестом на время высушивания (*dry time test*) ASTM D2396.

С практической точки зрения цикл сухого смешения завершен, когда после охлаждения сухая смесь легко проходит через воронку или загрузочное отверстие экструдера и не слипается при хранении. Сухие смеси пластифицированных ПВХ являются пересушенными, если они похожи на мелкий порошок и в последующих технологических операциях плавятся с большим трудом по сравнению со смесями, полученными с более коротким циклом смешения. Последние слегка более увлажненные и менее сухие, но все еще обладают хорошей сыпучестью и неслипаемостью.

Низкоскоростные аппараты сухого смешения обычно имеют тип ленточно-винтовой мешалки. Они представляют собой объемные полуцилиндрические горизонтальные смесители, оснащенные кожухом, окружающим боковые и нижнюю поверхности, через которые может производиться нагрев или охлаждение. Для смешения радиальные лопасти монтируются на горизонтальном валу, вращающемся со скоростью от 40 до 70 оборотов в минуту.

Среднескоростные сухие смесители обычно состоят из горизонтальной цилиндрической камеры, покрытой оболочкой, с аксиально смонтированными лопатками, которые могут двигаться достаточно быстро для создания эффекта псевдооживления ПВХ во время смешения.

Инвестиции могут быть оправданы только при использовании для эластичных ПВХ порционных, высокоскоростных и высокоинтенсивных аппаратов для сухого смешения, которые обычно состоят из вертикального барабана с дном в форме тарелки, через центр которой проходит вал механизма передачи. На этом валу закреплен один и более рядов перемешивающих лопаток. Через вершину смесителя проходит перегородка, которая может быть герметично соединена с барабаном. При скорости вращения вала, подходящей для перемешивания смеси данной рецептуры, процесс происходит с выделением достаточного количества тепла за счет трения для подъема температуры порции до желаемой температуры каплевыпадения, например, 105 °С в промежутке от 4 до 8 мин. Все эти высокопроизводительные мешалки имеют числа Фруда* значительно выше единицы.

Типичные скорости вала находятся в диапазоне от 500 до 1200 оборотов в минуту при скоростях кромки лопасти от 10 до 50 м/с. Обычный объем загрузки составляет от 80 до 200 кг. Некоторые из этих смесителей сконструированы в целях поддержания глубокого вакуума и продувки воздухом во время смешения для удаления

* Число Фруда = $R\omega^2/g$, где R — радиус лопасти; ω — угловая скорость, рад/с; g — ускорение свободного падения в соответствующих единицах.

следов нежелательных летучих компонентов, таких как влажность или остаточный мономер винилхлорида [25]. В этих смесях ПВХ и другие ингредиенты становятся текучими во время процесса.

Высокоскоростные смесители обычно разгружаются в менее скоростные, закрытые кожухом ротационные охладители с числом Фруда меньше 1. Охладители приносят небольшое количество тепла за счет трения и охлаждают посредством поступления холодной воды в их кожухи. Чтобы избежать внешней конденсации влаги из окружающего воздуха, замораживающие рассолы в этих охлаждающих кожухах не используются. К эластичным ПВХ композициям, синтезированным с использованием твердых пластификаторов, полиолефиновых эластомеров (ПОЭ) и совместителей, были применены специально разработанные процедуры смешения.

Марки типичных высокопроизводительных мешалок — *Henschel, Papenmeier, Welex* и *Littleford*.

Для сокращения циклов смешения перед добавлением в смеситель сильно вязкие пластификаторы (полимерные жидкости) обычно подогревались.

На многих фабриках охлажденная сухая смесь по пневмотрубопроводу перемещается во внутреннее хранилище, прежде чем быть загруженной в технологическое оборудование или устройства промежуточной обработки. Она не должна спекаться во время хранения и должна без труда, равномерно протекать через загрузочные воронки оборудования, например, экструдеров и дозаторов.

Из временного хранилища сухие смеси по конвейеру направляются в пластифицирующие аппараты, такие как экструзионные смесители, смесители Бенбери, смесители непрерывного действия Феррела, сопластикатор Басса и системы плавления, производимые компаниями *Coperion, Krauss-Maffei, Leistritz, Reifenhauser* и многими другими. Горячий пластифицированный ПВХ может затем направляться в гранулирующие аппараты и продаваться в виде гранул из смесей. С другой стороны, эта смесь может направляться прямо в перерабатывающее оборудование, такое как экструдеры, вальцы или литьевые формы.

Другой тип смешения для изготовления изделий из эластичного ПВХ включает в себя совмещение жидких пластизолов. Это делается на оборудовании для смешения жидкостей с использованием ПВХ класса пластизолов, подходящих пластификаторов и других добавок как, например, стабилизаторов, наполнителей, пигментов и прочих. Они могут включать модификаторы вязкости, агенты для удаления воздуха и растворители, которые специально предназначены для применения в пластизолах, модифицированных пластизолах и органосолах, рассматриваемых ниже в разделе 10.5 и гл. 11.

Типичным оборудованием, используемым при производстве пластизолов, являются перевернутые конические смесители *Nauta*, планетарные мешалки, высокоскоростные мешалки Коулса (*Cowles*), среднескоростные силовые мешалки *Ross* и трехвалковые вальцы.

В большинстве случаев пластизоли представляют собой композиции, деаэрированные после перемешивания и хранившиеся при регулируемых температурах, предпочтительно при 23 °С или ниже, для предотвращения форсированного теплом наращивания вязкости и других связанных со старением изменений в их ожидаемых реологических свойствах.

Пластиволи перерабатываются в конечные изделия посредством формирующих жидкость процедур с последующим телеобразованием и плавлением в печах. Наибольший объем пластизолей идет на производство напольных покрытий, многие из которых дополнены пластичной подкладкой, покрытой вспенивающимся пластизо-лем, на который с помощью чернил, содержащих ингибитор вспенивания, наносит-ся рисунок и затем покрывается износостойким слоем чистого пластизоля.

10.5. Составление смесей эластичного ПВХ

10.5.1. Разработка рецептуры

Существуют два общих подхода к составлению рецептур эластичных ПВХ-смесей. Когда разрабатывается новый проект, для которого пока неизвестны точные техни-ческие требования, набор приблизительных потребностей оценивается интуитивно. Составляются пробные рецептуры, в рамки свойств которых укладываются прибли-зительные потребности, и части или изделия, подвергающиеся эксплуатационным испытаниям. Процесс повторяется до тех пор, пока не получается продукт, удов-летворяющий сформулированным требованиям, или пока проект не закрывается по причине нецелесообразности или слишком высокой стоимости.

Технические и экономические требования к новому продукту включают в себя физические и оптические свойства материала, устойчивость к теплу и свету, декора-тивные, электрические и токсикологические требования, плотность, запах, допусти-мые затраты и так далее. Должны быть определены спецификации и квалификаци-онные испытания, включая необходимость проведения испытаний потребителями или оценок независимыми экспертами, такими как *Underwriters' Laboratories* или ла-боратории поставщиков и потребителей. Чтобы продолжать разработку, необходи-мо оценить общую стоимость программы разработки и потенциальную рентабель-ность нового продукта.

10.5.2. Общие проблемы разработки рецептуры

В производстве эластичных ПВХ термин «составление смеси» имеет специальное значение в зависимости от того, применяется ли он к твердым или жидким систе-мам. Для твердых систем основными шагами являются процедуры смешения твер-дой сухой смеси с жидкими ингредиентами или влажной смеси и последующая пластификация сухой или влажной смеси до тех пор, пока она не потечет правиль-ным образом в формовочное оборудование, где расплав формируется в готовое изде-лие. Заключительным шагом является охлаждение горячего изделия, пока оно не потеряло требуемую форму.

Для пластизолей и органозолей составление смеси означает равномерное вмеша-вание полимера и других твердых компонентов в жидкие пластификаторы с тем, чтобы достичь заданных реологических свойств, подходящих для последующих процессов формования жидкостей (нанесение покрытия реверсивным валком, цен-тробежное литье, нанесение покрытия окунанием, напыление покрытия, литье под давлением и т. д.) с последующим плавлением или микроволновой обработкой и, наконец, охлаждением до того, как продукт потеряет желаемую форму.

Для латексных ПВХ компоненты обычно добавляются в водный раствор, эмульсию или дисперсную систему и смешиваются с основным латексом легким взбалтыванием так, что это не вызывает загустения самого латекса или их смеси. Затем смешанный латекс вносится в субстрат для последующего нанесения обычными для латекса способами: это окунание, пропитка, коагуляция, нанесение реверсивным валком, напыление и т. д. Затем вода испаряется, и при необходимости продукт расплавляется и охлаждается.

Когда к разработке продукта привлекаются другие компании, важность полноценного контакта между ними трудно переоценить. Приведем пример неудачного запуска продукта: будильники с корпусами из ударопрочного полистирола (УПС) упаковывала сторонняя компания, используя при этом ПВХ-пленку. После продажи часов было обнаружено, что все корпуса из УПС были испорчены из-за миграции пластификатора из упаковки. Производителя упаковки не проинформировали о том, что пленка будет в контакте с УПС. Проблема была решена путем замены промышленного фталата, изначально использовавшегося в смеси, его более высокомолекулярным аналогом и тримеллитатом и усовершенствованием процедуры упаковки.

Иногда производство изделий из ПВХ становится жертвой составителей рецептов, которые поставляют смеси из самых дешевых составляющих, удовлетворяющих начальным условиям, но при этом не обеспечивают необходимых эксплуатационных свойств и стойкости к старению. Примером пластифицирования ПВХ дигексилфталатом могут служить папки-скоросшиватели, покрытые ПВХ-пленкой. При контакте с фотокопированными материалами скоросшиватель как бы «поднимал» краски и разрушал вид копии.

Часто проблемой, встающей перед производителями ПВХ-смесей, является отсутствие оптимального сырья привлекательной стоимости. Например, производитель А может иметь емкость для хранения ПВХ, К и L вместе с пластификаторами P, Q и R. Производитель В имеет более широкие возможности для хранения сырья и более привлекательные условия поставщиков (например, в виде скидок) на приобретение полимерных материалов, пластификаторов и пр. Благодаря более низким накладным расходам производитель А имеет преимущество до тех пор, пока он ограничивается своей рыночной нишей. Но изделия производителя В имеют лучшее соотношение цены и производительности в других сегментах рынка благодаря лучшей ситуации с сырьем и более разнообразному оборудованию для приготовления смесей.

В условиях конкуренции производители смесей вынуждены совершенствовать свои процедуры смешения и пластификации или модернизировать оборудование. Например, медленное сухое смешение может представляться узким местом производства, вызванным применением полимерного пластификатора или медленно перемешиваемого сухого мономерного пластификатора, такого как дитридецилфталат (ДТДФ). Одним из подходов является составление новой смеси, но проблемы проще избежать путем предварительного нагрева пластификаторов перед их добавлением в смеситель и/или более высокой скоростью смешения, или применением более пористого ПВХ.

Идеальная ситуация складывается на производстве, где смешивающее, пластифицирующее и формирующее оборудование оптимизировано под производимые про-

дукты. На более старых предприятиях обычной практикой является оптимизация объема производства подбором сырья. В таких случаях производители используют самый низкомолекулярный ПВХ-полимер, удовлетворяющий эксплуатационным требованиям, вместе с экономически оправданным максимальным количеством технологической добавки и максимально быстро плавящейся системой пластификации, соответствующей требованиям к конечному продукту.

На вальцовочных производствах, производящих тонкие пленки, пластифицированная загрузочная масса пропускается обычно через сетчатый экструдер для исключения побочного загрязнения смеси металлом. Такие сетки должны обеспечивать реологические свойства смеси и производительность вальцовочной машины по смеси. Плавильная сетка, разработанная для высокоэластичных составов, имеет тенденцию к перегреву жестких смесей при желаемой производительности. Это может ограничивать эксплуатационную гибкость валковых линий с учетом перехода от пластичных смесей к жестким и обратно. Аналогичным образом оборудование, предназначенное для производства смесей, нарезанных кубиками или гранулированных, также должно соответствовать реологическим свойствам линии производимых композитов для достижения оптимального количества проходящего материала. Эксплуатационная гибкость может быть достигнута распределением порций между смесителями, грануляторами и машинами для нарезания кубиков.

Нарушение эксплуатационных свойств в отношении устойчивости к остаточному сжатию, усталостной прочности после повторяющихся сгибаний, сопротивления истиранию, экстракции пластификатора маслами и жирами и растрескивания жесткого материала под воздействием окружающей среды при контакте с эластичной частью ПВХ часто можно исправить переходом к более высокомолекулярным ПВХ в жестких смесях, более высокомолекулярным пластификаторам и/или введением технологических добавок или «пластификаторов» вместо части пластифицирующей системы в эластичном ПВХ. Для поддержания объема проходящего материала, несмотря на более высокую вязкость расплава, разработчик рецептур обычно вынужден подгонять системы стабилизаторов и смазок для обеспечения более высоких температур расплава.

Для композитных продуктов, таких как ткани с покрытием или ковры с подкладкой из эластичных виниловых материалов, полученных покрытием пластизолом или ламинированием, температура расплавления ПВХ не должна превышать допустимую для волокон ткани или ковра. Это крайне важно в случае волокон полиолефинов. Подходящие низкие температуры расплавления ПВХ-композиции часто могут быть достигнуты применением сополимерных смол и быстро плавящихся пластификаторов, таких как бутилбензилфталат (ББФ) или дигексилфталат (ДФФ).

Для автомобильных виниловых грунтовок и герметиков выбор легкоплавких полимеров и пластификаторов продиктован температурами красильных печей. Полностью расплавленные виниловые грунтовки выдерживают значительные воздействия и улучшают эксплуатационные качества покрытия автомобиля, в частности, в регионах, где зимой дороги активно посыпаются солью. Из-за плохо расплавленных грунтовок лакокрасочное покрытие не будет соответствовать необходимым эксплуатационным качествам.

В продуктах из эластичного ПВХ, которые вспенивают во время переработки, независимо от того, используется в них пластизольная технология или техника горячего расплава, характеристики плавления системы полимер–пластификатор должны соответствовать поведению пенообразующего агента–стабилизатора для обеспечения производства изделий из вспененного материала хорошего качества с закрытыми ячейками одинакового размера. Для получения последовательно удовлетворительных результатов необходим строгий контроль реологических свойств и температурно-временных зависимостей.

Иногда процессы экструзии, литья под давлением, термоформования и приготовления смеси нарушаются из-за загрязнения формы. Это проявляется в образовании липких отложений на горячих поверхностях технологического оборудования, включая вальцы, шнеки, головки, формы и т. д. Внешний вид готовых изделий ухудшается уже на ранних стадиях загрязнения формы. Если это не распознается и не исправляется, это может привести к катастрофе, например, поломке шнека.

Загрязнение формы происходит из-за осаждения и перехода продуктов окисления и/или гидролиза из компонентов смеси (обычно системы стабилизатора и смазки). Первичное загрязнение, если его не обнаружить и не исключить, затем формируется окклюдирующими твердыми компонентами рецептуры, например, красителями, наполнителями и замедлителями дымообразования и горения.

Иногда загрязнение формы можно устранить в процессе переработки временным увеличением количества абразива, такого как тальк, или смазки, например, стеариновой кислоты, в составе рецептуры. Для некоторых смесей загрязнение формы предотвращают включением в нее небольшого количества обезжиривающего агента (например, талька или нескольких гранул диоксида кремния). Часто процедуру, нарушаемую загрязнением формы, необходимо прервать и вручную или машинным способом очистить металлическую поверхность оборудования. По проблемам постоянных загрязнений необходимо консультироваться с поставщиками сырья. Липпольд опубликовал обширное исследование загрязнения форм [26].

Регламентирование загрязнений настолько разнится от региона к региону, что бессмысленно вводить общие правила борьбы с ними. Технологи вынуждены избавляться от твердых, жидких и газообразных отходов и испарений, производимых во время переработки эластичных ПВХ, в соответствии с местными правилами (см. гл. 18).

10.5.3. Свойства, обычно определяемые для полужестких и эластичных продуктов из ПВХ

Изначально прочность и удлинение при разрыве (тест *D-638* Американского общества по испытанию материалов (*ASTM*)) зависят не только от количества и типа пластификатора или эластификатора, присутствующего в рецептуре, но также и от молекулярной массы полимера. Полимеры с более высокой молекулярной массой в полностью расплавляемых смесях дают более высокую прочность и удлинение при разрыве. 100%-ный модуль упругости, определяемый как напряжение растяжения при 100%-ном удлинении, — это важная мера жесткости пластифицированного

ПВХ, поскольку ее относительно легко измерить точно и с хорошей воспроизводимостью. По историческим причинам ДОФ обычно рассматривается как основной пластификатор для ПВХ. При 23 °С (для ПВХ средней молекулярной массы) ДОФ в объеме 25 частей на 100 частей ПВХ дает величину 100%-ного модуля около 22,8 МПа (3300 фунтов на кв. дюйм), что классифицируется как полужесткий уровень. Уровень ДОФ между 35 и приблизительно 85 частями на 100 частей ПВХ (100%-ный модуль равен 4,45 МПа или 650 фунтов/кв. дюйм) дает эластичный ПВХ. Выше 85 частей ДОФ ПВХ называют высокоэластичным.

При сравнении эффективностей различных пластификаторов обычно используются факторы замены (ФЗ) в сравнении с ДОФ. Однако большинство авторов рассчитывают их по измерениям твердости по Шору, которая не связана строго со 100 %-ным модулем (более подробно см. гл. 5).

Температура хрупкости эластичного ПВХ обычно измеряется по тесту *D746 ASTM*, представляющему собой холодное ударное испытание, проводимое на образцах, отштампованных из стандартных испытательных листов толщиной $1,9 \pm 0,25$ мм. Однако для каландрованных пленок ПВХ иногда предпочитают использовать ударный тест Месланда (*ASTM D 1790*). Это испытание проводится для пленок толщиной 0,25 мм и тоньше при специально определенных ударных нагрузках. Результаты этих испытаний зависят от направления отбора образцов и направления сгиба в следствие эффектов молекулярной ориентации при пластификации. Вне США предпочтение часто отдают другим испытаниям (по региональным стандартам).

Часто в коммерческих лабораториях низкотемпературные свойства эластичных ПВХ оцениваются на основе измерений жесткости в соответствии с тестом *ASTM D 1043*, который измеряет предполагаемый модуль жесткости (G) при различных температурах. При проведении теста *D 1043* угловое смещение может продолжаться за пределами области эластичности материала при более низких температурах, так что результат оказывается «предположительным», а не фактическим модулем эластичности (E), измеренным по тесту *ASTM D 747*. Чтобы перевести G в E , делается упрощение, что $E = 3G$. Оно является верным, когда при условиях испытания коэффициент Пуассона материала равен 0,5. Температура, при которой $E = 931$ МПа, называется температурой изгиба (T_{br}), то есть температурой, при которой предполагается потеря материалом его эластомерных свойств. Иногда упоминается и температура $T_{\frac{1}{2}}$ ($E = 6,90$ МПа), рассматриваемая в качестве верхнего предела эффективного температурного диапазона материала.

Научные лаборатории обычно используют более точные методы измерения модулей как функций температуры.

Стойкость к истиранию эластичного ПВХ часто измеряется по испытанию на истирание Тейбера (*ASTM D 4060*). Результаты приводятся в виде потери веса за 1000 циклов при условиях, согласованных между заинтересованными сторонами. Результаты имеют большое значение для производства грунтовок для автомобилей, подошв для обуви, напольных покрытий, конвейерных лент и электрических шнуров, используемых в агрессивных условиях.

Твердость материалов из эластичного ПВХ обычно характеризуется твердостью по Шору (*ASTM D 2240*) с использованием шкалы А. Иногда для полужестких композиций, включающих в себя пластификаторы в объеме, эквивалентном 40 частям

ДОФ и ниже, используется шкала *D*. Крайне необходимо выдерживание испытуемых образцов при температуре испытаний. Также очень важен процесс старения после переработки, происходящий благодаря медленному реформированию кристаллитов ПВХ. Для получения точных результатов рекомендуется проводить как минимум одну неделю старения при 23 °С. Следует отметить, что значения твердости по Шору быстро падают в течение первых нескольких секунд после контакта образца с отлитым образцом, а затем в процессе старения возрастают. Для ПВХ *ASTM* определяет использование отлитых образцов толщиной 0,64 см. Для каландрованных или экструдированных пленок и листов лаборатории используют образцы с разной толщиной, но это дает менее точные результаты.

При проведении контроля качества операторы никогда не ждут стабилизации твердости по Шору перед тестированием. Они определяют конкретные периоды старения и выдержки обычно менее чем за один день.

В Великобритании обычно пользуются Британским стандартом мягкости (*BS 2782:32A*). Это испытание хорошо коррелирует с тестом на твердость по Шору со шкалой *A* (15 с) в том смысле, что график твердости по Шору относительно *BS* представляет собой прямую линию. Как и в случае испытаний на твердость по Шору, такие же соображения применяются к старению и выдерживанию образцов из эластичного ПВХ.

Для эластичного ПВХ, используемого в качестве первичной изоляции электрических проводов и электроизолирующих лент, особенно важными являются электрические свойства. Обычно используемые испытания включают тесты на диэлектрическую проницаемость (*ASTM D 150*), прочность на пробой (*ASTM D 149*), а также объемное и поверхностное сопротивление (*ASTM D 257*). Испытание изоляции на сопротивление, проводимое лабораториями *UL* по технике безопасности в США, предназначено для композиций, применяемых в качестве изоляции проводов, используемых во влажных местах.

Огнеупорность большинства эластичных ПВХ меньше, чем у жестких. Однако смеси могут составляться таким образом, чтобы соответствовать строгим требованиям по горючести, как, например, для огнестойких кабелей, не содержащих полихлорвинила. Такие провода должны быть достаточно гибкими для укладки в ограниченном пространстве, а также должны пройти тест *UL-910 (NFPA 262)* [27]. Другие испытания на воспламеняемость, часто применяемые к продуктам из эластичного ПВХ, включают в себя: тест *UL-VW-1 (Vertical Wire Flame Test)*; испытание на кислородный индекс (*ASTM D 2863*); испытание *DOT 302 MVSS* для материалов, используемых для отделки автомобилей; испытание *UL-94*, проводимое в горизонтальном или вертикальном режиме; испытание *UL 1581 (Vertical Tray Flame Test)*; испытание *UL-1666* для вертикально идущих кабелей.

Cone Calorimeter Test (ASTM E 1354) может быть использован для классификации небольших образцов эластичных материалов по выходу теплоотдачи после воспламенения, легкости воспламенения и выделению затемняющего дыма. Это испытание универсально, поскольку поток тепла, воздействующий на образцы, может варьироваться в пределах приблизительно от 10 до 100 кВт/м². Скорость теплоотдачи, скорость потери массы образцом и объем дыма измеряются или вычисляются из измеряемых параметров.

вылетает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Для оценки дымовыделения до сих пор используется испытание в дымовой камере НБС (*ASTM E 662*), поскольку многие лаборатории имеют соответствующее оборудование. В то же время результаты конической калориметрии признаются более значительными.

Измерение токсичности дыма, выделяемого горящим ПВХ, весьма сложно и противоречиво. Эта проблема рассмотрена в гл. 13.

Другие испытания, применяемые к изделиям из эластичного ПВХ, включают сохранение удлинения после старения в печи, стойкость к извлечению пластификаторов химическими агентами, стойкость к атмосферным воздействиям, устойчивость к травлению и действие на вкус и запах продуктов питания, упакованных в эластичный ПВХ. Физические и электрические испытания ПВХ рассмотрены в гл. 12.

10.6. Добавки, используемые в композициях эластичных ПВХ

10.6.1. Жидкие пластификаторы и твердые эластификаторы

Первичные пластификаторы являются основными добавками, отвечающими за придание ПВХ эластичности. Они подразделяются на мономерные, полимерные пластификаторы, смолы и специальные ингибиторы горения. Они представляют собой слабо летучие жидкости, обладающие такой полярностью и прочими характеристиками, которые делают их хорошо совместимыми с ПВХ и предотвращают их выдавливание из пластифицированного ПВХ при приложении среднего по величине давления [28].

Вторичные пластификаторы представляют собой слабо летучие жидкости, имеющие такую совместимость с ПВХ, которая позволяет использовать их совместно с первичными пластификаторами как часть пластифицирующей системы, но которые эксудировать при индивидуальном использовании. Типичным примером вторичных пластификаторов для ПВХ являются хлорированные парафины, используемые по причине их низкой стоимости и более низкой горючести по сравнению с большинством первичных пластификаторов.

Существует несколько типов твердых эластификаторов для ПВХ, среди которых совместимые нитрильные каучуки, совместимые полиуретаны, совместимые полиэферы, терполимеры этилена, окиси углерода и винилацетата и некоторые полиакрилаты. Многие называют эти материалы «пластикаторами» ПВХ, чтобы отличать их от жидких пластификаторов. Эти твердые материалы главным образом используются в термопластичных эластомерных (ТПЭ) смесях и специальных материалах на основе ПВХ, некоторые из которых имеют пониженную горючесть и низкое дымовыделение, для использования, например, в кабелях для внутренней проводки. Оптовая стоимость этих пластификаторов выше, чем у большинства пластификаторов. При использовании как самостоятельные эластификаторы ПВХ пластификаторы дают вещества с большей вязкостью расплава, чем у соответствующих пластифицированных составов с такой же твердостью и эластичностью. Подробно пластификаторы ПВХ и теории пластификации обсуждаются в гл. 5.

Определение пластификаторов, утвержденное *IUPAC* в 1951 г., до сих пор актуально: вещество или материал, включенный в другой материал (обычно пластик или

Нарушение авторских прав может повлечь за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

эластомер) для увеличения его эластичности, технологичности или растяжимости. Пластификатор может уменьшать вязкость расплава, понижать температуру перехода второго порядка или модуль упругости продукта. Для сравнения, технологическая добавка улучшает перерабатываемость без обязательного уменьшения вязкости расплава или жесткости продукта.

Практические требования к пластификатору, пригодному для применения с ПВХ, следующие. Он должен быть экономически выгодным, стабильным, неярко окрашенным, совместимым с ПВХ, хорошо диспергируемым в нем, должен обладать низкой летучестью, практически не иметь запаха, быть нетоксичным, обладать хорошей устойчивостью, а также не должен негативно взаимодействовать с другими необходимыми составляющими рецептуры или, иначе, не ухудшать конечные свойства продукта, с которыми связано его применение.

При количественном определении поведения отдельных пластификаторов в ПВХ теория пластификации работает сравнительно точно. Когда применяются смеси пластификаторов из разных семейств, соответствия между параметрами практического применения и научными измерениями, производимыми на идеализированных системах, становятся слишком грубыми, чтобы определить последние как стандарты для предсказания работы пластифицированного ПВХ в условиях, определенных для него рынком. Однако для отдельных новых веществ, предполагаемых как пластификаторы, вычисленные или измеренные величины параметров, таких как параметры водородного связывания, параметры взаимодействия Флори–Хаггинса, диэлектрические постоянные, дипольные моменты и параметры растворимости могут быть использованы для предсказания их совместимости с ПВХ.

Исходные пластификаторы, используемые в ПВХ, относятся к следующим семействам: диалкил *орто*-фталаты, алкил бензилфталаты, диалкилтерефталаты, эпоксиды, сложные алифатические карбоксильные диэфиры, полимерные вещества типа полиэфиров, сложные фосфатные эфиры, сложные эфиры тримеллитовой кислоты, сложные эфиры бензоатов и дибензоатов, сложные алкильные сульфоновые эфиры фенола и крезола, а также смешанных типов.

В Энциклопедии Пластмасс за 2003 г. упоминается 402 пластификатора, из которых 279 определяются как совместимые с ПВХ. Приводится также список из 40 поставщиков.

Сложные эфиры диалкил *орто*-фталата являются пластификаторами, наиболее часто применяемыми в ПВХ. Спирты берутся из ряда от гексила (C_6) до тридецила (C_{13}) и могут быть как линейными, так и разветвленными. Увеличение степени разветвленности спирта дает пластификатор с более высокой летучестью, в большей степени подверженный окислению, менее хрупкий при низких температурах в ПВХ и имеющий большее объемное удельное сопротивление в смесях ПВХ. Ди-2-этилгексилфталат, известный как ДЭГФ или ДОФ, является пластификатором, принятым за промышленный стандарт общего назначения (ОН), с которым все остальные диалкилфталаты и пластификаторы ПВХ сравнивают с помощью их факторов эффективности (ФЭ).

В дополнение к рекомендациям, основанным на собственном опыте, о том как использовать пластификаторы, некоторые поставщики рассчитывают точные концентрации своих пластификаторов, требуемых для стандартного ПВХ, благодаря

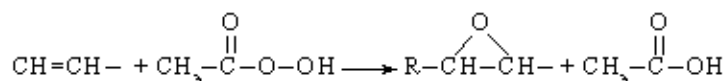
которым можно получить необходимый набор физических свойств. При выборе наилучшего фталатного пластификатора, применяемого в каждом конкретном случае, руководствуются экономическими расчетами, токсикологическими правилами (если требуется), простотой обработки и эффективностью при конечном использовании.

Алифатические карбоксильные диэфиры, такие как фталаты, обычно определяются аббревиатурами. Они основаны на алифатических двухосновных кислотах, этерифицированных спиртами из ряда от C_7 до C_{10} . Двухосновные кислоты имеют углеродное число, варьируемое от C_5 (глутаровая) до C_{10} (себациновая), ди-2-этилгексиладипат известен как ДОА. Азелаинаты и адипаты не понижают температур плавления поливинилхлоридных кристаллитов до такой степени, как это делают соответствующие фталаты, но они более эффективно пластифицируют аморфные зоны ПВХ, а также имеют более низкую молекулярную массу и удельный вес. Следовательно, при том же весе они придают большую эластичность и лучшие низкотемпературные свойства. По сравнению с ДОФ ДОА хуже совместим с ПВХ и обладает значительно большей летучестью. Применение ДОА в пленках для упаковки готовых продуктов питания регулируется Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (США).

Большинство полимерных пластификаторов типа полиэфилов являются продуктами конденсации гликолей с двухосновными органическими кислотами. Наиболее часто используемыми материалами являются 1,3-бутиленгликоль и адипиновая кислота. Спирты C_8 или C_{10} обычно применяют для остановки полимеризации при средней молекулярной массе от 1 000 до 8000. Полимерные пластификаторы, оборванные кислотой, не так стабильны в окружающей среде по сравнению с их аналогами, оборванными спиртами. Основным преимуществом полимерных пластификаторов перед мономерными пластификаторами общего назначения является более высокая устойчивость. Основные недостатки следующие: более высокая цена, более низкая эффективность пластификации, худшие низкотемпературные свойства и пониженная экологическая устойчивость конечных продуктов, подвергаемых воздействию различных комбинаций тепла, влажности, ультрафиолетового излучения и/или активных микробных культур. Применяемые на практике рецептуры часто содержат смеси полимерных и мономерных пластификаторов.

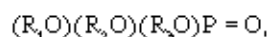
Пластификаторы на основе сложного эфира тримеллитовой кислоты получают реакцией тримеллитового ангидрида с пластификаторными спиртами. Три-2-этилгексил тримеллитат известен как TOTM. Эти сложные эфиры представляют собой современный уровень слабо летучих мономерных пластификаторов. В основном они используются в изоляциях электрических проводов, эксплуатируемых при температурах от 90 до 105 °С, а также в оболочках кабелей и прочих изделиях, требующих пластификаторы менее летучие, чем те, которые используются с более высокомолекулярными фталатами. Адамс рассмотрел ситуацию с использованием тримеллитатных пластификаторов в США в работе [29].

Эпоксидные пластификаторы содержат оксирановые кислородные группы в своих молекулах, которые образуются за счет эпексидирования олефиновых двойных связей в исходном сырье:



Они используются в качестве дополнительных стабилизаторов совместно с соответствующими смешанными металлическими стабилизаторами и некоторыми типами более новых стабилизаторов. Наиболее часто применяемыми эпоксидами являются эпоксицированное соевое масло (ЭСМ) и эпоксицированное льняное масло (ЭЛМ). Их недостатком является то, что они представляют собой питательную среду для плесеней, некоторых бактерий и грибов. Грамотные составители рецептур используют эпоксиды в малых количествах, поскольку оксиановая кислородная группа очень хорошо совмещается с ПВХ. Использование больших количеств ЭСМ или ЭЛМ приводит к риску возникновения клейкого «налета» при фотоокислении или гидролизе оксиановой кислородной группы. Для получения стабилизирующего действия кислорода оксиановой группы без риска выступления на поверхность или атаки микробов некоторые составители смесей используют эпоксидные смолы, несмотря на то, что они стоят дороже, чем ЭСМ или ЭЛМ.

Пластификаторы на основе фосфатных эфиров, производимые из оксидов фосфора, имеют следующую общую структуру:



где R_1 , R_2 , и R_3 – алкильные или арильные фрагменты.

Имеются многочисленные пластификаторы на основе триарильных или алкиларильных фосфатов. Их стоимость выше, чем у фталатных аналогов, но они отлично совместимы с ПВХ и горят с меньшим выделением тепла по сравнению с теми же фталатами. Фосфатные эфиры используются главным образом в огнезащитных и дымоподавляющих рецептурах.

Дибензоат дипропиленгликоля является примером пластификаторов на основе сложных эфиров бензойной кислоты, которые в основном используются в устойчивых к загрязнению половых покрытиях.

Несколько смешанных пластификаторов используются достаточно для упоминания здесь. Некоторые эфиры лимонной кислоты, например, ацетил три-*n*-гексилцитрат и бутирил три-*n*-гексилцитрат, находят специальное применение в производстве пакетов для крови и пищевых пленок. Цитраты также используются в игрушках, производимых с помощью пластизольного процесса и предназначенных для маленьких детей. Полимеризующиеся пластификаторы также пригодны для специального использования в изоляции электрических проводов, соединяемых сплавлением, для которых сокращение изоляции при повышении температуры недопустимо. Фенольные алкильные эфиры сульфокислоты продаются в Европе под маркой *Mesamol*®. *Texanol Isobutyrate*® (*TXIB*) используется как летучий пластификатор/разбавитель, понижающий вязкость пластиволей, применяемых для листовых половых покрытий и койлкоутинга. Специальные огнезащитные пластификаторы представлены материалом *Great Lakes DP-45*, который является эфиром тетрабромфталевой кислоты, проявляющим замечательные огнезащитные свойства и низкую эффективность пластификации благодаря его высокой молекулярной массе и высокому удельному весу

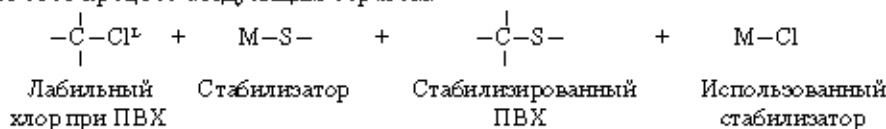
Вторичные пластификаторы, наполнители и разбавители включают хлорированные парафины, нафтеновые углеводороды, алкилированные ароматические углеводороды и некоторые линейные парафины.

10.6.2. Стабилизаторы на основе свинца

Стабилизаторы применяются в эластичных ПВХ композициях для предотвращения деструкции во время переработки и формования конечной формы изделия. В основном благодаря давлению со стороны защитников окружающей среды, а также частично благодаря результатам фундаментальных исследований, за последние 20 лет в производстве стабилизаторов произошло больше изменений, чем в любой другой части ПВХ технологии.

Исторически системы на основе свинца оказались первыми коммерчески успешными стабилизаторами для ПВХ. В основном они представляют собой твердые основания с частицами малого размера, которые хорошо диспергируют в эластичных ПВХ композициях так, что не остается сколько-нибудь значительных нестабилизированных элементов объема. Атомарный хлор и HCl выделяются из деструктирующего ПВХ и образуют основные хлориды свинца, которые не способствуют дальнейшей деструкции ПВХ. Соответствующая теория рассмотрена в гл. 4.

Простой путь обобщения действия тепловых стабилизаторов в эластичном ПВХ следующий: термическая деструкция молекул ПВХ начинается на дефектных структурах, которые могут принимать различные формы, но всегда включают лабильные атомы хлора. Если только молекула активного стабилизатора не находится близко к месту выделения лабильного хлора из ПВХ, инициируется последовательное, прогрессирующее «высвобождение» молекул HCl из ПВХ. Стабилизаторы предотвращают этот процесс следующим образом:



Для стабилизаторов, используемых в эластичных ПВХ, желательны следующие свойства: они должны быть бесцветными, не иметь запаха и вкуса, быть нетоксичными, нелетучими и непроводящими, не оставлять пятен, не выделяться из основной композиции, не мирировать, не играть роль пластификатора, не создавать покрытий, быть устойчивыми к окислению и гидролизу, не высачиваться, не выпадать в виде пудры, не смазывать или лишь слегка смазывать. Они также должны быть недорогими, пригодными для длительного хранения, легкодоступными, легко диспергируемыми в ПВХ, совместимыми с ПВХ и другими добавками, однородными, термо- и светостойчивыми, невредными для окружающей среды, химически стабильными, простыми в обработке и эффективными при выполнении стабилизирующих функций.

Даже несмотря на то что тонкомолотый глет (PbO) был достаточно эффективен как стабилизатор эластичного ПВХ, Вальдо Семон быстро от него отказался по причине наличия у него цвета, в отличие от основного карбоната свинца (ОКС). Со временем он был заменен трехосновным сульфатом свинца (ТОСС), двухосновным фталатом

свинца и двухосновным фосфитом свинца, производимыми в виде тонких белых порошков. ТОСС имеет наименьшую стоимость, но достаточно основен для того, чтобы гидролизовать некоторые полимерные пластификаторы. Двухосновный фосфит свинца наиболее дорогой среди трех упомянутых веществ, но предпочтителен в некоторых случаях, поскольку обладает большим светостабилизирующим действием, чем ТОСС или двухосновный фталат свинца.

При контакте с сероводородом или меркаптидами все упомянутые свинцовые стабилизаторы покрываются серой. С ними нужно обращаться с осторожностью из-за их склонности к «опудриванию». При вдыхании или проглатывании человеком проявляют небольшую токсичность, но лишь небольшую благодаря плохой растворимости в воде или слюне. Они имеют показатели преломления в пределах 2,0–2,25, что достаточно много, чтобы сделать их непригодными для применения в прозрачных или просвечивающих композициях по причине их окрашивающего действия. Они являются одними из наиболее экономически выгодных стабилизаторов пластифицированного ПВХ, но сейчас они в основном выводятся из употребления под давлением защитников окружающей среды, требующих отказаться от применения содержащих свинец стабилизаторов, красителей или смазок в производстве ПВХ.

В Соединенных Штатах проблемы воздействия свинца на рабочих были решены путем оперирования порошковыми свинцовыми стабилизаторами в закрытых системах с воздушным нагнетанием предварительно взвешенными порциями (каждая заключена в отдельный мешок из ПВХ) или гранулированными смесями стабилизаторов и смазок в общей упаковке. В США допустимый уровень воздействия (ДУВ) для воздушной взвеси свинца составляет 0,05 мг/м³ [30].

Свинцовые стабилизаторы проявляют себя наилучшим образом в изоляции строительных кабелей, предназначенных для эксплуатации в сырых и мокрых местах. Многие поставщики признавали годными композиции, прошедшие длительные испытания на изоляционную прочность, которые проводились погружением в воду при температуре 75 или 90 °С на срок двадцать шесть и более недель без значительной потери диэлектрических свойств. Продолжается активное тестирование систем без свинца или с его низким содержанием для использования в указанных направлениях.

При pH от 6 до 8 (нейтральная среда) ТОСС и двухосновные фталат и фосфит свинца плохо растворяются в воде, но благодаря амфотерности свинца они растворимы, если экстрагент представляет собой кислый или щелочной буферный раствор. Когда стабилизированная свинцом виниловая изоляция или защитные материалы перемалываются до частиц очень малого размера и подвергаются выщелачиванию характерных токсичных веществ (ВХТВ) в соответствии с процедурой АООС, проводимой в кислой среде и обеспечивающей максимальную концентрацию свинца в продукте выщелачивания, равную 5 мг/л, могут быть получены предельные или недопустимые результаты. Поэтому отходы производства проводов и кабелей с изоляцией из стабилизированного свинцом ПВХ перерабатываются или отправляются на дорогостоящие охраняемые свалки. В отличие от свинца концентрация бария в продуктах выщелачивания, равная 100 мг/л, допускается АООС. Кальций и цинк в этом испытании не учитываются.

Гроссман описывает плохо экстрагируемые свинцовые стабилизаторы [31].

10.6.3. Смешанные металлические стабилизаторы

В течение многих лет самые популярные смешанные металлические стабилизаторы для эластичных ПВХ производились на основе бария и кадмия или комбинаций барий-кадмий-цинк, применяемых совместно с различными фосфитами и эпоксидными пластификаторами или смолами. Кадмий был исключен из производства, поскольку его сочли токсичным. Но кадмий присутствует в больших объемах переработанного старого эластичного ПВХ. Сегодня во многих смешанных металлических стабилизаторах эластичного ПВХ используются соединения цинка, которые обменивают свои анионы на лабильные атомы хлора примолекулах ПВХ. Хлорид цинка, образующийся при этих обменах, является сильной кислотой Льюиса, способной катализировать катастрофическое дегидрохлорирование ПВХ в катастрофических масштабах. Поэтому в стабилизаторах цинк дублируется значительно большими количествами бария или кальция. Соединения бария и кальция не реагируют с лабильными атомами хлора в составе ПВХ так же активно, как это делают соединения цинка. Затем посредством анионного обмена в смешанных металлических системах образуются хлориды бария или кальция, а цинк выводится из состава сильной кислоты Льюиса. Хлориды бария и кальция являются слабыми кислотами Льюиса и вызывают значительно меньшую деструкцию ПВХ по сравнению с хлоридом цинка. В 1933 г. Бейкер и Гроссман представили работу по бескадмиевым смешанным металлическим стабилизаторам [32]. В настоящий момент кадмий исключен из промышленного процесса.

Барий-цинковые и кальций-цинковые стабилизаторы могут быть как твердыми, так и жидкими. Твердые рабочие компоненты состоят из стеарата бария или кальция, а также небольшого количества стеарата цинка и различных синергетиков. Также часто применяются смешанные соли жирных кислот, включая палмитаты и лауреаты. В жидких системах барийалкилфеноляты и октоаты цинка могут применяться совместно в растворителях с высокой температурой кипения, совместимых с ПВХ. Другие синергические составляющие включают эпоксиды и антиоксиданты на основе фосфитов, чьи параметры растворимости близки к таковым ПВХ и прочих компонентов в рецептуре, например, пластификаторов. Алкиларилфосфиты улучшают яркость и помогают поддерживать «хороший начальный цвет». Эмпирически, пентаэритрит был признан выгодным. Фенольные антиоксиданты, например, бутилированный гидрокситолуол (БГТ) и бисфенол А, включаются во многие рецептуры. Жидкие смешанные металлические стабилизаторы необходимо защищать от воздействия влажного воздуха, для чего их держат в закрытых объемных или псевдообъемных системах. Во многих смешанных металлических стабилизаторах даже небольшое количество воды может вызвать разделение фаз и серьезную потерю свойств за счет гидролиза некоторого количества фосфита и прибавления порции эпоксида.

Многие кальциево-цинковые смешанные металлические стабилизаторы разрешены Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (США) к использованию в пищевых пленках из эластичного ПВХ. В этих стабилизаторах, некоторые из которых продаются как одноупаковочные системы, упорядоченные фосфиты и полиолы используются в качестве синергетиков. Новые кальциево-цинковые стабилизаторы были описаны Бачалолу [33].

Составы большинства стабилизаторов с замещенным свинцом не являются общедоступными из-за нерешенных патентных и технических проблем. Как отмечено, они содержат комбинации первичных и вторичных металлов, дезактиваторы хлоридов металлов, акцепторы неорганических кислот, координаторы металлов и антиоксиданты. В некоторых из них используются гидроталькиты, похожие на широко известный антацид *Maalox*[®], который содержит алюминий, магний, гидроксил и карбонатные функциональные группы. Р-дикетоны, например, *Rhodiastab 83*[®] или *Rhodiastab 50*[®], рекомендуются для предотвращения раннего обесцвечивания некоторых стабилизирующих систем с замещенным свинцом. Новый подход с использованием «латентных меркаптидов» был описан Конроем (Conroy) [34]. Ранняя перспективная работа по стабилизации ПВХ «пластифицирующими тиолами» была представлена Стернесом [35]. Технология производства стабилизаторов рассмотрена в гл. 4.

В США при стабилизации жестких ПВХ особым успехом пользуются оловоорганические стабилизаторы, однако они используются только в специальных эластичных композициях.

В случае вспенивания эластичного ПВХ азодикарбонамидными вспенивающими агентами желательно использовать стабилизатор, рекомендуемый производителем вспенивающего агента. Для успешного вспенивания стабилизатор должен точно соответствовать желаемому интервалу температур для образования пены. Например, некоторые свинцовые стабилизаторы являются хорошими «пускателями» вспенивания в интервале температур 160–180 °С. Некоторые цинк-содержащие стабилизаторы являются эффективными пускателями вспенивания при температурах выше 180 °С.

10.6.4. Наполнители

В общем, наполнителем может быть любое недорогое твердое, жидкое или газообразное вещество, которое занимает часть объема и снижает стоимость изделия. В производстве эластичных ПВХ термин «наполнители» применяется в отношении измельченных твердых веществ, включенных в рецептуры по различным причинам, например, отверждение, повышение жесткости и снижение объемной стоимости. Функциональные наполнители добавляются в целях улучшения специальных свойств. Примерами являются прокаленные глины, добавляемые в рецептуры изоляции проводов для увеличения объемного электрического сопротивления, коллоидальная двуокись кремния или бентонит, добавленные к пластиволям для увеличения их предела текучести, а также полые микросферы, используемые для снижения удельного веса вместе с достижением других желаемых эффектов наполнителей. Измельченные твердые вещества, называемые наполнителями, не должны растворяться в матрице эластичного ПВХ. Поскольку многие эластичные виниловые продукты продаются по объему, а не на вес, их объемная стоимость является основным экономическим параметром. Величины удельного веса, используемые в расчетах объемной стоимости, следующие: для кальцита 2,71, для доломита 2,85 и для арагонита 2,95.

Наполнители, наиболее широко применяемые в эластичных и полужестких ПВХ, являются разновидностями карбоната кальция сухого или мокрого помола, или

осажденного, получаемого из известняка или мрамора, преимущественно состоящими из кальцита. Это стабильная кристаллическая структура CaCO_3 при обычных температурах и давлениях. Мрамор состоит из маленьких сцепленных кристаллов кальцита. Кальцит — это мягкое вещество, имеющее твердость по Моосу, равную 3. Поэтому наполнители из чистого карбоната кальция имеют низкую абразивную способность по отношению к перерабатываемому оборудованию. Сорта, содержащие большое количество жестких силикатов, имеют более высокую абразивность [36].

При выборе конкретного сорта наполнителя из карбоната кальция рассматриваются чистота первичной руды, способ ее обработки (сухой или мокрый помол или осаждение), средний размер частиц и распределение по размерам, а также обрабатывалась ли поверхность частиц. «Упаковочный коэффициент» (УК) является мерой того, насколько эффективно более мелкие частицы заполняют пустоты между более крупными частицами. Присутствие оксидов железа, таких как Fe_2O_3 , в наполнителе придает композиции желто-коричневый цвет и ухудшает ее термостойкость, если она не стабилизирована для противостояния присутствию оксида железа.

Средний размер частиц наполнителя обычно определяется через эквивалентный сферический диаметр (эсд). Отношение средних длин большей и меньшей осей частиц наполнителя называется «аспектным отношением». Большинство применяемых наполнителей имеют аспектные отношения меньше 4 : 1. Армирующие материалы, такие как стеклянные или металлические волокна, имеют аспектные отношения, превышающие 10 : 1.

Для виниловой половой плитки, изготовленной каландрованием, допускаются наполнители с размерами частиц, на 99% проходящими через стандартное сито 50 (США) с отверстиями в 297 мкм ($11,7 \times 10^{-3}$ дюйма). Типичные электрические изоляции и оплетки кабелей, произведенные экструзией, требуют наполнителя со средним значением эсд в 3 или меньше микрона и более грубых частиц с диаметром 12 мкм ($0,47 \times 10^{-3}$ дюйма). Обычно оплетки кабелей, разработанные с пониженным выделением HCl при горении, используют осажденные карбонаты кальция с эсд, равным 0,6 мкм. Для большинства эластичных ПВХ наилучшие размеры частиц наполнителей определяются опытным путем при оптимальных конечных свойствах и минимальной стоимости.

Тальк, представляемый формулой $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, является самым мягким некарбонатным наполнителем, применяемым в эластичных ПВХ. Применение тальков в ПВХ обусловлено полным отсутствием или очень низким содержанием в них минералов, родственных асбесту. Тальк часто добавляется в рецептуры для каландрования для снижения загрязнения вальцов и в рецептуры для экструзии в целях снижения загрязнения шнеков и головок. Тальк также может наноситься на гранулы из ПВХ в объеме от 0,1 до 0,25% для улучшения течения в бестарных транспортных системах и загрузочных бункерах.

Слюда добавляется в ПВХ композиции для придания поверхности несклеивающихся свойств и обеспечения жесткости, когда это необходимо. Типичные сорта, используемые в несклеивающихся каландрованных пленках, представляют собой тонкомолотые порошки с 99%-ным прохождением через сито № 325 (с отверстиями размером $1,7 \times 10^{-3}$ дюйма или 44 мкм).

Диатомит (аморфный диоксид кремния) добавляется в ПВХ пластизоли для увеличения вязкости и предела текучести и для снижения поверхностного блеска после расплавления. Коллоидальная двуокись кремния может добавляться в композиции с горячей обработкой в качестве очищающего агента и в пластизоли для повышения вязкости и предела текучести.

Обычно показатель преломления (ПП) матриц эластичных ПВХ изменяется в пределах от 1,51 до 1,53, поскольку ПП для ПВХ равняется 1,55, а для типичных фталатных пластификаторов от 1,48 до 1,50. Оксид TiO_2 , имеющий ПП, равный 2,76, применяемый в рутиле, является сильным красителем, который дает высокую степень непрозрачности. Карбонат кальция (кальцит) с ПП, равным 1,65, является слабым красителем, так же как и наполнитель для эластичных ПВХ. Сульфат бария (барит) с немного более низким ПП (1,6), чем у кальцита, можно использовать в полупрозрачных, эластичных виниловых композициях, но необходимо учитывать его большой удельный вес (4,5). Большой вес является преимуществом при применении в звукопоглощающих и вязкоупругих амортизирующих композициях. В основном очищенные виниловые композиции не наполнены.

Основными преимуществами неорганических наполнителей эластичных ПВХ являются снижение стоимости, повышение жесткости, снижение коэффициентов теплового расширения и вклад в улучшение горючих свойств. Для большинства наполнителей и многих полимеров величины удельной объемной теплоты сопоставимы. Недостатком введения большого количества наполнителей в эластичные ПВХ является снижение пределов прочности на разрыв и раздир, удлинения при разрыве, ударной вязкости при низких температурах, стойкости к истиранию и стойкости к действию влажности и химических веществ. Высокий уровень наполнителей также ухудшает перерабатываемость из-за увеличения вязкости расплава.

При использовании наполнителей в смесях ПВХ важно знать, что многие из них, кроме материалов с обработанной поверхностью, содержат значительные количества влаги, адсорбированной на поверхности или абсорбированной в объеме. Независимо от того, каким способом — сухим или влажным помолом или осаждением — получены наполнители на основе известняка; в основном они имеют небольшую пористость, если вообще ее имеют. Частицы сухого помола более неправильной формы по сравнению с сухим помолом или осажденным веществом и обладают более широким распределением по размерам. Для наполнителей на основе известняка, предназначенных для использования в эластичных ПВХ, наиболее распространенным методом обработки поверхности является травление стеариновой кислотой, которая реагирует со слегка щелочными поверхностями частиц $CaCO_3$, на которых обычно адсорбируется вода. При этом выделяются вода и CO_2 , а пленка из стеарата кальция остается на частицах, что делает их несколько гидрофобными и лучше смазываемыми пластификаторами и матрицей эластичного ПВХ.

При использовании достаточно большого количества молотого известняка с обработанной поверхностью (> 30 частей на 100 частей ПВХ) важно также использовать соответствующую смазку и довести сухую смесь до конечной температуры, по крайней мере до 105 °С, чтобы удалить поверхностную влагу с частиц $CaCO_3$. В противном случае, физические свойства ухудшаются из-за плохой адгезии или ее отсутствия между частицами наполнителя и матрицей ПВХ. Это приводит к пло-

хим и изменчивым физическим свойствам конечного продукта и может вызвать нежелательную пористость экструдированной заготовки.

Когда начальным шагом составления композиции является приготовление влажной смеси или пластиволя, всегда более выгодно применять известковые наполнители с обработанной поверхностью. Феррино и Уиксон обсудили использование наполнителей в ПВХ [37]. Информация о товаре, предоставляемая главными поставщиками известняковых наполнителей, включает их средний размер частиц, диаметр 1% самых крупных частиц (иногда представляемый как размер –99% частиц), абсорбцию масла в граммах на грамм наполнителя, яркость в сухом виде, степень перетира по Хегману и поверхностную обработку, если была произведена.

В США практически все рецептуры исходных изоляций из эластичных ПВХ, рассчитанные на напряжение до 600 В, содержат по крайней мере 10 частей наполнителя из отожженного каолина. Это значительно улучшает объемное сопротивление изоляции и изоляционную прочность. Следует иметь в виду, что отожженный каолин имеет твердость по Моосу, равную 4–6, и поэтому более абразивен для обрабатывающего оборудования из стали по сравнению с известняковыми наполнителями, не содержащими диоксид кремния.

Когда сжигаются продукты из эластичного ПВХ, содержащие большое количество известняковых наполнителей, независимо от размера частиц наполнителя известняк работает как разбавитель, который снижает количество горючего материала в единице объема и, таким образом, выработку тепла и дыма. Если средний размер частиц наполнителя равен 0,6 мкм и менее, он хорошо распределен, CaCO_3 взаимодействует с выделившейся HCl , вследствие чего образуется CaCl_2 и снижается количество HCl в отходящих газах пламени. Когда эластичная смесь ПВХ защищена от огня оксидом сурьмы, смеси, содержащие большие количества (то есть 100 частей) CaCO_3 с размером частиц 0,6 мкм, могут гореть с большим выделением тепла по сравнению со смесями, содержащими 60 и менее частей наполнителя. Это вызвано тем, что для активации огнезащитного действия Sb_2O_3 выделяется недостаточное количество HCl .

Тонкомолотые порошки из древесины и ореховой скорлупы являются эффективными наполнителями для эластичных ПВХ при условии, что они были очень хорошо просушены перед использованием. Благодаря присущему им цвету их применение ограничивается продуктами, имеющими цвет древесины, из которой они произведены. Порошки из пробки в основном применяются в пластиволях, в продуктах, в которых присутствие «упругого» наполнителя улучшает свойства конечного продукта.

Интересной разработкой представляется использование расширяющихся полых микросфер из термопласта для увеличения эластичности, уменьшения амортизации и снижения удельного веса продуктов, сделанных из пластиволей. Во время расплавления пластиволей, в которые они включены, у этих микросфер из материала *Expancel*® исходный диаметр увеличивается более чем в три раза [38]. Они рекомендованы к применению в покрытиях днищ кузовов автомобилей, герметиках, прокладках, гибких трубках и медицинских изделиях.

Каучукоподобные наполнители, например измельченные обрезки резины, не нашли широкого применения в эластичных ПВХ. Несмотря на то что многие ре-

зиновые продукты имеют низкое содержание пластификаторов для улучшения их свойств, более высокое содержание пластификаторов в эластичных ПВХ является губительным, делающим резины липкими, «искореженными», слабыми и неэффективными в качестве наполнителей.

Были разработаны некоторые упругие, полужесткие рецептуры ПВХ, в которых каучукоподобный материал представлен хлорированным полиэтиленом, акрилатным каучуком или сополимером этилена и винилацетата, а содержание и тип пластификатора соответствуют общим свойствам продуктов. Сомнительно, должны ли эти рецептуры быть классифицированы как содержащие каучукоподобные наполнители или скорее как виниловые ТПЭ по аналогии с некоторыми невиниловыми ТПЭ, имеющими комбинацию эластичных и более жестких доменов. Более подробно этот вопрос рассмотрен в гл. 7.

10.6.5. Смазки

Смазки важны для большинства рецептур эластичных ПВХ. В составах, подвергаемых переработке в горячем расплаве, система смазок предохраняет их от прилипания к перерабатывающему оборудованию, сдерживает выделение тепла от внутреннего трения во время сдвига и поддерживает желаемую степень адгезии между частицами наполнителя и красителя и матрицей ПВХ. Смазка также препятствует образованию запыления на горячих металлических поверхностях. Если только не требуется восковидная поверхность, смазки не должны образовывать налет на поверхности готового продукта. В эластичных ПВХ функцию внутренней смазки обычно выполняет пластификатор. В полужестких ПВХ внутренняя смазка часто усиливается включением в рецептуру хорошо смазывающего сложного эфира. Внешние смазки принято добавлять для успешного извлечения из горячей металлической оснастки, уменьшения слипания или увеличения поверхностного скольжения в конечных продуктах.

Типы смазок, наиболее часто используемых в эластичных ПВХ, включают карбоновые кислоты, например, стеариновую кислоту и ее гомологи, парафиновые воски, воски из полиэтилена и окисленного полиэтилена, амидные воски, такие как этилен бис-стеарамид (ЭВС), карбоксилаты металлов, например стеарат кальция, хорошо смазывающие сложные эфиры и патентованные смеси.

После определения остальной части рецептуры обычно оптимизируется система смазок на основании теоретических знаний и эдисоновых исследований в полномасштабном производстве и оценке конечных продуктов. В рецептурах, требующих антистатических свойств продуктов синтеза, смазки должны выбираться как дополнение к антистатическому агенту. Также выбранные смазки не должны мешать выполнению дополнительной обработки готовых изделий, например, печати, термосклеивание и т. д. [39].

10.6.6. Светостабилизаторы

Светостабилизаторы для эластичных ПВХ имеют важное значение для обеспечения большей продолжительности службы при эксплуатации вне помещений в та-

ких изделиях, как, например, металлическая облицовка, покрытая пластизолом, виниловая подложка для бассейнов, эластичные элементы уличной мебели и тенты. Обеспечение удовлетворительной стойкости к старению вне помещения требует тщательного выбора ингредиентов общей рецептуры, основанного на особенностях климата, воздействию которого будет подвержена продукция. В Северной Америке воздействие комбинации тепла и ультрафиолетового излучения (с длиной волны от 295 до 400 нм) значительно более жесткое южнее линии Мейсона–Диксона и на больших высотах, чем на малых, и в северных штатах и Канаде.

Одно из требований для длительной эксплуатации вне помещений — это требование к пластификатору, который должен быть достаточно нелетучим и слабо экстрагироваться дождевой водой, чтобы достаточное его количество оставалось в используемом изделии на протяжении всего срока эксплуатации. Для семейства фталатов требуются пластификаторы с молекулярными массами не ниже 711. Если пластификатор удаляется, большинство эластичных продуктов становятся ослабленными комбинацией усушки, растрескивания и охрупчивания, даже если они не разрушаются и визуально не теряют цвета.

Для прозрачных изделий, таких как задние окна автомашин-кабриолетов, требуется органический поглотитель ультрафиолетового излучения, вносящий лишь небольшую мутность или вообще ее не допускающий. В основном это 2-гидроксibenзофеноны или 2-(2'-гидроксифенил)бензотриазолы. Из-за их высокой стоимости автопроизводители обычно не соглашаются вводить в материал окна достаточно поглотителя ультрафиолета, обеспечивающего долгую стабильность, так что такие окна приходится менять, по крайней мере, каждые два года.

Светостабилизаторы на основе затрудненных аминов (ZACC, HALS) могут использоваться в ПВХ, содержащих термостабилизаторы из смесей металлов или карбоксилата олова. ZACC плохо работают в рецептурах, содержащих термостабилизаторы на основе меркаптида олова. В эластичных ПВХ ZACC обычно используется в комбинации с поглотителями ультрафиолета, такими как бензофеноны и бензотриазолы.

Как видно из опыта применения, в окрашенных рецептурах красители, такие как рутиловый TiO_2 , которые поглощают УФ-излучение и отражают инфракрасное (тепловое) излучение, являются наиболее эффективными практическими светостабилизаторами. Сажа (технический углерод) очень эффективна как поглотитель ультрафиолета, но она поглощает и инфракрасное излучение. В зависимости от конструкции и воздействия ветра черный ПВХ-продукт на интенсивном солнце может достаточно сильно нагреваться для того, чтобы претерпеть термическое разложение. Для виниловых продуктов, используемых вне помещения, общепринятой практикой является включение относительно больших количеств немеляющегося рутилового TiO_2 (40 и более частей) и малых количеств тонкодисперсной сажи (0,3 и менее частей), если они светлые по цвету. Для обеспечения поглощения ультрафиолета и отражения тепла некоторые составители рецептур включают в состав более темных эластичных продуктов для уличного применения средние количества рутилового TiO_2 .

Сложный вопрос устойчивости ПВХ к атмосферным воздействиям рассматривается в гл. 14.

Создание достаточно стабилизированной рецептуры эластичного ПВХ для любого конкретного применения вне помещений предусматривает продолжительные

испытания или использование существующих данных длительных испытаний. В дополнение к теории и важным указаниям по составлению рецептур Сирс и Дарби привели обширные ссылки на устойчивость эластичных ПВХ к атмосферным воздействиям. Экстраполяция ускоренных погодных испытаний для предсказания протекания старения на открытом воздухе для любого конкретного местонахождения требует специальной работы для сопоставления ускоренных испытаний с фактическими уличными условиями. Лемэр разработал установки для ускоренных погодных испытаний — SEPAR 12.24, 12.24H, 12.26 и 12.26H. Рабочие условия установок могут моделировать конкретные климатические условия, ужесточенные тем, что образцы подвергаются воздействию интенсивного ультрафиолета при повышенных температурах (а именно 60 ± 1 °C) в присутствии или отсутствии воды. Фактор, не изучающийся в этих установках, — воздействие ветра, который может ускорить потерю пластификатора и других летучих компонентов рецептуры при реальном воздействии внешних погодных условий [41, 42]. Лемэр отмечает, что обесцвечивание ПВХ при воздействии атмосферных явлений указывает на катастрофическое разрушение. Но аналитические методы необходимы для количественной оценки на ранних стадиях климатических воздействий.

Не следует включать в эластичные составы для уличного применения пластификаторы, которые могут служить пищей для плесени, грибков и бактерий. В эту категорию попадают большинство полимерных пластификаторов, эпоксицированное соевое масло и адипаты.

При составлении рецептур композиций, которые выдерживают воздействие погодных условий, сложность возникает в том, что климатическое воздействие может быть предсказано только из фактических испытаний в климатических условиях, где будет эксплуатироваться изделие, или в похожих условиях. Ускоренные лабораторные испытания по воздействию ультрафиолета эффективны для сравнительного предварительного отсева предложенных продуктов, но не могут заменить натуральные испытания в климате в течение характерного периода времени. Разрушение эластичных ПВХ, вызванное атмосферными явлениями, выражается в форме сжатия, растрескивания, обесцвечивания, изъязвления, меления и облупливания покрытий с подложек. При теплой погоде, в присутствии влажности неприглядный рост грибков, таких как *Aspergillus niger*, становится проблемой, если в рецептуре присутствуют питательные вещества, например, ЭСМ, ДОА или типичный полимерный пластификатор. Образования грибками могут быть легко смыты комбинацией моющего средства и разбавленного агента *Chlorox*®.

Противоречие относительно использования УФ-стабилизаторов в эластичных ПВХ состоит в том, что некоторые бензофеноны и бензотриазолы относительно нерастворимы в пластификаторах, экскудируют и смываются или стираются с эластичного продукта, в который они включены. При этом продукт может остаться без защиты против УФ-излучения. Для того чтобы убедиться в том, что система УФ-защиты совместима с пластификаторами и другими компонентами рецептуры и желаемыми временными рамками стабилизации, необходимо консультироваться с поставщиками сырья. Часто нарушения в продуктах для уличного использования возникали из-за использования несоответствующей или неиспытанной системы УФ-стабилизации [43].

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

10.6.7. Ингибиторы горения и присадки, снижающие дымность

В эластичных ПВХ используются значительные количества ингибиторов горения и противодымных присадок. Во многих областях применения жестких ПВХ благодаря содержанию хлора, равному 56,8%, сам полимер является стойким к воспламенению и горению. Однако многие пластификаторы горят значительно лучше, чем ПВХ. Таким образом, без специальной защиты эластичный ПВХ воспламеняется легче и горит с выделением большого количества тепла и дыма.

Большинство так называемых огнезащитных пластификаторов, включающих семейство фосфатных эфиров, горят при внешнем подводе тепла. Они лишь немного менее горючие, чем фталатные эфиры и другие традиционные пластификаторы. Наиболее огнезащищенные рецептуры эластичных ПВХ по крайней мере частично пластифицированы фосфатными эфирами и в большинстве случаев содержат неорганические ингибиторы горения и, как дополнение, подавители дымности, когда технические условия предусматривают низкое дымовыделение [44].

Неорганические ингибиторы горения и подавители дымности включают:

- составы и смеси, включающие сурьму;
- гидроксиды, гидроксикарбонаты и карбонаты металлов;
- составы и смеси, включающие молибден, цинк, медь и в некоторых случаях железо.

Триоксид сурьмы в виде тонкодисперсного белого порошка со средним размером частиц около 1 мкм является ингибитором горения, наиболее часто используемым в пластифицированном ПВХ. В случае горения ПВХ триоксид сурьмы реагирует с хлором и образует летучие разновидности хлорида сурьмы, которые действуют в пламени как акцепторы радикалов. Это действие стремится подавить или совсем потушить активное горение, но может увеличить образование дыма.

Разнообразные кристаллические формы Sb_2O_3 имеют показатели преломления от 2,087 до 2,35. Поэтому порошок с размером частиц в 1 мкм оказывает сильное окрашивающее действие на эластичный ПВХ. Удельные веса форм типа сенармонит и валентинит равны 5,2 и 5,67. Поставщики указывают удельный вес коммерческого Sb_2O_3 равным 5,5. В конкретных случаях определения лучшей непьющей процедуры обращения с Sb_2O_3 необходимо проконсультироваться с поставщиками. Пятиокись сурьмы и антимонат натрия рекомендуются для использования в полупрозрачных продуктах. Однако для прозрачного, огнезащищенного, эластичного ПВХ от производных сурьмы придется отказаться. Некоторое количество смешанных металлических добавок, содержащих сурьму, рекомендовано для специального применения.

Из гидроксидов металлов в основном используются тригидроксид алюминия (ТГА) и гидроксид магния. Их пламегасящее действие заключается в выделении воды при повышенных температурах. ТГА начинает терять воду при температурах около 204 °С, а $Mg(OH)_2$ теряет воду около 350 °С. Для достижения существенного пламегасящего действия необходимо добавить в рецептуру по крайней мере 20 частей гидроксида металла. Чтобы получить пламегасящее действие выше диапазона температур 200–350 °С, применяются смеси ТГА и $Mg(OH)_2$ иногда в количествах

Нельзя использовать для размещения в работе © ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

до 100 частей, что достаточно много, чтобы ухудшить физические свойства и технологичность.

Как вещество с огнезащитным и дымоподавляющим действием для применения в эластичном ПВХ, хантит (водная двойная углекислая соль магния и кальция) продвигается под торговой маркой *Ultracarb®*. Обычные кальцитовые наполнители, применяемые в больших количествах, проявляют некоторое огнезащитное и дымоподавляющее действие в основном благодаря их функции разбавителя в эластичном ПВХ.

Специальными дымоподавителями для эластичных ПВХ также являются различные усилители образования полукоса, такие как различные молибденсодержащие составы (октамолибдат аммония, ОМА) и серия продуктов *Kemgard®*, предлагаемая компанией *Sherwin-Williams*.

Одним из эффективных дымоподавителей, применяемых в эластичном ПВХ, является водный борат цинка ($2ZnO \cdot 3B_2O_3 \cdot 5H_2O$), выпущенный на рынок компанией *U.S. Borax* под маркой *Firebrake ZB®*. Рецептуры, содержащие борат цинка, должны быть правильно стабилизированы, чтобы избежать потери термостабильности, вызываемой относительно высоким содержанием в них цинка.

В настоящее время реализуются преимущества некоторых соединений меди как дымоподавителей. У. Стернс [45] предложил механизмы их действия.

Другим дымоподавителем является метабора́т бария, продаваемый компанией *Buckman Laboratories* и часто используемый в эластичных ПВХ.

Как правило, поставщики дают практические советы для удовлетворения конкретных технических требований при сохранении эффективности затрат составлять рецептуры эластичных ПВХ с огнезащитными и дымоподавляющими компонентами.

Безопасность является движущей силой для увеличения затрат на составление рецептур, отвечающих требованиям горючести.

В гл. 13 представлен общий обзор горючести и термоустойчивости продуктов из ПВХ.

10.6.8. Другие добавки

Вспомогательные добавки, применяемые в эластичных ПВХ, включают красители, антистатик, антиоксиданты, антивуаленты, биоциды, вспениватели, связующие агенты, агенты, регулирующие глянец, ароматизаторы, агенты реологического контроля и посредники выделения воздуха из пластизолой, армирующие волокна, оптические отбеливатели и агенты, маскирующие запах. У нас нет возможности обсудить все эти вещества отдельно в рамках данной книги. За подробной информацией можно обратиться к специальной литературе [46].

10.7. Изделия из эластичных и полужестких ПВХ

Рынок эластичных и полужестких ПВХ один из наиболее емких в полимерной промышленности. Крупный сегмент этого рынка — изоляция и оболочки для проводов и кабелей, используемых внутри помещений. В большинстве случаев для уличных

проводов и кабелей используются полиолефиновые изоляции и оболочки, поскольку горючесть не является для них основным необходимым свойством, как для внутренних электрических сетей на фабриках, в зданиях, домах, электрических устройствах и автомашинах.

В США существует Национальный электротехнический кодекс (НЭК, *NEC*), регулирующий какие типы проводов и кабелей могут быть использованы в конкретных областях применения. НЭК пересматривается каждые три года, на момент данной публикации используется редакция НЭК 2002 [47]. НЭКом разрешены 26 типов изоляций проводников для специального использования при передаче энергии с максимальными рабочими температурами, указанными и отмеченными на каждом кабеле. Среди множества типов кабелей только в девяти из них (с температурным режимом от 60 до 90 °С) используется пластифицированный ПВХ. Для рабочих температур выше 90 °С разрешенные изоляции представляют собой фторполимеры, силиконы или бронированную минеральную изоляцию. Большинство кабелей с изоляцией и оболочкой из ПВХ рассчитаны на напряжение до 600 В, что включает основное число силовых кабелей, используемых в помещениях. Типы кабельной изоляции, применяемой в энергопроизводящих установках, контролируются самими предприятиями, их использующими.

Требования к электрической связи, дистанционному управлению, сигнализации и циклам с ограниченной энергетикой даются отдельно в НЭК. Другие категории кабелей включают системы широкополосной связи, запитываемые от стандартной электрической сети, оптоволоконные кабели и специальные радио- и телевизионные кабели. Во многих типах кабелей пластифицированный ПВХ используется для изоляции, амортизации и покрытий.

Здесь мы имеем возможность описать только несколько типов ПВХ изоляции и оболочек. Сведения о других типах можно получить в соответствующем описании НЭК и каталогах, публикуемых производителями проводов и кабелей.

В США при напряжении до 600 В в зданиях используются следующие провода: *TW* (влагостойкие), *THW* (стойкие к горячей воде) и *THHN/THWN*, которые являются гибридной конструкцией первичной виниловой изоляции, покрытой тонким слоем вторичной нейлоновой (полиамидной) изоляции, наложенной на проводники, покрытые защитой из пластифицированного ПВХ. Компания *ExxonMobil Chemical* дала разрешение опубликовать две из рекомендованных ими рецептур изоляций, утвержденных *Underwriters' Laboratories (UL)*. Компании, желающие использовать их, должны получить письменные разрешения от *ExxonMobil* и *UL*.

Химическая формула *ExxonMobil EC 110A*:

для *TW*, 60 °С, строительные провода

ПВХ <i>OxyMyls 240</i>	100
<i>Jayflex DIDP-E</i>	62
кальцинированная глина	15
карбонат кальция (мел)	15
<i>Baerostab V220MC</i>	4
стеариновая кислота	0,25

Для утвержденных *TW* (влагостойких) структур эта рецептура проходит тест на воспламеняемость *VW-1* и удовлетворяет другим требованиям к *TW*-проводке.

Химическая формула *ExxonMobil EC 610*:

для *TNHN/THWN*, 75–90 °С, строительные провода

ПВХ <i>OxyVinyls 240</i>	100
<i>Jayflex 305</i>	50
кальцинированная глина	12
триоксид сурьмы	4
пелетал	6
стеариновая кислота	0,2

Jayflex 305 является запатентованной смесью для плохо летучих пластификаторов.

В бюллетене испытаний *UL-83 UL* расшифровывает испытания, которые должны быть пройдены изоляциями и защитными оболочками. Изоляция *TW* (влагостойкая) должна сохранять, как минимум, 65% своего начального удлинения после старения в печи при температуре 136 °С в течение 7 дней, непосредственно обожженная в печи, в воздушной среде после удаления вторичной нейлоновой изоляции. Поскольку оба этих типа изоляции предполагаются для использования во влажных условиях, они должны были пройти предписанные испытания на сопротивление изоляции, которые предполагают сохранение хороших электрических свойств в течение долгого погружения в горячую воду (26 и более недель).

В случае универсального применения провода для зданий должны пройти испытание на возгораемость *VW-1* [48]. В этом испытании отдельный изолированный образец 18 дюймов длиной, замкнутый вертикально в трехстороннем металлическом кожухе, поджигается в течение 15 с лабораторной горелкой. Пламя убирается на 15 с, а затем опять прикладывается на 15 с. Процедура 15-секундного поджига повторяется 5 раз. Испытание пройдено, если изоляция не сгорает полностью, не горит более 60 с после удаления поджигающего пламени и не выбрасывает горящие частицы, которые поджигают слой хирургической ваты на дне металлической камеры. Этот тест также используют для испытания кабелей с защитной оболочкой, имеющих два или три небольших изолированных проводника внутри.

Изоляция и оболочка из пластифицированного ПВХ с правильно составленной рецептурой это испытание проходят достаточно легко. При этом другие термопласты, даже те, которые серьезно защищены от огня, разрушаются, выбрасывая горящие частицы.

Испытание на вертикальное горение в замкнутом пространстве (*Vertical Tray Flame Test*) [49] применяется к кабелям, укладываемым в объединительных блоках на промышленных предприятиях. В этом испытании предписанное число кабелей, в зависимости от строения кабеля, встроено в 8-футовый вертикальный блок. Горелка с мощностью пламени 20 кВт/ч (70 000 бте/ч, британских тепловых единиц в час) поджигает блок снизу в течение 20 мин. Образцы считаются прошедшими испытания, если по его завершении пламя не дошло до верха образца.

Для прохождения испытания на вертикальное горение в замкнутом пространстве изоляции и оболочки из пластифицированного ПВХ должны быть защищены от огня на среднем уровне.

В зданиях существуют места, где по соображениям безопасности силовые кабели должны быть проложены в определенных типах кабельных каналов. Заполнение проводника (число кабелей в кожухе) регулируется. В шахтах системы вентилирования воздуха открытые кабели запрещены. Однако существуют обстоятельства, которые позволяют хорошо защищенным коммуникациям и другим кабелям ограниченной мощности проходить в таких местах открыто. Так называемые кабели для стояков представляют собой электрические кабели ограниченной мощности и оптоволоконные кабели, которые прошли испытание *Riser Cable Test UL-1666* [50]. Пожаростойкие кабели для помещений также являются кабелями ограниченной мощности и проходят испытание в коде *Plenum Cable Test* [51]. Второй тест является наиболее суровым, поскольку он определяет расширение горения и разрешенные выбросы дыма при очень низких уровнях. Для изготовления пожарозащищенных кабелей для внутренних помещений должны применяться ПВХ, в рецептуры которых включены добавки, подавляющие дым, и ингибиторы горения. Другие пластики, используемые в пожарозащищенных кабелях, в основном, являются фторполимерами, которые чрезвычайно дороги. Для многих конкретных применений в пожарозащищенных кабелях наиболее экономически выгодные разработки, удовлетворяющие техническим требованиям покупателей и соответствующие требованиям Национального электротехнического кодекса к пожарозащищенным кабелям, предусматривают гибридные структуры, включающие винил как составную часть пластика.

Что касается пожарозащищенных кабелей, большинство изменений в НЭК 2002 по сравнению с предыдущими изданиями представляло собой требование, когда при изменении или усовершенствовании электрических коммуникаций все неиспользуемые кабели внутри помещений должны быть удалены перед прокладкой новой проводки.

В соответствии с параметрами горючести в НЭК 2002 приводится иерархия коммуникаций и других кабелей ограниченной мощности со всеми разрешенными заменами [52]. Для снижения огнезащитного действия большинство категорий представляют собой кабели, защищенные пожаростойким кожухом (*CL3P, CL2P, CMP*), кабели для стояков (*CL3R, CL2R, CMR*), кабели общего назначения (*CL3, CL2, CMG* и *CM*) и кабели ограниченного применения (*CL3X, CL2X, CMX*). Последние используются только в жилых домах и некоторых других бытовых помещениях. В основном, кабели *CMR, CMG, CM, CMX* и эквивалентные им имеют изоляцию или оболочку из пластифицированного ПВХ с рецептурой, удовлетворяющей требованиям испытаний, предписанным для каждого типа. От производителей кабелей требуется подтверждение того, что их продукты правильно маркированы и испытаны *UL* или другой утвержденной испытательной службой и удовлетворяют требованиям к типу, отмеченному на кабеле.

Физические свойства и свойства старения изоляции и оболочек пожарозащищенных кабелей должны удовлетворять требованиям *UL-444* [53]. Фактические рецептуры, используемые для пожарозащищенных кабелей, являются частной соб-

ственностью. Исходные рецептуры, предлагаемые в литературе и подтвержденные в патентах, используют комбинации бромированных фталатов, таких как *DP-45* производства *Great Lakes Chemical Corporation* или их модификации, низкодымные фосфатные эфиры, такие как *Santizer 2148* компании *Ferro*, и производящие малое количество дыма твердые эластификаторы в количествах, приведенных для соответствия требованиям к эластичности кабеля. Рекомендуемые огнезащищенные упаковки с дымоподавлением включают комбинации оксида сурьмы, октамолибдат аммония или *Kemgard 211®*, борат цинка, ТГА, $Mg(OH)_2$ и *Ultracarb®* производства *Microfine Minerals Ltd.* или их аналоги из других источников. Прежде чем тратить деньги на проведение испытания *NFPA 262-1999* (пожарозащищенный кабель) на реальных кабелях, рецептуры оптимизируются посредством лабораторных испытаний, включая конический калориметр, термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) и необходимые испытания физических свойств и старения.

Специальные требования к кабелям *CMR*, подвергаемым испытанию *NFPA 262-1999*, следующие: кабели, проходящие его, должны иметь максимум оптической плотности, равный 0,5, максимальную среднюю оптическую плотность, равную 0,15, и максимальную дистанцию распространения пламени в испытании, равную 1,52 м.

Кабели для стояков *CMR* должны проходить испытание *ANSI/UL-1666-1997*. Обычно от огня виниловые изоляции стояковых кабелей защищаются оксидом сурьмы, а в оболочках применяются оксид сурьмы и тригидроксид алюминия (ТГА).

Кабели *CMG* и *CM* должны проходить упомянутые испытания [49]. Обычно от огня их изоляции защищены оксидом сурьмы, а оболочки – комбинациями оксида сурьмы и тригидроксида алюминия.

Кабели *CMX* должны проходить испытание *VW-1* [48]. Для прохождения рецептурами кабеля *CMX* испытания на горючесть хватает достаточно низких концентраций оксида сурьмы.

Информация о требованиях испытаний к другим кабелям, используемым в Северной Америке, доступна из материалов *Underwriter's Laboratories*. Поставщики сырья могут дать полезную информацию о том, как составлять рецептуры, удовлетворяющие конкретным требованиям.

Маслостойкие кабели электрических приборов пластифицируются полимерными пластификаторами. Кабели *THHN/THWN* используют значительные количества тримеллитатных пластификаторов (более подробную информацию об использовании ПВХ в проводах и кабелях см. в гл. 4, 5, 12, 13 и 17).

Кроме США, большинство стран имеют свои собственные положения в отношении изоляционных материалов, которые могут быть использованы в силовых кабелях и сетях с ограниченной мощностью для помещений. Некоторые же следуют правилам НЭК.

Большие объемы эластичных ПВХ попадают в категории каландрованных или экструдированных материалов потребительского пользования. Они очень сильно различаются в пределах требований по твердости, жесткости, долговечности и т. п.

Покрытия из эластичного ПВХ для плавательных бассейнов могут наноситься на надземные укрепленные комплексы оборудования, которые также могут быть вкопаны полностью или заглублены до уровня воды. Также предлагается закрывать бассейны дополнительным покрытием в зимний период. Виниловые покрытия для плавательных бассейнов должны быть достаточно жесткими, чтобы выдерживать неправильное и грубое обращение; им требуется хорошая устойчивость при УФ-воздействии; они не должны блекнуть или обесцвечиваться в течение нескольких лет; они не должны быстро становиться жесткими из-за потери пластификатора посредством экстракции воды или испарения в атмосферу; а также они должны иметь достаточно хорошие низкотемпературные свойства, чтобы не растрескиваться в холодные зимы. Пластификаторы, такие как фталат 711, предпочтительны, поскольку они комбинируют хорошее низкотемпературное поведение, низкую летучесть, низкую экстракцию водой, хорошую светостабильность и низкую реактивность в отношении большинства химикатов для обработки плавательных бассейнов. Пластификаторы на основе адипата и азелаината не используются, поскольку они недостаточно стабильны для удовлетворения этих потребностей. Пластификаторы на основе тримеллитата не используются, поскольку их сложно защитить от разрушения под действием ультрафиолета. Для достижения желаемой прочности покрытия делаются максимально возможно жесткими без ухудшения низкотемпературных свойств. Концентрации пластификаторов приводятся в соответствие с техническими требованиями заказчика. Удовлетворительная светостабильность получается при использовании должных количеств неменяющегося рутилового TiO_2 обычно в количестве как минимум 15 частей, вместе с каким-либо синим или зеленым пигментом для получения пастельного тона, предпочитаемого заказчиками. Пигменты должны быть испытаны на устойчивость к обесцвечиванию или другой перемене цвета при воздействии комбинации химикатов для бассейна и солнечного света. Как правило, в покрытия для бассейнов включается какой-либо атмосфероустойчивый биоцид.

Обычно эстетические требования не являются основными при составлении рецептур покрытий для прудов-накопителей жидких промышленных отходов, полигонов для захоронения отходов или ирригационных каналов. В основном они черного цвета и включают в себя достаточно большое количество тонкодисперсного технического углерода (обычно 3 и более частей) для обеспечения отличной светостабильности. Основные системы пластификаторов являются товарными фталатами, которые могут быть модифицированы полимерными пластификаторами или твердыми эластификаторами для улучшения устойчивости к экстракции маслами или микроорганизмами почвы. Приблизительно до 1990 г. системы свинцовых стабилизаторов, таких как трехосновный сульфат свинца, двухосновный фталат или фосфит свинца, были предпочтительны, поскольку давали на более продолжительную стабильность и отсутствие катастрофического разрушения. Для заказчиков, требующих несвинцовый стабилизатор, производителям стабилизаторов рекомендуется улучшенная барий-цинковая система. Количества пластификатора или эластификатора должны обеспечивать соответствие требованиям заказчика по пределу прочности, жесткости и соединяемости или способности к герметизации. Обычно отдельные части покрытия должны соединяться на месте с помощью клея. Выбор

и количество обрабатывающей смазки, используемой при производстве покрытий для бассейнов, зависят от необходимости соединять отдельные элементы на месте. Использование слишком большого количества или неверного типа смазки в рецептуре покрытия может иметь в последствии слабые соединения, выходящие из строя в процессе эксплуатации. Некоторые нарушения соединений были приписаны использованию в оригинальных рецептурах виниловых защитных покрытий смазок из окисленного ПЭ. При использовании таких смазок необходимо показать, что связующее может выдержать их присутствие и создать надежный контакт.

Виниловые покрытия, используемые в производстве водяных кроватей, должны обладать отличной стабильностью при температурах, предпочитаемых покупателями, которые часто настраивают термостатированные нагреватели водяных кроватей на температуру, близкую к нормальной температуре тела. Обычно используемые системы пластификаторов представляют собой относительно низколетучий и устойчивый к экстракции водой фталат, как ДЭГФ или ДОФ, скомбинированный с тримеллитатом для повышения стабильности. Количество пластификатора берется с таким расчетом, чтобы удовлетворять технические требования заказчика. Система стабилизаторов должна быть стабильна при гидролизе в течение долгого выдерживания в теплой воде и обеспечивает достаточную термостабильность.

Требования к виниловой обивке различаются в зависимости от того, где она будет использоваться: в помещении, на открытом воздухе в садовой мебели, в машинах, на лодках или кораблях. Не считая ремней на садовых стульях, практически любая виниловая обивка представляет собой ткани, покрытые укрепляющей пленкой или листом. Пленкой в промышленности называют тонкий каландрованный или экструдированный лист толщиной менее 0,25 мм (10^{-2} дюйма). Укрепляющая ПВХ-пленка или лист могут быть нанесены на ткань ламинированием. Ткань обеспечивает основную часть прочности, сопротивления разрыву и упругости конструкции. Другая техника производства представляет собой нанесение вспениваемого пластиволя на тканую основу, желатинизацию его в теплой печи, покрытие его слоем из невспениваемого пластиволя, а затем расплавление обоих слоев ПВХ в горячей печи. При плавлении средний слой превращается в пенопласт с закрытыми порами, что придает покрытой ткани ощущение особой мягкости. Во многих случаях поверх покрытой винилом ткани наносится печать или рельефный рисунок.

Высокие требования к горючести для мебели становятся все более распространенными, а испытания на горючесть становятся более изощренными. При этом спрос на более безопасную мебель преодолевает пассивное противодействие мебельной промышленности.

Пенополиуретаны (ППУ) являются наиболее распространенными типами материалов, помещаемых под покрытую ПВХ ткань в мебели. Если тепловой поток доводит эти ППУ до температуры воспламенения, они обычно горят с выделением большого количества тепла и дыма. ПВХ в обивочных тканях используют для того, чтобы сделать мебель значительно более стойкой к случайному возгоранию от сигареты или других источников огня.

Требование к ПВХ-пленке на мебельной обивке заключается в том, что системы пластификаторов не должны экстрагироваться жирами, выделяемыми кожей человека. При этом хорошая стабильность может быть достигнута использованием соот-

ношения 2/1 или 3/1 полимерного пластификатора средней молекулярной массы и линейного или товарного фталата. Рецептуры верхнего покрытия обычно включают до 25 частей карбоната кальция и окрашиваются в соответствии с техническими требованиями заказчика. Если требуется, они защищаются от огня введением до 4 частей оксида сурьмы. Обычно рецептуры верхних покрытий из винила мягкие и содержат до 90 частей общего количества пластификаторов, но в некоторых случаях они относительно жесткие при содержании 60 и менее частей пластификатора в зависимости от дизайна мебели или сидения. Для исключения дополнительного запотевания лобовых стекол автомашин в автомобильных сидениях с покрытием из ПВХ применяют низколетучие пластификаторы, такие как фталат L9, диизодецилфталат (ДИДФ), фталат 911 или твердые эластификаторы производства компании *Di Pont*.

Стеновые покрытия обеспечивают другое использование пластифицированных ПВХ. Некоторые из наиболее популярных применений предусматривают покрытие или пропитку обоев латексами из пластифицированного ПВХ с последующей печатью рисунков на них. Другие структуры предусматривают покрытие обоев верхним слоем пластизоля или двухслойным пластизольным покрытием, в котором средний слой вспенивается по той же технологии, что и листовое напольное покрытие на основе пластизоля. В ином случае каландрованная пленка может наслаиваться на бумажную подложку и затем для получения желаемого внешнего вида поверх наносится печать или набивается рисунок. Некоторые стеновые покрытия имеют нижний слой клея и снимающееся бумажное покрытие. Самой простой из этих конструкций является покрытая клеем ПВХ-пленка, в которой система пластификаторов не должна проникать в клей. Этого можно достичь применением смеси полимерных и фталатных пластификаторов в отношении 1/1 и подходящих акриловых клеев. ПВХ-пленки для стеновых панелей должны обладать замечательной размерной стабильностью, чтобы предотвратить возможность отслоения от стен после нанесения на стену при продольной или поперечной усадке. Размерная стабильность может быть достигнута тщательно контролируемым каландрованием или заливкой пластизоля на снимаемую бумагу с последующим расплавлением и декорированием.

Часто в двухслойных стеновых покрытиях на основе пластизоля используется химическое тиснение. Когда пенообразующим веществом является азодикарбонамид, этого добиваются одним из двух методов. Если активатор включен во вспениваемый слой, ингибитор может входить в состав чернил для глубокой печати. В другом случае во вспениваемом слое может не быть активатора, тогда его включают в некоторые чернила для глубокой печати. В этих случаях происходит химическое тиснение продукта точно в соответствии с отпечатанным изображением. В случаях, когда применяется механическое тиснение, оно производится бессистемно или по общему изображению, которое и не пытается соответствовать печатному изображению.

Для получения текстурных эффектов некоторые производители используют смеси азодикарбонамида и сульфонгидразина (*ОВ*) как вспенивающих веществ. Для некоторых рисунков предпочтительна ротационная трафаретная печать, а не методы глубокой печати.

Когда встает вопрос о горючести стеновых покрытий, используются стандартные методы огнезащиты. Часто хлорированные парафины используются как вторичные пластификаторы. За исключением чистых верхних покрытий, используется до 5 частей оксида сурьмы. Фосфатные пластификаторы снижают горючесть чистых верхних покрытий, а низкодымные добавки, например, *Santicizer 2148*, могут быть использованы для снижения выделения дыма. В наполненных и окрашенных рецептурах выделение дыма уменьшает тригидроксид алюминия. В основном ТГА используется в количествах до 20 частей в зависимости от технического требования, которому нужно соответствовать.

Обычно каландрованная виниловая пленка для стен достаточно твердая и жесткая, когда в нее включен пластификатор в количестве от 30 до 40 частей. Акриловые технологические добавки часто используются в количестве от 5 до 10 частей для получения хороших, чистовых рисунков на каландре при минимальном вовлечении воздуха. Для снижения осаждения пыли могут быть использованы полиольные антистатики в количестве 3–6 частей совместно с рекомендованными количествами биоцида для предотвращения роста плесени во влажных местах. Обычно в качестве наполнителя карбонат кальция используется в количестве 50–70 частей совместно с неменяющимся рутиловым TiO_2 , когда желаемый базовый цвет белый. Пластизольные рецептуры стеновых покрытий обычно содержат более высокие количества пластификатора и несколько меньшие количества наполнителя для того, чтобы удовлетворить реологические требования к покрытиям при высокой производительности технологических линий без обращения к использованию разбавителей, которые приводят к проблемам с запахом, если только они почти полностью не удаляются в плавильных печах. В развитых странах продукты, имеющие ощутимый запах и таким образом ухудшающие атмосферу в помещении, запрещены.

На рынке представлены большие объемы листовых напольных покрытий на основе пластизоля и плитки из ПВХ-композиции, которая используется в квартирах и коммерческих помещениях. Специальным продуктом является антистатическая плитка, используемая в больницах и других местах, где возникновение искр за счет статического электричества необходимо полностью исключить.

ПВХ-покрытие для пола составляет самую большую область использования пластизольных смол. С момента его представления в 1950-х гг. такие напольные покрытия завоевали рынок благодаря завидному сочетанию простоты укладки, разумной стоимости, внешнего оформления, износостойкости и простоты обслуживания. В первоначальных моделях использовался слой подложки из пропитанного латексом асбестового войлока. В 1970-е гг. были апробированы другие носители, поскольку использование асбеста было запрещено. Были найдены удовлетворительные подложки, не содержащие асбеста. В обычных производственных процессах, по крайней мере, три слоя покрытия наносятся на войлок с помощью реверсивного покрывного вала и печатной машины, включая слой пены, печатный слой, верхний ПВХ-слой (слой износа). При производстве покрытия наносятся отдельно, по очереди, поскольку это наиболее эффективно.

Сначала вспениваемый пластизоль наносится на войлок и желатинизируется при температурах не выше 149 °С. При этой температуре рецептура должна обеспечивать образование плотного геля без какого бы то ни было разрушительного

вспучивания. Затем желатинизированное покрытие подвергается многостадийной обработке на машине для глубокой печати, на которой на желатинизированный пластизол могут быть нанесены чернила нескольких цветов. Некоторые чернила могут содержать ингибитор вспенивания, например, бензотриазол или малеиновый ангидрид, растворенный в них. Затем верхний слой ПВХ, чистый пластизол, наносится на поверхность с печатью желатинизированного, вспенивающегося пластизола с помощью реверсивного покрывного вала. Затем войлок с четырьмя слоями покрытия проходит многостадийную обработку в печи для достижения удовлетворительного продувания и плавления вспениваемого пластизола и полного расплавления верхнего слоя. Температура последней стадии обработки в печи может достигать 220°С в зависимости от скорости прохождения пленки. Слои пластизола должны быть полностью расплавлены и склеены, но при этом не должны разлагаться при перегреве, а пена не должна разрушаться при избыточном нагревании.

В некоторых изделиях сильный поверхностный блеск влажного вида получают при нанесении тонкого, толщиной 0,013 мм (5×10^{-4} дюйма), уретанового покрытия и образовании сетчатой структуры под действием ультрафиолета.

В структуре традиционных ПВХ-листов толщина войлока равняется 1 мм (4×10^{-2} дюйма). Толщина вспененного слоя и верхнего слоя ПВХ изменяется в пределах от 0,5 до 1,0 мм ($20-40 \times 10^{-3}$ дюйма) и от 0,125 до 0,5 мм ($5-20 \times 10^{-3}$ дюйма), соответственно. Самые тонкие верхние слои используются в покрытиях дешевых категорий, срок службы которых колеблется от 5 до 10 лет. Слой износа толщиной 0,5 мм (20×10^{-3} дюйма) используют в покрытиях, предназначенных для помещений с интенсивным характером использования (предприятия, магазины, спортивные залы).

Добавки, используемые в слоях износа, выбираются таким образом, чтобы обеспечивать хорошую стойкость к потускнению, и применяются в относительно малых количествах для увеличения стойкости к износу и потускнению. Тексанол бензоат и бутилбензилфталат (ББФ) являются примерами добавок для слабого потускнения. Пластизолы для верхнего слоя могут содержать 5 частей летучего разбавителя, который испаряется во время плавления, и/или относительно летучей добавки, снижающей потускнение, например *Kodaflex® TX1B*, большинство из которых испаряются при плавлении в горячей печи, производя эффект «поверхностного упрочнения» на слое ПВХ. Во вспененном слое пластификаторы не должны мигрировать в слой износа и ухудшать коррозионные или износостойкие характеристики. Броуер и Орт Мертил дали краткое описание процесса [54]. Выбор ПВХ для напольных покрытий рассмотрен Кокером и Уайпартом [55].

Каландрованные напольные покрытия включают комбинированную и однородную плитки (последняя известна как твердая виниловая плитка).

Комбинированная плитка заменила виниласбестовую плитку (ВАП), когда использование асбеста было запрещено. Коротковолокнистый асбест, используемый в ВАП, не настолько опасен для здоровья, как длиноволокнистые типы, применяемые в некоторых асбестовых изоляциях, но все же он перестал использоваться примерно в 1970-х гг. Комбинированная плитка содержит малое количество связующего и большое количество наполнителя (например ВАП). Когда перестали использовать асбест, его заменили более низким количеством винилацетата и более высокомолекулярного сополимера плюс некоторое количество

низкомолекулярного гомополимера. Основным наполнителем стоит недорого, представляя собой достаточно грубо измельченный карбонат кальция. Обычно в комбинированных плитках используются комбинации пластификаторов на основе быстро плавящихся (ББФ и БОФ) и товарных фталатов (ДГФ, ДОФ и ДИНФ). Количество связующего варьирует в пределах 14–21 %, что дает возможность производить недорогие изделия.

Однородная виниловая плитка более пластична, чем комбинированная, и поэтому в некоторой степени может соответствовать грубому накату без трещин. Она делается с содержанием связующего от 30 до 40%. Обычно используют товарные фталаты общего назначения и быстро плавящиеся пластификаторы в целом ряде привлекательных стилей, которые несовместимы с более жесткими и непрочными виниловыми комбинированными плитками. Иногда (в добавление к полам) однородная виниловая плитка используется для отделки стен.

Для использования в местах, где есть опасность возникновения электростатических искровых разрядов, в рецептуры виниловых покрытий для полов добавляются антистатические агенты.

Твердые и вспененные покрытия из эластичного ПВХ применяются во многих изделиях, например в коврах. При использовании пластизолов на основе сополимерных смол (например, 5% винилацетатного сополимера или карбоксильного сополимера для улучшенной адгезии) с низкими температурами плавления и вспенивания возможно получение хорошего плавления и вспенивания уже при температурах 160 °С. Это важно, когда продукт с нанесенным слоем эластичного ПВХ не может выдерживать более высокие температуры. Плитуса из эластичного винила очень часто используются в строительстве. По экономическим причинам они изготавливаются с весьма большими количествами наполнителя и требуют отличной размерной стабильности, хорошего горизонтального выравнивания, возможности повторять небольшие дефекты стены, хорошего сопротивления истиранию, коррозионной стойкости, хорошей светостойкости при внутреннем освещении, а также удовлетворительной отделки (обычно матовой). Как правило, по тем же экономическим соображениям в их производстве используют товарные фталатные пластификаторы. Клеи, используемые на плитусе, должны быть такого типа, который не разрушается из-за миграции в них пластификаторов, как, например, ДОФ или ДИНФ. Варианты огнезащитных плитусов включают оксид сурьмы и тригидроксид алюминия. Среди упаковочных пленок наибольший объем составляет жесткий ПВХ в форме блистерной упаковки. Значительные объемы эластичного ПВХ также используются в виде пленок для упаковки пищевых продуктов. Это тонкие пленки толщиной порядка 0,025 мм (10⁻³ дюйма).

По законам США любое вещество в форме упаковки, контактирующей с едой, рассматривается как небезопасное, если не используется в соответствии с правилами, утвержденными Управлением по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов (FDA). Под заголовком 21 в Сборнике Федеральных Норм и Правил (СФНП, США) гомополимер ПВХ рассматривается безопасным для использования в качестве пищевой упаковки с некоторыми предостережениями, как, например, максимально допустимый уровень остаточного винилхлоридного мономера. Наличие пластификаторов в полимерных веществах регулируется

в подразделе 21 СФНП, раздел 178.3740. ДОА упоминается в этом разделе. ДОФ был прежде одобрен для использования в контакте с пищей при большом содержании воды. Ведутся исследования по безопасности обоих этих пластификаторов, которые также изучались Европейской Федерацией Химической Промышленности (ЕФХП) (более подробно см. гл. 5). Пленки для упаковки пищевых продуктов должны производиться с использованием стабилизаторов, смазок и прочих добавок, одобренных FDA. Чтобы обеспечить хороший контроль толщины пленок для упаковки пищевых продуктов в пределах 10^{-3} дюйма, их получают экструзией с последующим раздувом. Обычно в рецептуру пленок, контактирующих с пищей, содержащей много воды, включают от 45 до 55 частей ДОФ, некоторое количество эпоксицианированного соевого масла (ЭСМ) и одобренный FDA стабилизатор, например, типа Ca-Zn. В упаковочной пленке для мясных продуктов используется 30–40 частей ДОА, что дает пленки примерно с такими же эксплуатационными свойствами, как и пленки для упаковки промышленных товаров, благодаря большей пластифицирующей эффективности ДОА по сравнению с ДОФ.

Другие применения пластифицированного ПВХ, контактирующего с едой, регулируются Департаментом по сельскому хозяйству США (ДСХ). Они включают трубопроводы для молока и напитков, ленты обработки продуктов питания, герметики для консервных банок и уплотнителей для крышек. В этих продуктах также используются пластификаторы и стабилизаторы, что регулируется подразделом 21 СФНП.

Изделия из эластичного ПВХ, используемые в контакте с кровью, регламентируются Фармакопеей США. Пластификатором для ПВХ, применяемого для пакетов для крови, является ДОФ. Изначально это было обосновано его прежней ратификацией в Секции 181.27 СФНП. Поскольку ДОФ имел хорошую историю применения в пакетах для крови, он был принят к использованию в трубопроводах приборов почечного диализа, где он также хорошо себя зарекомендовал. Однако до сих пор раздаются призывы к осторожности и подвергается сомнению возможность использования ПВХ, пластифицированного ДОФ, в изделиях, допущенных к контакту с жидкостями тела и внутривенными растворами. Утверждается, что безопасность пластифицированных ПВХ до сих пор не установлена. Тем не менее, к моменту написания этой книги ДОФ использовался в этой области в течение 50 лет и без вреда, наносимого экстракцией пластификатора.

Другие медицинские изделия из пластифицированного ПВХ, которые подразумевают исследование безопасности, включают покрытия больничных матрасов, перчатки для осмотра, а также устойчивые к выделениям детскую одежду и больничные простыни и т. д. Стойкие к выделениям ПВХ в детских подгузниках пластифицируются смесью приблизительно 3/1 полимерного и фталатного пластификаторов.

В течение нескольких лет не стихает критика использования продуктов из ПВХ в медицинских товарах из-за того, что после использования они в основном сжигаются, и это является причиной увеличения выброса диоксинов. Однако было показано, что выбросы диоксинов не увеличиваются, если сжигатели работают правильно и при рекомендованных температурах. При этом сжигатели неизбежно производят небольшие количества диоксинов в случае присутствия хлора, например, в столовой соли в пищевых продуктах. Недавние публикации [56, 57] показывают, что

воздействие очень малых количеств диоксинов на крыс обладает противораковым эффектом, в то время как большие количества диоксида действительно увеличивают частоту возникновения опухолей, как было показано в более ранней работе, в которой рассматривались только высокие дозировки.

Садовый шланг — еще один хорошо знакомый потребителям продукт из эластичного ПВХ. Обычно шланги имеют экструдированный внутренний слой, в основном состоящий из переработанного эластичного ПВХ с добавлением некоторого количества дополнительного пластификатора, чтобы удовлетворять требованиям эластичности. Внутренний слой обычно покрывается армирующей нейлоновой сеткой, обработанной клеящим веществом, а затем экструдированным внешним покрытием с рецептурой, придающей изделию хороший внешний вид и устойчивость к атмосферным воздействиям. Некоторые шланги из ПВХ имеют внутренний слой, состоящий из компонентов, разрешенных к контакту с пищей (специальные шланги для питьевой воды). Виниловые шланги с правильно составленной рецептурой работают дольше обычных резиновых.

В домашнем обиходе привычным изделием из эластичного ПВХ являются уплотнители для холодильных и морозильных установок. Обычно это сжимаемый кожух, нанесенный поверх сильного магнетопровода. В зависимости от конструкции внешнему слою уплотняющего материала придается необходимая эластичность добавлением 60–90 частей немигрирующего полимерного или тримеллитатного пластификатора, не повреждающего АБС-пластик или ударопрочный полистирол (УППС), с которыми обычно и находится в контакте. Магнитное действие уплотнителя в состоянии обеспечить воздухонепроницаемый контакт без использования механической защелки на двери холодильника или морозильника. Эти уплотнители должны включать непахучие компоненты, в том числе и стабилизатор.

Мягкие уплотнения для стеклянных бутылок и банок с обычными и закручивающимися крышками производятся из растягивающихся пластиолов. Они используются преимущественно в контакте с пищей как в одноразовых бутылках и банках, так и многоразовых контейнерах. В пластиоле используется прежде запрещенный пластификатор ДОФ, обычно в количестве 50–60 частей, и тонкомолотый вспенивающий агент азодикарбонамид в количествах менее чем 2%, максимально разрешенных при данном применении. Активатором обычно является оксид цинка. Требования рецептурам приведены в Своде Федеральных Нормативных Документов (США) 21 CFR 177.1210 Герметичные уплотнения для крышек, контактирующие с пищей. Вспенивание уплотнения крышки имеет большое значение для заполнения неровностей в герметизируемых поверхностях бутылки или банки и крышки.

Помутнение автомобильных стекол из ПВХ часто вызвано наличием летучих компонентов в уплотнителях, клеях, амортизирующих прокладках или покрытиях сидений, конденсирующихся на стекле и таким образом снижающих видимость. Это можно контролировать, поддерживая на низком уровне летучесть всех составляющих. Напротив, помутнение упаковок продуктов питания с большим содержанием жидкости и сельскохозяйственных пленок вызвано конденсацией воды на них и созданием «тумана» из крохотных водяных капель. Это можно предотвратить включением в упаковку специальных добавок (против овуалирующих веществ), которые действуют, регулируя поверхностную энергию на разделе жидкость–твердое тело,

и заставляют воду конденсироваться в виде непрерывной пленки на поверхности упаковки так, чтобы она не мешала прохождению света. Противовуалирующие вещества для пищевых пленок должны быть утверждены местными органами власти. В США это обычно Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов. В Европе эти органы различаются в зависимости от страны. Противовуалирующие вещества — это неионогенные поверхностно-активные вещества с ограниченной совместимостью с пластифицированным ПВХ, так что они не мешают прозрачности, но стремятся медленно мигрировать к поверхности пленки и замещать материал, который был смыт или стерт. В этой категории типичными материалами являются глицеролмоноолеат (ГМО), сорбитанэфирэтоксилаты и нонилфенолэтоксилаты. Точные составы большинства коммерческих противовуалирующих веществ защищены патентами. Обычно их краткосрочная эффективность определяется испытаниями в холодной или горячей солевой камере. При холодных испытаниях пленка помещается над емкостью с водой в помещении с температурой, поддерживаемой на уровне 4 °С, и выдерживается в течение недели. Пленке ставится оценка «отлично» (*E – excellent*), если она остается полностью прозрачной в течение испытания, и далее по мере ухудшения прозрачности вплоть до полной ее потери (*D, C, B, A*). Испытание пищевых упаковочных пленок в холодной камере более селективно. Испытание в горячей туманной камере проводится в течение 3 ч при температуре воды, равной 60 °С, и обычных наружных условиях для пленки.

Прозрачные сельскохозяйственные пленки из ПВХ используются в недорогих парниках, строящихся с расчетом на два–три сезона. Пленка из ПВХ дешевле, чем стекло, не требует крепкой основы и легче монтируется. Это применение более популярно в Азии, чем в Европе и США. Нежелательные последствия из-за образования капель на сельскохозяйственных пленках следующие:

- уменьшение роста растений и урожая за счет ослабления солнечного света;
- формирование больших водяных капель на внутренних поверхностях крыш парников и их падение, что повреждает растения и саженцы.

Включение противовуалирующих веществ в рецептуры пленок для сельского хозяйства заставляет воду конденсироваться на поверхности в виде пленки, а не маленьких или больших капель. Конденсированная водяная пленка не ухудшает прозрачность и стремится стечь, а не выпасть каплями. Были разработаны испытания для определения эффективности противовуалирующих веществ в сельскохозяйственных пленках [58]. Для такого применения обычное количество вводимой добавки равно (3 ± 1) части. Также обычно добавляются атмосфероустойчивые биоциды.

Пластифицированный ПВХ используется и для изготовления боковых автомобильных молдингов, заменяющих хромированные полосы, которые призваны защищать двери от небольших боковых ударов (например, от открываемых дверей соседней машины на парковке). Рецептуры для этих деталей составляются с учетом требований долговременной стойкости к атмосферным явлениям без обесцвечивания, ошеления или растрескивания. Для улучшения экономических показателей может быть добавлен наполнитель в виде 15–30 частей карбоната кальция. Обычно добавляется 40–70 частей пластификатора, предпочтительно фталатного. В более

тонких молдингах используется меньшее количество линейных фталатов. Крупные молдинги обычно более мягкие за счет включения большего количества пластификатора. Необходимость выдерживать удары в холодном состоянии без растрескивания обосновывает предпочтение использования линейных фталатов в более жестких рецептурах. По цвету молдинги могут как совпадать с автомобилем, так и контрастировать с ним.

Автомобильные амортизирующие прокладки должны отвечать требованиям разработчиков по форме, цвету и отделке, а также удовлетворять техническим требованиям в плане низкой горючести, устойчивости к истиранию и эластичности. Многие производители амортизирующих прокладок используют комбинации ПВХ с АБС-пластиком, эластифицированным бутадиен-нитрильным каучуком (БНК), а также тримеллитатом или полимерным пластификатором. Также используется некоторое количество фталатов 911 и LI-1. В Европе в композициях для производства амортизирующих прокладок используются тримеллитаты 810 и 68. Пленки, из которых изготавливают поверхностные слои для прокладок, могут быть произведены экструзией или на каландре. Затем они вытягиваются до точной формы амортизирующей прокладки и обжигаются для придания им хорошей размерной стабильности. Обычные рецептуры на основе 100 частей ПВХ включают 80 частей АБС-пластика и от 25 до 30 частей БНК и полимерного пластификатора со средней молекулярной массой каждый. Эти рецептуры классифицированы как полужесткие. Похожие рецептуры используются для багажных полок.

В структуре дамб эластичный ПВХ используется для производства гидроизоляционных прокладок. Их применяют для заполнения швов между массивными бетонными блоками. Гидроизоляционные прокладки получают экструзией разнообразных по форме профилей. Они должны соответствовать требованиям по водопоглощению (которое должно быть минимально), эластичности в широком диапазоне температур, низкой летучести, высокой ударной вязкости и озоностойкости, а также гидролизу пластификатора по щелочному показателю бетона. Исторически плохая озоностойкость вызывала разрушение гидроизоляционных прокладок на основе резины. Технические требования к гидроизоляционным прокладкам, предъявляемые в США, устанавливаются в ходе Испытания инженерного корпуса сухопутных войск США *CRD C-572-74*. Пластификаторы из линейных фталатов, такие как 71 *IP*, 19 *P* и 810 *P*, дают лучшую комбинацию стоимости и эффективности. В общем случае из соображений экономии рецептуры гидроизоляционных прокладок из ПВХ включают как можно большее количество карбоната кальция, не противоречащее техническим требованиям клиента.

Эластичные ПВХ используют как в подошвах, так и в отделке верха обуви. Обувные подошвы общего назначения обычно содержат 65–75 частей товарного фталатного пластификатора и 5–10 частей CaCO_3 в качестве наполнителя. Рецептуры маслоустойчивых подошв для обуви могут включать 50 частей полимерного пластификатора средней молекулярной массы и достаточное количество низкотемпературного пластификатора из адипата или азелата для удовлетворения технических требований по низкотемпературной жесткости. Подошвы для обуви должны быть устойчивы к разрастанию порезов и усталости при изгибе и поэтому должны быть изготовлены из ПВХ достаточно высокой молекулярной массы, чтобы обеспечить

достаточное количество сшивок между соседними кристаллитами ($K 68-72$, характеристическая вязкость $1,0-1,12$). Некоторые типы специальной защитной обуви высокого качества производятся методом заливки пластизоля и медленного вращения формы в несколько этапов. Сначала в форму вводится рецептура для каблук, содержащая некоторое количество сшиваемого пластификатора триметилпропан триметакрилата (ТМППМА), и желатинизируется. После этого добавляется рецептура подошвы и желатинизируется. Наконец теплая форма заполняется верхним слоем пластизоля, избыток которого переливается и оставляет желатинизированный пластизолю на внутренней стороне формы для ботинка. Затем перед процедурами окончательного плавления и сшивки можно наносить тканую или шерстяную выстилку.

Некоторая маслостойкая обувь из эластичного ПВХ производится с использованием таких эластификаторов, как *Elvaloy 741* или *742*, БНК или хлорированный ПЭ, совместно с достаточным количеством жидкого пластификатора для получения составов ПВХ для литья под давлением, имеющих удовлетворительную эластичность, низкую экстрагируемость, высокую стойкость к разрастанию разреза и стойкость к усталости при изгибе. Обычно рецептуры подошв тверже (твердость по Шору А от 65 до 70), чем рецептуры верха (твердость по Шору А от 55 до 60).

Некоторые электрические разъемы и соединения формируются из термопластичных материалов, но большинство из них производятся литьем под давлением из полужесткого ПВХ. Требования к патронам со штепсельными гнездами разъясняются в разделе 406.6 Национального электротехнического кодекса США 2002 года (*United States 2002 NEC*). Они должны приводиться с указанием применения и упоминанием названия производителя или других способов идентификации, а также рабочих диапазонов напряжения и силы тока. Разъемы должны быть сконструированы так, чтобы не было выступающих токонесущих частей за исключением штырей, лопаток или штырьковых выводов. У многих шнуров электрических бытовых и осветительных приборов, и вообще у гибких электрических кабелей, внешняя часть разъема отлита из полужесткого ПВХ и составляет единое целое с кабелем. На сегодня большинство силовых и штепсельных кабелей представляют собой трехпроводниковые экранированные или неэкранированные системы, оснащенные заземляющей вилкой из литого ПВХ на одном конце и такой же розеткой на другом. Обычно используемые ПВХ имеют молекулярную массу $K 65$ с характеристической вязкостью 0,92 или около того. В них применяются пластификаторы из товарных фталатов, за исключением случаев, когда имеются специальные требования, например, устойчивость к высоким температурам или экстракции маслами. Тогда предпочтительны соответствующие тримеллитат- или полимерфталатные смеси в комбинации с некоторым количеством БНК. Рецептуры для розеток и вилок имеют среднее наполнение карбонатом кальция и обычно окрашиваются в тот же цвет, что и кабель, к которому они присоединяются.

Рецептуры кровельных материалов и надувных укрытий должны быть составлены так, чтобы иметь долговременную устойчивость к атмосферным явлениям. Чтобы получить удовлетворительную прочность на растяжение и сопротивление проколу, обычно используемые материалы имеют средний слой из прочной ткани, такой как нейлон, заключенный между слоев эластичного ПВХ. Как правило, ис-

пользуемые пластификаторы представляют собой нелетучие линейные фталаты, такие как ДУФ, *L9P* или *81 OP*. При окраске в белый цвет или пастельные тона к ним добавляется большое количество немелящегося TiO_2 , в некоторых случаях до 40 частей, вместе с небольшим (около 0,3 частей) количеством технического углерода, чтобы усилить устойчивость к ультрафиолету. Для обеспечения достаточно длительной термостабильности обычно используется улучшенный Ba-Zn стабилизатор. Многие кровельные материалы черного цвета и содержат до 5 частей тонкодисперсного технического углерода, который рекомендуется как составляющая, придающая замечательную устойчивость к атмосферным явлениям пластифицированному ПВХ. Покрытие кровельного материала из пластифицированного ПВХ слоем из сыпучих материалов (щебенкой) обеспечивает некоторую защиту от разрушения под действием ультрафиолета, но давление вызывает медленное высачивание линейного фталата, такого как ДУФ. Для улучшения совместимости системы пластификаторов могут быть использованы ДИДФ или смесь ДИДФ и линейного фталата. В ином случае эластичному ПВХ можно придать устойчивость к атмосферным воздействиям эластификатором, таким как хлорированный полиэтилен (ХПЭ), или ХПЭ может загустевать вместе с ПВХ с использованием подходящей системы стабилизатор/антиоксидант, чтобы соответствовать специальным требованиям по эластичности и твердости.

Многие типы многослойных конвейерных лент производятся из прочных тканей, наполненных виниловыми пластиколами, со специальной рецептурой, обеспечивающей хорошие огнезащитные, антистатические и износостойкие свойства. Обычно смолы представляют собой высокомолекулярную эмульсионную смолу или комбинацию эмульсионной смолы и смеси смолы с *K 70-75*, характеристическая вязкость 1,06–1,20. В типичных рецептурах используются 60–80 частей пластификатора из триарилфосфата вместе с 15–20 частями хлорированного парафина плюс достаточное количество ДОФ, чтобы соответствовать техническим требованиям по эластичности. Отличная совместимость триарилфосфата с ПВХ предохраняет хлорированный парафин от выделения даже под давлением. Фосфат облегчает достижение желаемого уровня огнезащиты, обычно достигаемой с помощью комбинации оксида сурьмы, бората цинка и тригидроксида алюминия. При работе конвейеров генерация статического электричества является серьезной опасностью. Поэтому вполне естественно включать комбинацию антистатиков (эфира полииола и аминного антистатика) общим количеством около 10 частей во внешние слои ленты. Обычно пластивольные пропитки центральных слоев лент не включают антистатиков.

Парусина из эластичного ПВХ начала применяться в годы Второй мировой войны. Она часто окрашивается в черный цвет и стабилизируется недорогими свинцовыми стабилизаторами, такими как трехосновный сульфат свинца. ДИНФ и ДИДФ являются типичными пластификаторами, но при наличии жестких технических требований по огнезащите их можно смешивать с фосфатными эфирами. Часто добавляются некоторые количества оксида сурьмы и тригидроксида алюминия. Если клиенты требуют парусину без содержания свинца, то применяются улучшенные Ba-Zn стабилизаторы. Рецептуры огнезащитных материалов могут включать некоторое количество хлорированного парафина совместно с триарилфосфатом, улучшающим совместимость. Для брезентов, окрашенных в другие, кроме черного, цвета

необходимо создавать рецептуры, имеющие хорошую устойчивость к атмосферным явлениям. Потребители, использующие парусину, часто требуют обеспечить сопротивление грибкам или бактериям. Таким образом, в рецептуры часто вводятся биоциды, а использование пластификаторов, представляющих собой питательные вещества для микробов, сводится к минимуму.

Одно из первых применений, потребляющее большие объемы ПВХ/БНК сплавов, — эластичная, незагрязняющая оболочка проводов и кабелей, покрывающая коаксиальные кабели с ПЭ-изоляцией. ПВХ/БНК является составом типа II для незагрязняющих оболочек, отвечающих техническим требованиям США *MTL-C-17*. В составе традиционно пластифицированной оболочки из ПВХ товарные, жидкие пластификаторы переходят в изоляцию из полиэтилена, резко увеличивая ее диэлектрическую проницаемость и нарушая работу коаксиальных кабелей, особенно при более высоких рабочих частотах. Составы типа II для незагрязняющих оболочек совершенно не содержат фталатных пластификаторов, но могут наряду с БНК включать небольшие количества полимерных пластификаторов.

В основном типы БНК, используемые в смесях с ПВХ, включают акрилонитрил и бутадиен в соотношении 33/67 и обычно полимеризуются горячим способом и слегка сшиваются. Порции отлитого под давлением БНК полимеризуются холодным способом и сшиваются. Исторически бутадиен-нитрильные каучуки продавались брикетами, которые приходилось резать, прежде чем они могли бы быть физически смешаны с ПВХ. Сегодня они продаются в виде порошков, размолотых до средних размеров частиц от 0,5 до 1 мм, и содержат до 10% тонкодисперсного ПВХ (пластизольной смолы) или талька, как разделительных агентов, для предотвращения концентрирования порошкообразной нитрильной резины. Первоначальное смешение порошкообразных ПВХ с БНК производится сухим перемешиванием. Если в рецептуру включается жидкий пластификатор, он должен глубоко абсорбироваться смолкой ПВХ перед добавлением порошкового БНК.

Вид и степень сшивки БНК влияют на перерабатываемость его смесей с ПВХ. Чтобы выбрать лучший продукт и процедуру смешения для экструзии, каландрования, литья под давлением или раздува, следует проконсультироваться с поставщиками БНК.

По сравнению с ДОФ материалы на основе БНК значительно менее эффективны как пластификаторы ПВХ и стоят значительно дороже. Их использование в эластичных ПВХ оправданно только в тех случаях, когда требуется улучшенная работа по сравнению с ПВХ, пластифицированным обычным образом касательно летучести пластификатора, сопротивления выделению и миграции, улучшенного сопротивления усталости при изгибе, износа, разрастания порезов, остаточного сжатия, изменения объема и массы в маслах и растворителях и т. п.

В некоторых применениях сплавы ПВХ с БНК классифицируются как термопластичные эластомеры (ТПЭ), которые конкурируют с ПП/БНК (*Geolast*), ПП/тройной этиленпропиленовый каучук (ТЭПК, *Sariprene*) и другими материалами. Следует обратить внимание, что БНК в сплавах с ПВХ или же ПП имеет низкую стойкость при воздействии ультрафиолета, озона и кислорода. Целесообразно рекомендовать применение пигментов, адсорбирующих ультрафиолет, веществ, его экранирующих, и антиоксидантов как стабилизирующий пакет для ПВХ/БНК сплавов.

Обычно ПВХ, применяемые в сплавах с БНК, имеют молекулярную массу от K 65 с характеристической вязкостью 0,92 до K 75 с характеристической вязкостью 1,20. Более высокомолекулярные ПВХ улучшают физические свойства, но требуют переработки при более высоких температурах и увеличивают вязкость и восстанавливаемость расплава, что обычно требует включения технологических добавок, которые увеличивают стоимость сырья. Следует иметь в виду, что смеси ПВХ и соответствующих БНК рассматриваются как сплавы, поскольку они имеют уникальные температуры стеклования, что демонстрирует высокую совместимость между ПВХ и БНК. Обычные применения включают оболочки для коаксиальных кабелей, маслостойкой обуви, автомобильных профилей и молдингов, маслостойких оболочек и герметических прокладок, маслостойких шлангов и трубопроводов, специальных половых покрытий, специальных пленочных и листовых покрытий. Сплавы ПВХ/БНК, произведенные литьем под давлением, включают микропористые подошвы для обуви для активного отдыха и спорта, масло- и жиростойкую специальную обувь, электрические вилки и розетки, герметизирующие прокладки и уплотнения, изолирующие шайбы, диафрагмы и гофры.

Объем книги не позволяет подробно обсудить конкурирующие ТПЭ, которые являются комбинацией твердой и мягкой, высокоэластичной полимерных фаз, сходной с ПВХ/БНК композицией, но отличаются от нее по многим важным свойствам. ТПЭ включают в себя полистирол/эластомер блочные сополимеры, полиэтилен/поли(а-олефин) блочные сополимеры, полиуретан/эластомер блочные сополимеры, полиамид/эластомер блочные сополимеры, полипропилен/ТЭПК или ЭСЭП комбинаций и полипропилен/нитрильный каучук комбинаций. Многие ТПЭ имеют твердую фазу с температурами T_g или T_m выше, чем для непластифицированного ПВХ, который имеет T_g около 80 °С. Поэтому их высокотемпературные свойства немного лучше по сравнению со сплавами ПВХ/БНК. Вдобавок, некоторые мягкие, высокоэластичные фазы, используемые в ТПЭ, имеют температуры T_g ниже -40 °С для типичного БНК, так что их рецептурам можно придать большую низкотемпературную хрупкость. Однако во многих случаях их стоимость выше и маслостойкость хуже, чем у ПВХ/БНК композиции, которая занимает определенную нишу на рынке ТПЭ. Более того, комбинирование БНК с другими пластификаторами в трехкомпонентных сплавах позволяет улучшить низкотемпературные свойства сплавов ПВХ/БНК без ухудшения маслостойкости. К тому же такому сплаву проще придать огнезащитные свойства, а также он имеет по существу лучшие горючие свойства, чем многие другие ТПЭ.

Новый класс поливинилхлоридных ТПЭ, состоящий из многофазных смесевых систем, был описано Уэнгом и др. [59]. Некоторые из этих новых виниловых ТПЭ имеют отличные низкотемпературные свойства и хорошие, сбалансированные характеристики.

Vincol VK 801 представляет собой полимеризационную смесь ПВХ/ЭВА в отношении 50/50, которая может быть преобразована в гибкие профили, пленки и составы для литья под давлением, а также может быть использована для пластификации ПВХ с очень высокой молекулярной массой (K 100). Эластичные составы, произведенные из полимеризационных смесей, не имеют жидких пластификаторов, если только они не добавлены в процессе смешения.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Получение гомогенной смеси ПВХ с ЭВА в соотношении 50/50 обычным смешением проблематично для большинства ЭВА композиций из-за низких температур плавления ЭВА. Необходимо аккуратно и последовательно добавлять ЭВА в расплавленный ПВХ. Если кто-то попытается расплавить и смешать ПВХ и ЭВА в соотношении 50/50 в экструзионном смесителе или смесителе Бенбери, расплавы ЭВА и нерасплавленные частицы ПВХ будут плавать в расплаве меньшей вязкости, не расплавляясь в нем.

Другие эластичные полимеры, такие как полиэфирный эластомер *Hytrel*® и некоторые полиуретановые эластомеры, совместимы с ПВХ и могут быть включены в эластичные рецепты с включением ПВХ. Несколько других типов полимеров, включая некоторые метакрилаты, поликапролактоны и различные терполимеры, могут составлять многокомпонентные эластичные смеси с ПВХ. Насколько нам известно, вышеупомянутые материалы не нашли значительного промышленного применения, вероятно потому, что другие эластификаторы ПВХ более экономически выгодны и лучше отвечают техническим требованиям.

Благодаря многообразию и рентабельности ПВХ продолжается исследование его возможных пластичных применений, поддерживаемое постоянно увеличивающимся количеством улучшенных добавок.

10.8. Технические требования и контроль качества изделий из эластичных ПВХ

Некоторые аспекты испытаний и контроля качества изделий из эластичных ПВХ рассматриваются в других главах данной книги. Технические требования к продуктам из эластичного ПВХ обычно формулируются в процессе переговоров между заказчиками и их поставщиками с привлечением обоснованных методов испытаний, опубликованных в изданиях Американского общества по испытанию материалов, Британским институтом стандартов или испытательных лабораторий, таких как *Underwriters' Laboratories (UL)*. Здесь мы не даем комментариев, чтобы свести к минимуму темы, иногда вызывающие разногласия. Из-за ограниченного объема издания многие методы испытаний эластичных ПВХ здесь не обсуждаются.

10.8.1. Прочность на растяжение после старения в печи

Это мера долговременной термостабильности, используемая *Underwriters' Laboratories (UL)* для классификации изоляций и оболочек проводов и кабелей. Принцип заключается в том, что электрические кабели никогда не должны применяться при температурах, превышающих их класс. При постоянной эксплуатации кабель не должен подвергаться воздействию температур, максимально допустимых для его класса, а доминирующие температуры воздействия должны быть значительно ниже. При правильном выборе и установке продолжительность службы кабелей с изоляцией и оболочкой из ПВХ превышает 40 лет. Это подтверждается опытом, полученным в Соединенных Штатах, в отношении кабелей, проложенных в соответствии с классификацией *Underwriters' Laboratories (UL)*. Многие такие кабели, проложенные до 1960 г., используются до сих пор.

Нельзя использовать для цитирования и/или цитирования в других изданиях без письменного разрешения издателя. Все права защищены.

UL применяет температурную классификацию к силовым кабелям, в которых проводник может значительно нагреваться, когда цепь используется длительное время при максимальной силе тока. Полимеры, отличные от ПВХ, используются в качестве изоляций и оболочек кабелей, классифицированных для температур выше 105 °С.

Примеры условий старения в печи, классифицированные *UL*, для разных классов силовых кабелей следующие:

60 °С класс <i>T & TW</i>	7 дней при 100 °С
75 °С класс <i>THW</i>	10 дней при 100 °С
80 °С класс <i>AWM</i>	7 дней при 113 °С
90 °С класс <i>MTW</i>	7 дней при 121 °С
90 °С класс <i>NM-B</i>	7 дней при 136 °С
105 °С класс 43	7 дней при 136 °С

Кабели связи и другие кабели низкого напряжения и малой силы тока не классифицируются по тестам старения в печи, но ожидается, что все они соответствуют требованиям, по крайней мере, для 60 °С.

Эти испытания на старение при нагревании в печи всегда проводятся в печах с принудительной тягой, в которых воздушный поток непременно меняется от точки к точке. Чтобы получить окончательные значимые результаты без частой замены образцов, необходимо использовать печи, снабженные поворотными столами, поднимающими и медленно вращающими образцы в течение всего времени испытаний для выравнивания эффекта изменяемого воздушного потока [60].

Хорошо стабилизированные рецептуры эластичных ПВХ не претерпевают разрушения и сшивки в период до 7 дней при температуре 136 °С, но в конфигурации изоляции проводов или оболочек кабелей образцы теряют некоторое количество или почти весь пластификатор, который улетучивается во время испытаний в печи. При старении образцов в печи при 136 °С в течение 7 дней лучшие результаты дает пластификатор с низкой летучестью. Сохранение удлинения по сравнению с исходными несостаренными образцами представляет собой критерий «до отказа». *UL* требует минимального сохранения 65% удлинения для изоляции и оболочки, тестируемых целиком или 45%, если образцы вырезаны из более крупной оболочки. В исследовательской работе, если рецептура еще не была экструдирована на провод или в виде оболочки, отдельные образцы, вырезанные из листов, отлитых приблизительно той же толщины, что и планируемая изоляция или оболочка, можно помещать на поворотный стол печи и состаривать в ней.

При проведении совместных испытаний на сохранение удлинения при старении в печи следует остерегаться обмена пластификаторами между образцами с различными рецептурами. Если это случается, результаты практически всегда неверны.

Во время старения в печи, когда образцы эластичного ПВХ теряют пластификатор, они становятся более жесткими. Это выражается в увеличении прочности на разрыв и уменьшении удлинения до тех пор, пока образцы не станут хрупкими при температуре испытаний, при которой как удлинение, так и прочность на разрыв снижаются. Способность к растяжению измеряется в соответствии с *ASTM D 638*.

10.8.2. Термостабильность, измеряемая крутильным вискозиметром

В этом испытании применяется пластометр Брабендера или аналогичный вискозиметр с коаксиальным цилиндром (крутильный вискозиметр). Например, для полужестких составов, экструдированных с высокой скоростью (760 м/мин и выше) на провод, создавая тонкостенную изоляцию (толщиной 0,127 мм и тоньше), тепловой сдвиг весьма значителен. Если динамическая термостабильность состава несоответствующая, он будет разлагаться в экструдере и штампе, создавая пустоты в экструдированной массе и оставляя незащищенным проводник. При этом изолированный проводник признается некачественным и выбраковывается. Испытание на крутильном вискозиметре может быть использовано для предсказания несоответствующей динамической стабильности при вышеописанной или других ситуациях, переработкой при высоких скоростях сдвига. Условия испытаний оптимизируются для конкретного процесса переработки. Для упомянутой выше ситуации хорошие предсказания могут быть получены с использованием смесительной установки с масляным обогревом при температуре 205 °С с применением вискозиметра при 100 об/мин. Строится кривая крутящий момент–время. Точка течения берется в момент времени, когда снижающаяся кривая крутильного момента перед выходом на горизонталь составляет с ней угол в 30°. Момент разрушения берется при времени, когда кривая крутильного момента достигает угла в 30° с горизонталью, в данном случае возрастающая. Увеличивающийся крутильный момент указывает на то, что при разрушении вещество сплавляется. Технические требования по отказу устанавливаются на основании опыта, соотносящего удовлетворительную экструзию или другое поведение при переработке и время между течением и разрушением. Для получения достоверных результатов в этом испытании каждый раз в мешалку должно загружаться одно и то же количество вещества. Для большинства веществ наилучшим объемом является 95%-ная загрузка мешалки. Температуры испытаний скорости вискозиметра (об/мин) должны выбираться так, чтобы давать удовлетворительное время разрушения между 15 и 25 мин для вещества, хорошо ведущего себя в перерабатываемом оборудовании (экструдере, каландре, литьевой машине и т. д.). Необходимо производить корректировку, если измеряемая на конкретной порции вещества динамическая стабильность наступает значительно ранее 15 мин. испытания.

10.8.3. Вязкость расплава

Вязкость расплава пластифицированного ПВХ влияет на его поведение при переработке во время изготовления изделий. Однако ее трудно осмысленно и воспроизводимо измерить, поскольку она является функцией большого количества переменных — на вязкость расплава влияют все ингредиенты рецептуры. Основными факторами являются молекулярная масса ПВХ, количество и тип пластификатора, тип наполнителя, а также количество и тип смазки. Особо важен выбор измерительного инструмента. Измеренная вязкость исключительно чувствительна к скорости сдвига, частично из-за нагревания, вызванного сдвигом, которое снижает вязкость расплава. Хорошая воспроизводимость и взаимосвязь с процессом переработки

вполне осуществимы, если все соответствующие переменные учитываются и регулируются. Результаты, включающие вязкость расплава и разбухание экструдированного потока при измеряемых скоростях сдвига при испытании *ASTM D3364*, легче интерпретировать, чем индекс расплава по данным *ASTM D1238*. Выбор соответствующих отверстий экструзионного вискозиметра и диапазонов скоростей сдвига необходим для соотнесения результатов испытаний с процессом переработки. На рынке представлены автоматические капиллярные вискозиметры со скоростью сдвига в диапазоне от 0,01 до 18 000 с⁻¹. Испытания, проводимые при высоких скоростях сдвига, показывают скорость сдвига начала разрушения расплава — феномена, который может выражаться в производстве некондиционных продуктов, экструдированных, каландрованных, отлитых под давлением или с раздувом.

Некоторые лаборатории разработали экспертизы при измерениях реологических переходов как функций температуры и частоты с использованием динамомеханических анализаторов пластифицированных ПВХ. Эти результаты можно соотнести с измерениями вязкости расплава и поведения при переработке.

10.8.4. Твердость

В США наиболее широко используемым испытанием на твердость эластичных материалов из ПВХ является *ASTM D2240*. Для пластифицированных рецептур, содержащих около 40 или более частей эквивалентного ДОФ-пластификатора, используется шкала *A*, дающая значения 90 и менее. Меньшие значения указывают на более мягкие материалы. Шкала *D* используется при получении значений, превышающих 90. Все отклонения от строгого протокола *D2240* должны быть отмечены для ограничения непониманий между лабораториями. Важны также толщина испытанных образцов (должна быть равна 64 мм (0,25 дюйма)), кондиционирование проб (в течение 1 недели при 23 °С) и температура испытаний (должна равняться 23 °С). Необходимо отмечать время снятия показаний после первого контакта с образцом. Испытание *ASTM* рекомендует 15 с.

Другим тестом, широко используемым для определения твердости эластичного ПВХ, является *BS 2782:32A*. Более высокие значения по шкале *BS* указывают на более мягкие материалы. Опять же, следует строго следовать в сем протоколам испытаний или отмечать все отклонения. Для этого испытания рекомендована толщина образца, равная 10 ± 0,6 мм или 0,40 ± 0,025 дюймов. Требования к кондиционированию образцов и температур испытаний аналогичны требованиям к определению твердости по Шору.

10.8.5. Низкотемпературная хрупкость

Испытание *ASTM D746* измеряет температуру, при которой образцы, вырезанные из отлитых пластин, охрупчиваются при контролируемом воздействии. Толщина пластины должна быть 1,9 ± 0,25 мм (75 ± 10 × 10⁻³ дюйма) и, в соответствии с *D746*, размеры образца: 0,64 × 3,81 см (0,25 × 1,25 дюймов). Для получения удовлетворительной воспроизводимости испытаний пластины должны отливаться толщиной 1,9 ± 0,125 мм (75 ± 5 × 10⁻³ дюйма).

Испытание *D746* определяет разрушение как разделение образца на два или более кусков или как любую трещину, видимую невооруженным глазом. Проблема в том, что некоторые операторы претендуют на видение трещин, невидимых для других. Вот, вероятно, почему воспроизводимость опубликованных испытаний *ASTM* равняется $\pm 7,7$ °С при 95% вероятности, что воспринимается большинством покупателей как недопустимо широкое. Опыт авторов, определивший выход из строя как очевидное или полное разрушение, дает более значимые результаты с лучшей воспроизводимостью.

10.8.6. Совместимость пластификаторов

Совместимость пластификаторов с ПВХ может быть измерена при изгибе полимера в петлю (испытание *ASTM D3291*) [61]. Для получения значимых результатов испытываемые образцы должны быть расплавлены в достаточной мере.

Типичные испытания с изгибом образца полимера в петлю проводятся при 40%-ном содержании пластификатора (67 частей) в рецептуре, имеющей совместимый пластификатор. Петля вырезается из листа толщиной 1,02 мм (4×10^{-2} дюйма) и скрепляется так, чтобы внутренний диаметр равнялся 9,5 мм (0,375 дюйма). Для каждого испытания делается собственная петля. После 4 ч, 1 дня и 7 дней петля размыкается и разгибается на 180° в противоположном направлении и заворачивается в папиросную бумагу, чтобы оценить серьезность выделений, если таковые имеют место. Если на папиросной бумаге не остается следов, выделения считаются равными нулю. Выделение классифицируется как 1, 2 или 3 по мере того, как оно прогрессирует с использованием описаний как легкое, среднее или сильное соответственно. Эти описания субъективны, но при наличии опыта оператор вполне последователен.

Другой тип испытаний пластификаторов на совместимость — это влажностное старение по *ASTM D2383*, проводимое при 60 или 80 °С. Его можно провести, подвесив образцы пластифицированного ПВХ в закрытых химических стаканах над дистиллированной водой, и держа их в 100% относительной влажности в печи при температуре 60 или 80 °С.

Некоторые лаборатории предпочитают выдерживать образцы при некоторой конкретной температуре и относительной влажности или подвергать их циклическим изменениям влажности и температуры в программируемой увлажнительной камере. Чтобы эти испытания были коммерчески значимы, поставщик и его клиент должны согласовать их условия, включая продолжительность и способ классификации.

Фталатные и тримеллитатные пластификаторы обычно не проявляют несовместимости, вызванной влажностью. При строгих условиях испытаний эпоксидные пластификаторы, такие как ЭСМ, проявляет признаки гидролиза и выделения. У полимерных пластификаторов меняется сопротивление несовместимости, вызванной комбинациями влажности и тепла.

10.8.7. Влага

Если в рецептуру эластичного ПВХ не входят гигроскопичные ингредиенты, малые количества влаги, содержащиеся в добавках, обычно испаряются во время смешения и не вызывают проблем при формовании изделий из эластичного ПВХ.

При доставке ПВХ (сырье в форме гранул) железнодорожным транспортом влага может конденсироваться из влажного воздуха при больших перепадах температур во время перевозки, а также иногда из воздуха, используемого для пневматической разгрузки состава.

Наиболее часто серьезная пористость, вызванная влажностью в экструдатах, возникает в составах черного цвета, которые были сделаны с использованием сырой сажи. Некоторые сорта технического углерода достаточно гигроскопичны, чтобы их высушивать перед употреблением, если они не хранились аккуратно в условиях низкой влажности.

Количество влаги в составах эластичных ПВХ можно измерить титрованием Карла Фишера после растворения их в неводном растворителе. В качестве проверочного анализа количества влаги эффективна система измерения влаги *Mitsubishi*, которая использует кулонометрическое титрование Карла Фишера.

Воздух, захваченный гранулами эластичного ПВХ, может вызвать пористость экструдата. Она может быть легко обнаружена измерением удельного веса гранул и содержания в них влаги. Если устанавливается, что они сухие, но тем не менее имеют удельный вес меньше, чем у рецептуры, это свидетельствует о возможном захвате воздуха.

10.8.8. Грубая дисперсия, загрязнение и смоляные гели

Готовые продукты и гранулы ПВХ могут быть исследованы на эти дефекты с помощью микроскопа по процедурам *ASTM D3015*.

Некоторые лаборатории разработали испытания полосной штамповки и пленок, полученных экструзией с раздувом рукава, для измерения величины дефектов, вызванных грубой дисперсией ингредиентов, загрязнением и смоляными гелями («рыбий глаз»). Это дорогостоящие испытания, которые применяются только по настоянию крупного клиента или для выявления причин постоянных проблем с качеством.

10.8.9. Небольшие дефекты и поверхностные явления

Они преимущественно изучаются и документируются микрофотографиями, полученными с помощью электронной микроскопии.

10.9. Нормативные вопросы

См. гл. 18.

10.10. Тенденции дальнейшего развития

Стоимость энергии и углеводородного сырья в последние годы неуклонно растет. Количество хлора (56,8%) в молекуле ПВХ является экономическим преимуществом этого полимерного материала, поскольку стоимость хлора возрастает не так сильно, как стоимость углеводородов. Это одно из важнейших преимуществ ПВХ в конкуренции с другими полимерами.

Рынок ПВХ и области его применения будут расширяться, если продолжатся разработки улучшенных добавок, в частности, стабилизаторов и ингибиторов горения. Как сообщается, эфирные тиолы подадут большие надежды как не содержащие металла стабилизаторы для эластичных и жестких ПВХ и легко проходят промышленные испытания [62]. Отмечается, что нанокompозитные глины рассматриваются как перспективные стабилизирующие наполнители [63].

Поскольку стоимость некоторых полимеров, совместимых с ПВХ, снижается, увеличиваются возможности более широкого использования смешения и сплавления ПВХ с такими материалами.

Должны более широко использоваться и привитые сополимеры ПВХ. Активная радикальная полимеризация может обеспечивать новые предназначения для производства винилового ТПЭ с низким содержанием пластификатора или вообще без него.

Вполне вероятно, что ПВХ будет использоваться в составлении рецептур огнезащитенных ТПЭ, часть из которых может быть выборочно сшита.

Литература

1. Kaufman, M., *The Chemistry and Industrial Production of Polyvinyl Chloride: The History of PVC* (1969) Gordon and Breach, New York.
2. Klatt, R., *Chemische Fabrik Griesheim-Elektron*, German Patents 281 687; 281 877; 290 544; 281 688, and 291 299 (1913-1915).
3. British Intelligence Objectives Subcommittee, Final Report No. 445 (1946) H.M. Stationery Office, London.
4. Brous, S. L., and Semon, W. L., *Industrial and Engineering Chemistry* (1935) 27, p. 667.
5. Semon, W. L., U.S. Patent 1 929 453 (1933).
6. Kyrides, L. P., U.S. Patent 1 929 938 (1933).
7. Queeny, E. M., *Monsanto Current Events* (1936) 15 (4), p. 2.
8. Coaker, A. W. and Wypart, R. W., In: *Handbook of PVC Formulating*, Chapter 2, Wickson, E. J. (Ed.), (1993) John Wiley and Sons, New York.
9. Szoc, K. R. and Burns, R. J., *Handbook of PVC Formulating*, Chapter 3, Wickson, E. J. (Ed.) (1993) John Wiley and Sons, New York.
10. Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1977) B14 (1), p. 171.
11. Horsley, R. A., *Progress in Plastics 1957*, Morgan, P. (Ed.), (1957) Iliffe and Sons, London, p. 77.
12. Sears, J. K. and Darby, J. R., *The Technology of Plasticizers* (1982) Wiley-Interscience, New York, p. 54, 301, 304, 343.
13. Collins, E. A. and Krier, C. A., *Trans. Soc. Rheol.* (1967) 11 (2), p. 225.
14. Berens, A. R. and Folt, V. L., *Polym. Eng. Sci.* (1969) 9 (1), p. 27.
15. Singleton, C. and Imer, J., et al, *Polym. Eng. Sci.* (1974) 14 (5), p. 371.
16. Pezzin, G., *Pure Appl. Chem.* (1971) 26 (2), p. 241.
17. Collins, E. A. and Daniels, C. A., *Polym. Eng. Sci.* (1974) 14 (5), p. 357.
18. Lyngaae-Jorgensen, J., *J. Macromol. Sci. Phys.* (1977) B14 (2), p. 213.
19. Summers, J. W., *J. Vinyl Techn.* (1981) 3 (2), p. 107.
20. Summers, J. W., *SPE Vinyl RETEC Proceedings* (1986) Chicago, p. 229.
21. Rosenthal, J. J., *Vinyl Techn.* (1983) 5 (3), p. 104.
22. Mazzur, R. P., *Technical Paper XIII, SPE ANTEC* (1967) Detroit, p. 177.
23. Anagnostopoulos, C. E., Coran, A. Y., and Gamrath, H. R., *Modern Plastics* (1965) 43 (2), p. 141.
24. Park, R. A., *Wire and Wire Products* (1959) 34, p. 1123.
25. Verrier, P., *Handbook of PVC Formulating*, Wickson, E. (Ed.), (1993) John Wiley and Sons, p. 747.

26. Lippoldt, R. E, ANTEC Proceedings, (1978) Society of Plastics Engineers, Brookfield, CT, p. 737.
27. NFPA 262-1999, Standard Method of Test for Flame Travel and Smoke of Wires and Cables for Use in Air-Handling Spaces; National Fire Protection Association, Quincy, MA.
28. Sears, J. K. and Darby, J. R., Ibid.-ref. 12, p. 1.
29. Adams, R. C., SPE Vinyltec 2002 Conference Proceedings (2002) Itasca, IL, p. 89.
30. Englebart, B., Handbook of PVC Formulating, Chapter 10, Wickson, E. (Ed.), (1993), p. 339.
31. Grossman, R., SPE Technical Papers: Vinyltec (1998) East Brunswick, N.J., p. 83.
32. Baker, P., and Grossman, R. E, Handbook of PVC Formulating; Chapter 9; E. Wickson (Ed.), (1993), Wiley-InterScience, New York, p. 326.
33. Bacaloglu, R., et al., Ibid.-ref. 31, p. 155.
34. Conroy, G. M., and Duvall, T, Ibid.-ref. 31, p. 121.
35. Starnes, W. H., et al., J. Vinyl Add. Technol. (2001) 7 (4), p. 250.
36. Mobley, G., et al., J. Vinyl Add. Technol. (2002) 8 (4), p. 271.
37. Ferrigno, T. H. and Wickson, E. J., Handbook of PVC Formulating; Chapters 13 and 14, Wickson, E. (Ed.), (1993) Wiley-InterScience, New York.
38. Ahmad, M., J. Vinyl Add. Technol. (2001) 7 (3), p. 156.
39. Grossman, R. E, Handbook of PVC Formulating, Chapter 12, E. Wickson (Ed.), (1993) Wiley-InterScience, New York.
40. Sears, J. K. and Darby, J. R., Ibid.-ref. 12, p. 696.
41. Lemaire, J., Chemtec (Oct. 1996), p. 42.
42. Gardett, J.-L. and Lemaire, J., J. Vinyl Technol. (1993) 15 (2), p. 113.
43. Summers, J. W. and Rabinovitch, E. B., J. Vinyl Add. Technol. (2002) 8 (1), p. 55.
44. Coaker, A. W., SPE Vinyltec 2002 Conference Proceedings (2002) Itasca, IL, p. 347.
45. Starnes, W. H., Jr., et al "Smoke Suppression of PVC by Reductive Cross-linking", Additives '98 Conference Proceedings (1998) Orlando, FL.
46. Wickson, E. J. (Ed.), Handbook of PVC Formulating, Wiley-InterScience, (1993) Chapters 15-20, 28.
47. NEC 2002, National Fire Protection Association, Inc., Quincy, MA.
48. National Electrical Code Handbook 1996; National Fire Protection Association, Inc., Quincy, MA. Art. 725-71(D) Types CL2X and CL3X (FPN), UL Vertical Wire Flame Test in ANSI/UL 1581-1991.
49. Ibid.-ref. 48, Art. 725-71(C) Types CL2 and CL3 (FPN), UL Vertical Tray Flame Test in ANSI/UL 1581-1991 and CSA Vertical Flame Test for Cables in Cable Trays in CSA C22.2 No. 0.3-M-1985.
50. Ibid.-ref. 48, Art. 725-71(B) Types CL2R and CL3R (FPN) ANSI-UL 1666-1997, Test for Flame Propagation Height of Electrical and Optical-Fiber Cable Installed Vertically in Shafts.
51. Ibid.-ref. 48, Art. 725-71(A) Types CL2P and CL3P, (FPN), NFPA 262-1999, Standard Method of Test for Flame Travel and Smoke of Wires and Cables for Use in Air-Handling Spaces.
52. Ibid.-ref. 48, Art. 725-61, Applications of Listed Class 2, Class 3 and PLTC Cables, Table 725.61.
53. UL-444, Communications Cables, Standard for Safety, Underwriters' Laboratories, Inc., Melville, L. I., New York (Updated periodically).
54. Brower, C. H. and Ort Mertil, G. A., Volume 4, Encyclopedia of PVC; Nass, L. I. and Grossman, R. F. (Eds.), Marcel Dekker (1998) New York, Chapter 5, p. 206.
55. Ibid.-ref. 8, p. 70-72, 85-90.
56. Renner, R., Environmental Science and Technology, March 1 (2004) p. 90A-95A.
57. Calabrese, E. J. and Baldwin, L. A., Annual Review of Pharmacological Toxicology (2003) 43, p. 175.
58. Castle, M. D., Handbook of PVC Formulating; Wickson, E. (Ed.); Wiley-InterScience (1993) New York, Chapter 16, p. 482.
59. Weng, D., et al., J. Vinyl Add. Technol. (1999) 5 (1), p. 52.
60. Marx, M. E. and Whitley, M., Handbook of PVC Formulating, Wickson, E. (Ed.), Wiley-InterScience, New York, (1993) Chapter 34, p. 846.
61. Ibid.-ref. 12, p. 122, 482.
62. Plastics News, April 26, (2004), p. 1 & 19.
63. Pike, R. D., J. Vinyl Add. Technol. (2004) 10 (2), p. 1.

11. ПВХ СПЕЦИАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Ашок Шах, Давид Поленда, Энди Олах*

ПВХ является одним из наиболее универсальных коммерческих термопластов. Материал весьма востребован, поскольку его можно использовать для производства различных продуктов: от очень мягких, резиноподобных до очень твердых с высокой жесткостью. Его можно окрашивать, сделать непрозрачным или прозрачным, а также сделать его поверхность глянцевой или матовой. В табл. 11.1 приведен краткий обзор рынков и применений ПВХ. Поливинилхлорид также является высококонтрабельной альтернативой для большинства традиционных материалов, таких как стекло, металл, дерево, а также другие пластики. ПВХ предоставляет возможность выбора способа переработки и производства, обеспечения высокой долговечности, встроенной огнезащиты, конкурентоспособности по экономическим характеристикам, имеет стабильную цену и подлежит вторичной переработке. ПВХ также называется «пластиком инфраструктуры», поскольку 60% его продаж приходится на производство изделий для строительного рынка. Он является основным конкурентом древесины, алюминия, стали и бетона.

Девяносто процентов поливинилхлоридных смол, потребляемых в мировом масштабе, можно классифицировать как ПВХ общего назначения, производимых в процессе суспензионной полимеризации. Оставшиеся 10% смол классифицируются как ПВХ специального назначения. Эти смолы обеспечивают свойства, которые могут быть с трудом воспроизведены ПВХ общего назначения. Поливинилхлоридные смолы производят суспензионной, эмульсионной, микросуспензионной полимеризацией, полимеризацией в массе и в растворе. Подробно процессы полимеризации рассмотрены в гл. 3.

В данной главе будут рассмотрены следующие классы ПВХ:

1. Дисперсионные и смешанные смолы.
2. Смолы, вырабатываемые из порошка.
3. Специальные суспензионные смолы, включая смолы сверхвысокой молекулярной массы, сверхвысокоабсорбирующие смолы, матирующие смолы и специальные эмульсионные смолы,
4. Смолы на основе сополимеров, включающие традиционные сополимеры винилхлорида и винилацетата (VCl-VAc), сополимеры в растворе и высокоэластичные смолы.

* Ашок Шах, Давид Поленда – разделы 11.1–11.4; Энди Олах – раздел 11.5.

11.1. Дисперсионные и смешанные смолы

Дисперсионные и смешанные смолы составляют самую большую часть всех специальных ПВХ, но при этом дают всего лишь 6% мирового производства. Они различаются процессами полимеризации, технологией изготовления, составом (пластизол/органозол), присущими смоле свойствами и использованием конечных продуктов. Эти различия рассматриваются в публикациях [1, 2].

Таблица 11.1. Рынки и применения ПВХ

Здания и строительство	<ul style="list-style-type: none"> * Трубы * Наружная обшивка и комплектующие * Уплотнение швов * Окна * Оконные рамы * Ковровые покрытия * Напольные покрытия * Водопровод * Водосточные желоба и трубы * Изолирующие покрытия для кровли * Покрытия для бассейнов, прудов и резервуаров * Части жилых автофургонов
Электричество и электроника	<ul style="list-style-type: none"> * Компоненты приборов * Корпуса * Соединительные разъемы * Компоненты офисного оборудования * Ленты * Оболочки кабелей и проводов
Транспортные средства	<ul style="list-style-type: none"> * Антикоррозийные покрытия * Автомобильные компоненты * Сиденья для велосипедов * Части бамперов * Крылья * Коврики для пола * Рулевые колеса * Брезенты * Обивочные материалы и отделка * Складывающиеся крыши * Приборные панели
Упаковка	<ul style="list-style-type: none"> * Бутылки * Пленка * Тонколистовой материал
Частные потребители и организации	<ul style="list-style-type: none"> * Детские подгузники * Пакеты для крови и др. * Книжные переплеты

Таблица 11.1 (окончание)

	<ul style="list-style-type: none"> • Кредитные карточки • Обувь • Садовые шланги • Сумки • Чемоданы • Трубки медицинского назначения • Упаковки • Игрушки
Мебель и обстановка	<ul style="list-style-type: none"> • Навесы • Шторы для душа • Обивка • Стеновые панели • Различные оконные шторы

Таблица 11.2. Сравнение смол общего назначения, дисперсионных и смешанных смол

	Общего назначения	Дисперсионные	Смешанные
Процесс полимеризации	В суспензии, в массе	Эмульсионная, микросуспензионная, гибридная	Модифицирующая суспензионная
Средний размер зерна	100–170 мкм	1–3 мкм	25–80 мкм
Строение зерна	Плотно агломерированное	Неплотная агломерация	Средняя агломерация
Течение порошка	Отличное	Плохое	Хорошее
Пористость	Высокая	Нет	Незначительная
Состав/пластификация	Сухой порошок	Жидкая дисперсия	Жидкая дисперсия

Как сообщается в статье [1], тремя крупнейшими производителями и потребителями дисперсных и смешанных смол являются Западная Европа (590 тыс. т), Северная Америка (340 тыс. т) и Япония (160 тыс. т). Общее мировое потребление дисперсных и смешанных смол было оценено в 2,1 млн т. Рынки смешанных смол довольно стабильны; основной рост будет реализован в регионах Дальнего Востока.

В Северной Америке ведущими поставщиками дисперсионных и смешанных смол являются *Poly One*, *Formosa Plastics* и *Tekni-Flex/Colorite*. В Западной Европе поставщиками являются *Solvay*, *EVC*, *Vinnolit*, *Vestolit*, *Atochem* и *Norsk Hydro*. Более подробную информацию о мировых поставщиках и объемах производства дисперсионных и смешанных смол можно получить в статье [1].

В табл. 11.2 приведены различия между ПВХ общего назначения, дисперсионными и смешанными смолами.

ПВХ общего назначения, имеющие частицы большого размера, пористую структуру зерен и морфологию, идеально подходят для включения в них большого количества пластификатора (до 120 частей на 100 частей смолы). При приготовлении с

нагреванием и смешением эти смолы абсорбируют жидкий пластификатор, но при этом продолжают обеспечивать свободное течение сухой порошковой смеси. Порошок можно использовать для каландрования, экструзии и различных способов литья. Дисперсионная смола имеет частицы очень малого размера, очень большую площадь поверхности и небольшую пористость или полное ее отсутствие. Это формирует жидкую дисперсию при включении 50 или 70 частей пластификатора. Эти жидкие дисперсии носят название пластизолей или органозолей в зависимости от типа используемых жидких ингредиентов. Базовый механизм желатинизирования пластизоля показан на рис. 11.1. При комнатной температуре пластификатор окружает первичные частицы ПВХ-смолы, что делает ее жидкой. Выше точки T (82°C)

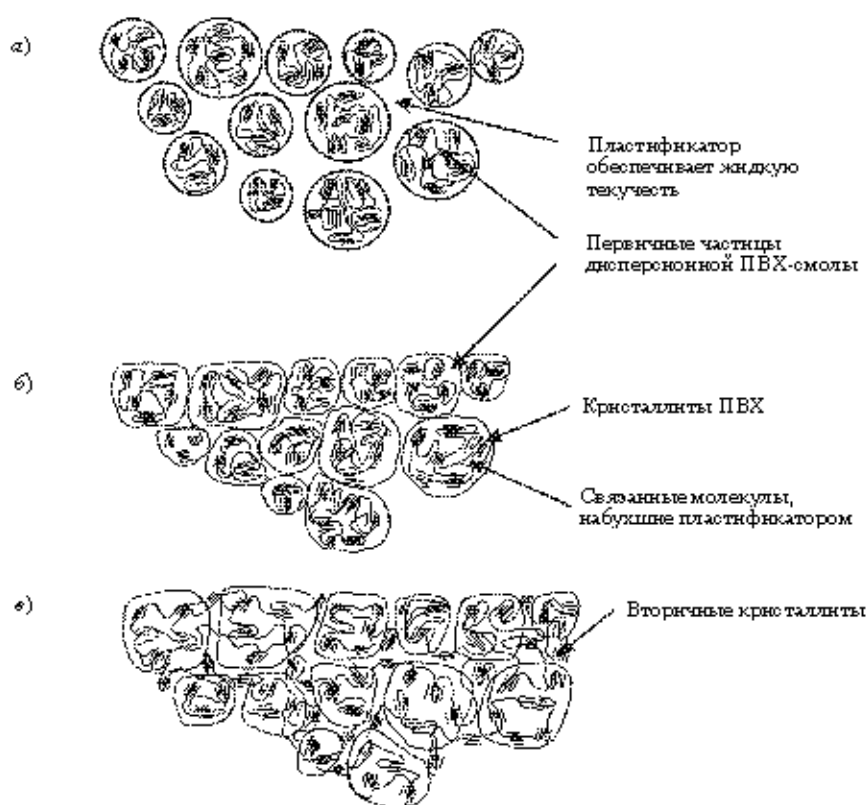


Рис. 11.1. Базовый механизм желатинизации пластизоля: а) при $20\text{--}60^{\circ}\text{C}$ пластификатор представляет собой непрерывную фазу, обеспечивая жидкую текучесть; б) при $90\text{--}140^{\circ}\text{C}$ пластификатор абсорбируется аморфным ПВХ, становящимся при этом высокоэластичным, а не жидким; в) после плавления некоторого количества кристаллитов при $150\text{--}190^{\circ}\text{C}$ и образовании зацеплений и последующем охлаждении до комнатной температуры вторичные кристаллиты обеспечивают желатинизацию, удерживая первичные частицы вместе

пластификатор быстро диффундирует в аморфный ПВХ, уничтожая жидкость и формируя нежелатинизированное, высокоэластичное твердое тело. При нагреве гомополимерного ПВХ выше температуры 150 °С, при которой некоторые кристаллиты ПВХ начинают плавиться, на границе первичных частиц может иметь место переплетение цепей. При охлаждении до комнатной температуры рекристаллизация дает желатинизированную эластомерную структуру.

Смешанные смолы производятся в процессе модифицированной суспензионной полимеризации. Размер частиц этих смол варьирует приблизительно в пределах от 25 до 80 мкм. Они меньше, чем суспензионные смолы, но значительно больше дисперсионных смол. Размер частиц смолы оптимизируется для получения фракции с подходящей упаковкой при смешении с дисперсионными смолами [3, 4].

Структурой смолы управляют так, чтобы обеспечить минимальную пористость и рациональную упаковку. Это помогает придать пластизолям пониженную вязкость, как при низкой, так и при высокой скорости сдвига. Низкие значения вязкости облегчают удаление воздуха из пластизоля (пасты). Смешанные смолы производятся в виде гомо- и сополимеров. Типичные используемые сомомеры — это винилацетат и различные акрилаты. Более низкая температура стеклования сополимера помогает понижению требуемой температуры расплавления. Механические свойства улучшаются быстрее, чем в случае гомополимеров. Компании *PolyOne*, *Tekni-Flex* и *Formosa Plastics* являются ведущими производителями смешанных смол в Северной Америке.

На рис. 11.2 и 11.3 показано, как смешанные смолы снижают реологические и желатин-образующие свойства пластизолей. Свойства истончения сдвига, обеспечиваемые смешанными смолами, очень важны для применений в качестве быстро наносимых покрытий. Включение смешанных смол предусматривает сниженное использование пластификатора и, таким образом, определяет производство более жестких продуктов. Это поможет сделать составы для значительно более плотных пленочных покрытий для напольных поверхностей, подверженных износу. Смешанные смолы помогают в улучшении характеристик конечных свойств для обеспечения снижения глянца (матирования), текстурных поверхностей для лучшего удерживания, как, например, на ручках велосипедных рулей, тактильных свойств и скольжения для более легкого разматывания больших рулонов пластизолевых пленок. Однако увеличение количества вносимой смешанной смолы снижает прочность на разрыв и при удлинении (рис. 11.4). При большем размере частиц смешанные смолы стремятся к выделению из пластизоля при старении паст. Это выделение преодолевается повторным перемешиванием пластизолей перед использованием после их старения. Смешанные смолы используют для эластичных покрытий пола, основы коврового покрытия, автомобильных обивок и пластизолей общего назначения, получаемых литьем или окутанием. Как следует из опыта, на каждые 100 частей дисперсионных смол приходится 20 частей смешанных смол.

Пластизоли получают смешением дисперсионных смол или дисперсионных и смешанных смол вместе с твердыми или жидкими ингредиентами, такими как тепловые стабилизаторы, наполнители, ингибиторы горения, красители и разбавители, если необходимы в смеси. Смешение производится при управлении встраивании. Важно избегать избыточного образования тепла выше 35–38 °С. Во время

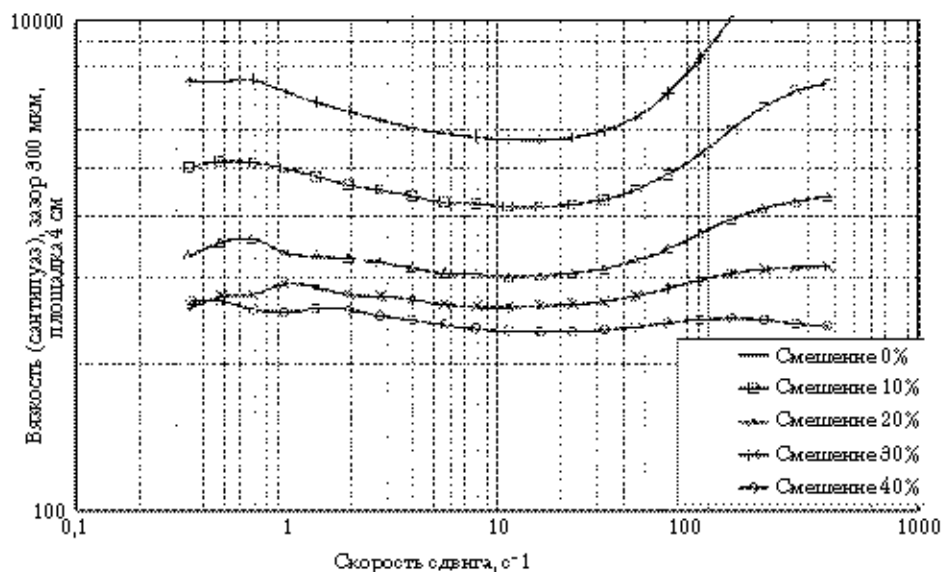


Рис. 112. Воздействие уровня смешения смол на реологические свойства: 1 *Day Cari-Med Rheology*, *Geon 121A Base Resin*, 100–60 частей *Geon 121A*, 0–40 частей *Geon 217*, 57 частей ДИНФ, 3 части ЭСМ, 2 части *Thermcheck k120*

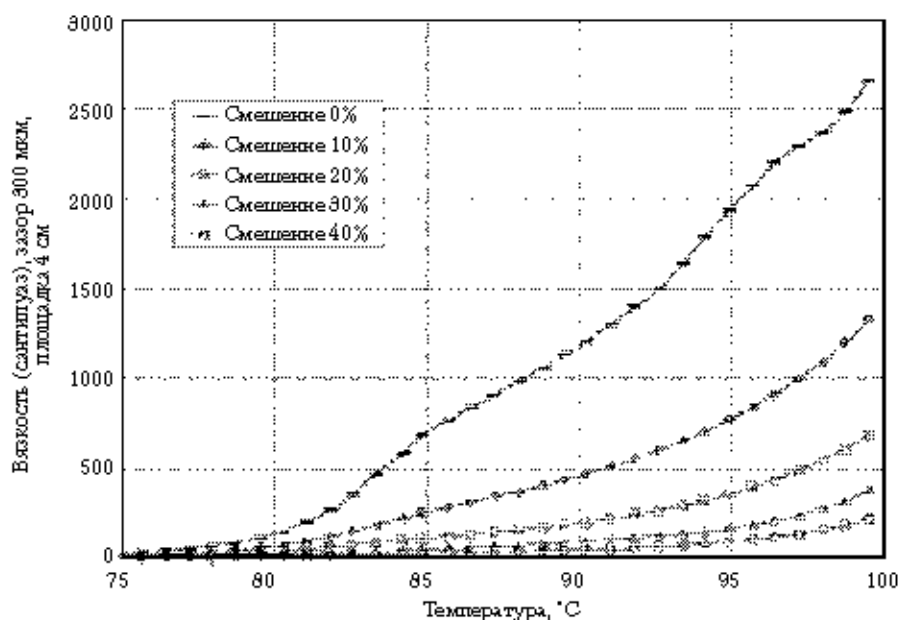


Рис. 113. Воздействие уровня смешения смол на температуру желатинизирования: 100–60 частей *Geon 121A*, 0–40 частей *Geon 217*, 57 частей ДИНФ, 3 части ЭСМ, 2 части *Thermcheck k120*

входит за собой гражданско-правовую (ПФ РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Настоящая часть документа не может быть воспроизведена в какой-либо форме без авторского согласия или иного разрешения правообладателя.

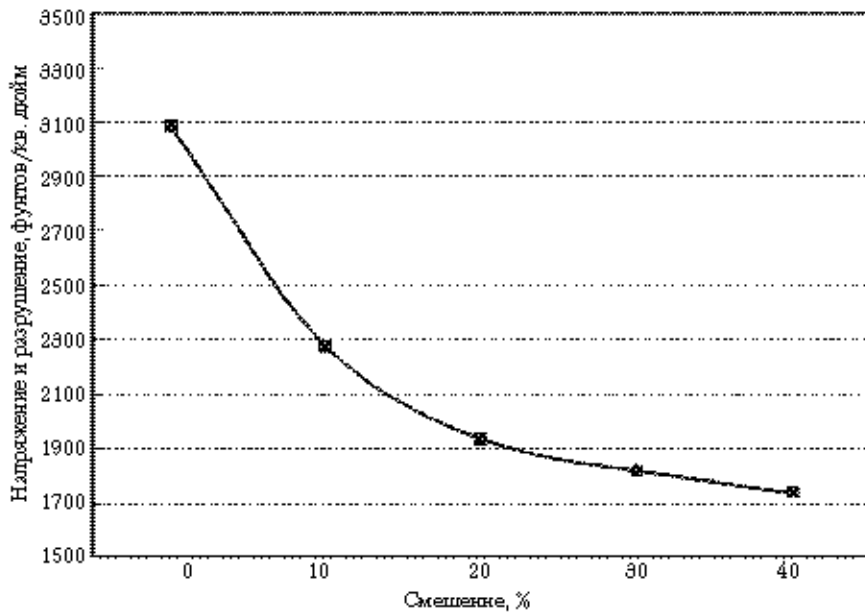


Рис. 11.4. Влияние уровня смещения смол на прочность: пленки толщиной 2×10^{-2} дюйма, расплавляемые в течение 5 мин при 177°C , 100–60 частей *Geon 121A*, 0–40 частей *Geon 217*, 57 частей ДИНФ, 3 части ЭСМ, 2 части *Thermcheck 120*

перемешивания возможно захватывание воздуха пластизолом. Во многих случаях захваченный воздух можно удалить с помощью деаэратора. Смешение производится так, чтобы разбить все неплотно агломерированные частицы и гарантировать смачивание жидкостями всех твердых ингредиентов. Результатом правильного смешения является однородная дисперсия. Практически во всех случаях жидкую дисперсию фильтровать с целью удаления чужеродных материалов и недиспергированных твердых веществ. Смешение — это очень важный первый шаг в приготовлении пластизолов. Более подробную информацию о приготовлении пластизолов и выборе смесителя можно найти в статье [5].

Пластизолы и органозолы используются в производстве широкого ассортимента продуктов для различных применений, как показано в табл. 11.1. Существует три основных процесса переработки пластизолов и органозолов:

1. Покрытие (смазывание, полив, напыление).
2. Литье (традиционное, с медленным вращением, компрессионное, центробежное).
3. Окунание (горячее, холодное, закрепленное, незакрепленное).

Каждое применение пластизолов имеет исключительно различные эксплуатационные требования в процессе переработки и эксплуатационного обслуживания. Каждый ингредиент, добавленный в пластизол, будет прямо или косвенно, положительно или отрицательно влиять на общую стоимость, окружающую среду и готовое изделие. Смола и пластификатор составляют большую часть ингредиентов

пластизолей и органозолей. Поэтому для составителя рецептуры пластизоля важно сделать основной упор на выбор этих двух ингредиентов. В табл. 11.3 приведены основные эксплуатационные критерии для различных применений пластизолей и некоторые указания по выбору смол. Более подробную информацию можно получить в работах [1, 2].

Таблица 11.3. Рекомендации по выбору смол для различных применений пластизолей

Смолы	Рынки и применения	Эксплуатационные критерии
<i>Geon</i> ® 178, 179, 171 <i>Oxy</i> 75HC, 80HC	Износостойкий слой наполных покрытий	Прозрачность, глянец, термостабильность при средних и высоких температурах, стойкость к ультрафиолетовому облучению, низкая вязкость при большом сдвиге
<i>Geon</i> ® 120X400, 124A, 180X205 <i>Oxy</i> 67SE, 605	Пена для наполных покрытий	Высокая скорость расширения пены, низкие до средних вязкости по Брукфильду, хорошая окраска пены, стабильность, отличная ячеистая структура пены
<i>Geon</i> ® 178, 171 <i>Colorite</i> 1780 <i>Vinnolit</i> P-70F	Органозоли, деколи, койлкоутинг	Тонкий помол, отличная совместимость с растворителем, слабый запах, пищевые кондиции, длительная стабильность вязкости, простое диспергирование частиц смолы при перемешивании
<i>Geon</i> ® 188 <i>Oxy</i> 6388 <i>Formalon</i> 40	Основы для ковров, пластизольные клеи, низкоплаккие применения	Низкотемпературное плавление, низкая вязкость, низкая летучесть органических соединений, слабый запах
<i>Geon</i> ® 179, 120X400 <i>Oxy</i> 654	Покрытие нитей, защитные экраны от солнца и насекомых	Низкая, высокая и низкая сдвиговая вязкость, хорошее выделение воздуха, хорошая адгезия к стеклянной пряже
<i>Pevikon</i> ® M, P682, P15, P602 <i>Solvic</i> 967NC <i>Vinnolit</i> E67ST, P4472	Твердые и растягивающиеся стеновые покрытия	Псевдопластическое течение, низкая вязкость по Брукфильду, отличное выделение воздуха
<i>Geon</i> ® 121A, 121AR, 120X400 <i>Oxy</i> 654 <i>Colorite</i> 1755 <i>Formosa</i> F-24, F-28	Пластизоли общего назначения, окувание, формование полых изделий заливкой с вращением	
<i>Geon</i> ® 180X5, 180X7, 186A <i>Formosa</i> F-24	Специальные пены низкой плотности, герметизирующие прокладки	Обширность пены, однородная ячеистая структура, низкое остаточное сжатие, хорошее восстановление и демпфирующая способность пены

11.2. Порошковые смолы

11.2.1. ПВХ для порошковых покрытий и пресс-порошок

Полимерные порошковые покрытия используются в течение очень долгого времени. Эти полимеры могут быть как реактопластами, так и термопластами. Термопласты включают ПВХ, полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), нейлон (полиамид, ПА) и акриловые полимеры. Термореактивные системы включают эпоксидные смолы, полиэфир, гибриды эпоксидных и акриловых смол и некоторые другие.

В последнее десятилетие использование полимерных порошковых покрытий неизменно возрастало на 6–8% в год. Альтернативами для систем порошкового покрытия являются жидкие покрытия, такие как органозоли, краски и поливинилхлоридные пластизоли. Эти жидкие системы проходят жесткий контроль государственных органов, и требования к ним постоянно возрастают. Порошковые покрытия имеют преимущества в этих областях, и их использование будет постоянно увеличиваться.

Порошковые покрытия и пресс-порошки из ПВХ дают много преимуществ [2]. Однако они занимают менее 1% общего мирового рынка порошковых покрытий и за последнее десятилетие их объемы практически не выросли. Порошковые системы из ПВХ обладают отличными качествами, которые включают хорошую долговечность, управление жесткостью (жесткий, полужесткий, эластичный), высокую химическую устойчивость, прекрасную поверхность (окрашиваемость, контроль глянца, текстурирование), высокую погодную устойчивость, ударпрочность, надежность, способность к перевозкам и хранению, разумную цену, более быструю и простую чистку технологического оборудования, увеличенный срок хранения и пониженный объем отходов.

Основное ограничение порошковых систем из ПВХ — субстрат не может быть правильно покрыт слоем тоньше 0,20–0,25 мм, а обычно требуется 0,25–0,45 мм, что вызвано большим размером частиц ПВХ. Мировое потребление порошковых покрытий и смол на основе ПВХ оценивается в пределах от 11 до 14 тыс. т. Более 90% этих смол потребляются в Северной Америке.

Многие годы смолы для порошковых покрытий на основе ПВХ производились посредством полимеризации в массе/объеме. ПВХ, полученный полимеризацией в массе, не имеет перичеллюлярной мембраны на поверхности частиц, которая имеется у суспензионных смол. Эта характеристика позволяет им легче поглощать пластификатор, что также облегчает течение расплава, требования к пластикации и подводу тепла ниже. На протяжении последних 15 лет производители ПВХ модифицировали процессы производства таким образом, чтобы заменить смолы, получаемые полимеризацией в массе, на специального класса суспензионные смолы на основе ПВХ.

Компания *PolyOne Corporation* разработала линию специальных смол для порошковых покрытий на основе ПВХ (табл. 11.4). Они имеют разные молекулярные массы очень открытые оболочки, что облегчает проникновение пластификатора и однородное течение расплава при пониженных температурах. Эти смолы также пригодны для операций формования порошка из ПВХ. Наиболее значимое применение формования порошка из ПВХ — это производство защитных покрытий для автомобильных приборных панелей. Часто используется сухое формование полых

изделий с медленным вращением. Компания *PolyOne Corporation* также является поставщиком составов для порошковых покрытий и порошкового формования по специальным заказам.

Составление продуктов для порошкового покрытия из ПВХ и методы использования, такие как электростатическое и вихревое напыление, описаны в более ранней статье [6].

Таблица 11.4. Смолы для порошковых покрытий на основе ПВХ

Смола <i>Geon</i> ®	140X466	140X484	140X497
Характеристическая вязкость (<i>ASTM D 1248-60A</i>)	0,66	0,84	0,97
Константа равновесия	56	68	68
Тепловые потери (<i>PolyOne 793</i>), %	0,1	0,1	0,1
Пористость ДОФ (<i>PolyOne 1094</i>), см ³ /г	0,40	0,50	0,55
Кажущаяся объемная плотность (<i>PolyOne 1169</i>), г/см ³	0,4	0,4	0,4
Размер частиц (<i>PolyOne 812</i>)			
Удерживаются на сите № 120, %	5	5	5
Проходят через сито № 230, %	5	5	5
Средний размер частиц, микрон	105	105	105
Рекомендованное использование	Полки шкафов, ограды, центробежное литье, литье с медленным вращением	Решетки для мытья посуды, ограды, центробежное литье, литье с медленным вращением	Решетки для мытья посуды, электрические компоненты, изолирующие покрытия, ограды, литье с медленным вращением

Источник: компания *PolyOne Corporation*.

Многие годы покрытие субстратов порошками на основе ПВХ было успешным, поскольку его стоимость за фунт ниже по сравнению с конкурирующими системами, такими как нейлон, эпоксидные составы и акрилы. Оно обеспечивало отличную эксплуатацию и внешний вид, а также находилось в соответствии с требованиями регулирующих органов. Дальнейшее развитие гибридных систем, таких как ПВХ/полиуретан (ПУ) и ПВХ/акрилы, должны открыть больше возможностей для роста.

11.3. Специальные суспензионные смолы на основе ПВХ

Для большинства применений ПВХ можно легко разработать рецептуры на основе стандартных смол общего назначения, отвечающих необходимым эксплуатационным требованиям. Однако существуют некоторые применения, для которых не могут быть составлены рецептуры и произведены составы подобных смол так, чтобы

они соответствовали условиям эксплуатации продуктов из высокоэластичных полимеров, эластомеров, термопластичных эластомеров (ТПЭ) и термопластичных олефинов (ТПО). Поэтому производители ПВХ разработали ряд смол ПВХ, которые при использовании как есть или при смешении с другими полимерами соответствуют требованиям этих применений. Эти смолы можно объединить в четыре категории:

1. Смолы сверхвысокой молекулярной массы.
2. Сверхвысокоабсорбирующие смолы.
3. Матирующие смолы.
4. Эмульсионные смолы специального класса.

11.3.1. Смолы сверхвысокой молекулярной массы

В основном смолы сверхвысокой молекулярной массы имеют молекулярную массу с константой равновесия, равной 80 (характеристическая вязкость равна 1,3) и выше. Полимеризация проводится при 40 °С и ниже. Это требует использования значительного количества дорогих инициаторов. Продолжительность реакции значительно больше, чем для стандартных смол общего назначения. Более высокая стоимость сырья и значительно более низкая продуктивность смол приводят к повышенной стоимости производства. Для стандартных смол общего назначения надбавка может достигать 50%. Эти смолы имеют более высокий уровень синдиотактической структуры, значительно больше связанных молекул между кристаллитами и более высокий уровень пористости смол по сравнению со смолами с более низкой молекулярной массой. Более высокая пористость этих смол позволяет использовать их в применениях, для которых требуются большие количества мономерных и полимерных пластификаторов. С этими смолами можно осуществлять более быстрые циклы смешения.

Смолы с высокой молекулярной массой идеально подходят для случаев, где желательны необычно высокие прочность и модуль эластичности. Если составы правильно смешаны, они также обеспечивают пониженное остаточное сжатие, улучшенные низкотемпературные свойства и отличную устойчивость к истиранию. При смешении с другими эластомерами или полимерами результирующие сплавы обеспечивают исключительную эксплуатацию, приводя в соответствие другие ТПЭ и резины. Продукты из ПВХ высокой молекулярной массы оказались полезными для таких секторов рынка, как медицинские трубки, провода и кабели, очень мягкие обувные подошвы и разнообразные применения в автомобилях как внутренних, так и наружных, включая пространство под капотом. Использование этих смол всегда будет ограничено из-за значительно более высокой стоимости. Общее потребление в Северной Америке оценивается в диапазоне от 3 до 4 тыс. т.

PolyOne разработал смолу со сверхвысокой молекулярной массой, названную *Geon® 407*. Этот продукт имеет очень высокую молекулярную массу и произведен по запатентованной технологии, которая дает структуру смолы практически без перичеселлюлярной оболочки. Это обеспечивает возможность очень быстрого введения пластификатора в время смешивания по сравнению с традиционными смолами

влет за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Информация является данной и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца авторских прав. © Издательство «Книга по запросу»

общего назначения. *Geon® 407* используется в составах, которые требуют большого количества (100 частей и более) мономерного пластификатора или очень трудно абсорбируемого высокомолекулярного пластификатора. В табл. 11.5 приведены типичные свойства *Geon® 407*.

Таблица 11.5. *Geon® 407*

Свойства смолы	Типичные значения
Характеристическая вязкость	1,60
Относительная вязкость	3,55
Константа равновесия	87
Потери тепла, %	0,3
Акустический грохот № 40 + 60, удерживает	6
Акустический грохот № 140, пропускает	45
Размер частиц, мкм	130–180
Пористость, см ³ /г	Минимум 0,46

11.3.2. Сверхвысокоабсорбирующие смолы

Пористость является одним из ключевых свойств суспензионных смол на основе ПВХ. Она указывает на величину допустимого размера пор, возможного в зерне смолы. Эта допустимая пористость играет некоторую роль для определения, насколько быстро и как много жидких ингредиентов, таких как пластификаторы, будут абсорбированы во время процесса смешения, но при этом сохраняется течение сухого порошка. Это важная информация для составителя смесей ПВХ, которому требуется порошок, с которым легко обращаться после добавления больших количеств пластификатора.

Существует несколько лабораторных методов для измерения пористости смолы или количества введенного пластификатора. Впоследствии эта информация используется для правильного выбора смолы для конкретного применения и перерабатывающего оборудования, доступных составителю смеси ПВХ. Ртутная порометрия [7] основывается на принципе принудительного введения небольшого количества ртути в поровый объем смолы. Оборудование фиксирует количество использованной ртути. У этого метода имеется два недостатка: первый — касается защиты окружающей среды в связи с использованием ртути; второй — при испытании измеряется поровый объем при комнатной температуре, что не соответствует поведению гранул смолы при повышенных температурах переработки, когда абсорбция посредством диффузии в ПВХ происходит значительно быстрее. Более практическим методом является использование крутильного вискозиметра или пластометра Брабендера. Определенное количество смолы помещается в резервуар, которое медленно нагревается до желаемой температуры (выше температуры стеклования T_g) жесткого ПВХ (как, например, при испытании при 90 °С), а затем к нему добавляется определенное количество жидкого пластификатора. Это оборудование дает кривую крутящего момента от времени. Можно измерить время

высушивания [8] и использовать данную информацию для сравнения разных продуктов. Преимущество этого метода в том, что можно определить время высушивания при различных температурах с различными пластификаторами и различных количествах вводимых пластификаторов. Вязкость пластификаторов варьирует в зависимости от типа пластификатора и молекулярной массы. Это заставляет их вести себя весьма различно при смешении. При наличии этой информации можно определить общий объем включения пластификатора для каждого используемого типа смол. Также можно определить максимальное количество пластификатора, который может быть использован в рецептуре и все еще содержит в себе сухой порошок. Также при добавлении пластификатора, сначала в количестве 90 см³ и потом по 5 см³ каждые 2 мин в 130-граммовую порцию ПВХ, можно использовать метод титрования (рис. 11.5). Кривая крутильного момента позволяет определить емкость.

Во время полимеризации можно управлять пористостью смолы. Ключевыми переменными являются правильный выбор инициаторов, первичный и вторичный суспендирующие агенты и доведение реакции до оптимальной конверсии. Полимеризация при пониженных температурах, часто дающая результатом повышенную молекулярную массу, также окажет значительную помощь в улучшении пористости. Однако не всегда практично использовать смолу с высокой молекулярной массой. Это ограничит типы используемого обрабатывающего оборудования. Во время производства традиционных смол общего назначения на их гранулах формируется наружная оболочка, содержащая очень тонкую перичеллюлярную пленку. Эта пленка, которая является сшитой, представляет собой структуру, сформированную из винилхлорида и суспендирующего агента. Оболочка содержит эту пленку и агломерированные частицы ПВХ и играет ключевую роль во время введения пластификатора. Необходимо, чтобы оболочка имела дыры или она должна размягчаться и разрываться во время смешения перед тем, как пластификатор сможет проникнуть в гранулу смолы и заполнить полости пор.

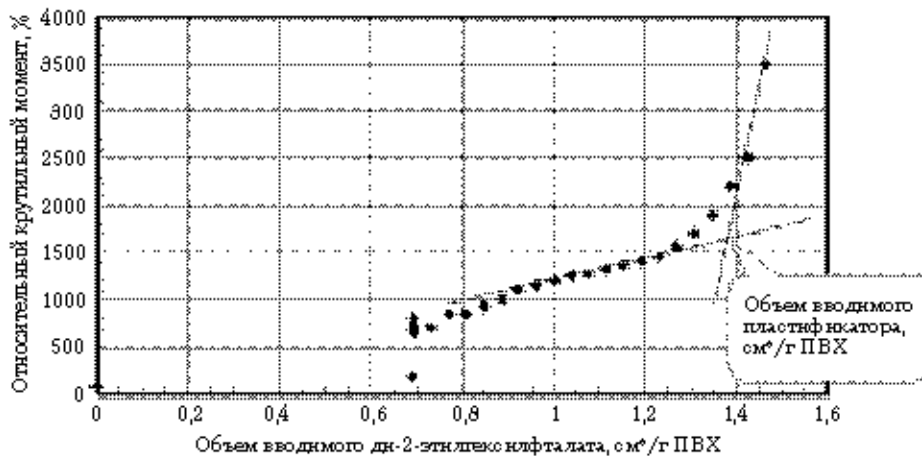


Рис. 11.5. Объем пластификатора, вводимого в смолу Geon® 471 на основе ПВХ (порция 130 г при 90 °С)

Минимизация или исключение образования оболочки обеспечит оптимизацию ввода пластификатора. Компания *PolyOne* разработала уникальную технологию полимеризации для производства смолы из ПВХ средней молекулярной массы (*Geon*® 471) с небольшой перичеллюлярной пленкой, или оболочкой, или полным их отсутствием. По сравнению с традиционными смолами общего назначения, *Geon*® 471 обеспечивает практически двойную пористость и быстрое введение пластификатора (табл. 11.6). Превосходная эксплуатация получается при значительной надбавке по причине более высокой производственной стоимости, которую можно сократить исключением использования специального смешивающего оборудования. Свободно текущие порошки *Geon*® 471 можно обрабатывать в стандартном, а не специальном оборудовании, или вручную, что требуется для мокрых порошков.

Иногда составитель смеси ПВХ должен обеспечить соответствие специальным требованиям к продуктам, таким как очень большое количество пластификатора (от 100 до 120 частей и более). Введение большого количества специальных пластификаторов, таких как полиэферы, тримеллитаты, адипаты и др., может потребоваться для приведения в соответствие специальной эксплуатации конечного продукта. Стандартные смолы общего назначения не будут соответствовать таким требованиям эксплуатации.

Таблица 11.6. Время порошкового смешения *Geon*® 471 по сравнению с традиционной смолой общего назначения

	<i>Geon</i> ® 471 (характеристическая вязкость 1,02)	Смола общего назначения (характеристическая вязкость 1,02)
Пористость, см ³ /г	0,50	0,33
<i>Время смешения порошка, с</i>		
ДО Ф/ЭСМ (45/20 частей)	229	320
ТОТМ/ЭСМ (45/20 частей)	376	580
P9717/ЭСМ (45/20 частей)	325	439
P9717 (70 частей)	330	450
ДО Ф/ЭСМ (70/20 частей)	306	420
ТОТМ/ЭСМ (70/20 частей)	520	Без конца кипения

Источник: компания *PolyOne Corporation*.

Для этого типа применений обосновано использование первичной смолы. Это также обеспечит значительно более высокую производительность оборудования посредством снижения времени смешения состава и поможет уменьшить его стоимость. Насколько нам известно, это единственная производимая в мире смола с таким высоким объемом пластификатора. Она является очень хрупким полимером. Во время смешивания состава гранулы очень легко разрушаются на небольшие первичные частицы. Это обеспечивает хорошую переработку и практически нежелатинизированные пленки. Типичными применениями являются провода и кабели, внутренняя отделка автомобилей, подошвы для обуви и герметизирующие прокладки холодильников.

11.3.3. Матирующие смолы

При преработке типичных жестких или эластичных составов ПВХ обеспечивается достаточно гладкая и глянцевая поверхность. Однако есть применения, при которых поверхностный блеск и текстура должны быть модифицированы. Например, низкий глянец поверхности требуется для резиноподобных оболочек проводов и кабелей. Пониженный блеск желателен для различных типов сайдинга. Другим примером является воспроизведение древесной структуры. Существуют применения пластизолой, при которых желательна груботекстурированная поверхность. Традиционные материалы, используемые для матирования, включают акриловые полимеры, коллоидальную двуокись кремния, обработанную, осажденную двуокись кремния, силикагели, а также наполнители с большим размером частиц. Большие количества наполнителей ухудшают физические свойства. Двуокись кремния увеличивает износ оборудования и подавляет физические свойства [9].

Акриловые смолы довольно эффективны для уменьшения блеска, при этом лишь незначительно ухудшая другие свойства, но они более дорогостоящие, чем ПВХ. Иногда матирование может производиться посредством поверхностной обработки и механического тиснения. Однако желательно выполнять матирование простым введением добавок прямо в смеситель во время процесса формирования смеси.

Специальные классы ПВХ смол были разработаны для обеспечения желаемого уровня матирования при использовании в чистом виде или в смеси со стандартными смолами общего назначения. Степень матирования можно контролировать количеством матирующих смол, используемых в рецептуре (рис. 11.6). Матирующие смолы имеют удлиненные цепи и/или являются сшитыми. Количество и эффективность сшивающего агента, размер частиц и рыхлость будут определять, насколько эффективно полимер будет снижать блеск. Необходимо тщательно контролировать, чтобы как можно меньшее количество сшивающего агента оставалось в полимере, используемом в контакте с пищей.

Составы *Geon® 3400* и *OxyChem 220 LG* являются примерами специальных ПВХ-смол для модификации поверхности (матирование). Плотность микроструктуры (сшивка, кристалличность и связывающие молекулы) *Geon® 3400* выше, чем у *OxyChem 220 LG*, как это определено измерением модуля эластичности. Типичные свойства *Geon® 3400* приведены в табл. 11.7. Потребители обнаружили, что *Geon® 3400* более эффективен при матировании и менее чувствителен к сдвигу. Это значит, что они имеют более широкий диапазон обработки. При большой рабочей нагрузке, а также при изменении температуры во время экструзии или каландровании продукт сохраняет низкий блеск.

11.3.4. Специальный класс эмульсионных смол

Данные эмульсионные смолы значительно отличаются от полимеризованных в эмульсии дисперсионных ПВХ, производимых для использования в качестве пластизолой и органозолой. Эти специальные продукты производятся и потребляются в Западной Европе. Они используются в количествах от 2 до 20 частей, заменяя базовый пластик как в жестких, так и эластичных применениях. Большинство из этих

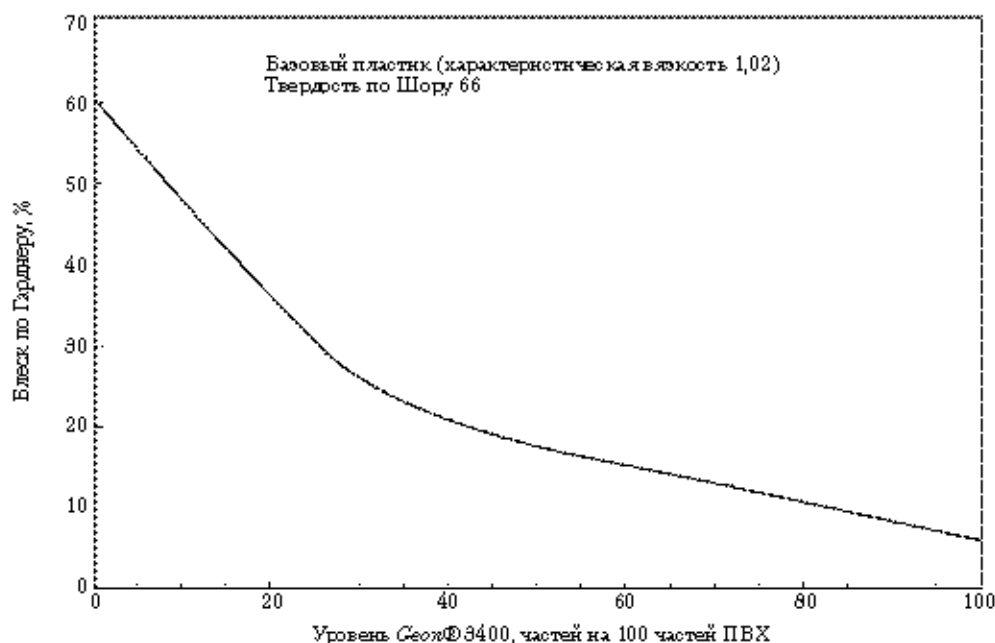


Рис. 11.6. Использование сшитого пластика на основе ПВХ с управляемым блеском. Источник: компания PolyOne Corporation

Таблица 11.7. Geon® 3400

Свойства пластика	Типичные свойства
Характеристическая вязкость	1,34*
Коэффициент равновесия	80*
Тепловые потери, %	0,1
Размер частиц, проходящих через сито с ячейкой в 105 мкм	15
Размер частиц, мкм	150
Пористость, см ³ /г	0,56

* Поведение, равноценное по измерениям модуля эластичности.

продуктов представляют собой гомополимеры. По нашим сведениям, содержание одного сополимера с акриловым сомономером составляет приблизительно 20%.

По сравнению со смолами общего назначения, имеющими в своем составе следовые количества остаточного диспергирующего агента, эти эмульсионные смолы содержат большое количество остаточного ПАВ. Смолы агломерированы очень неплотно и разрушаются до частиц исходного размера даже при очень небольшом сдвиге. Многие составители смесей в Европе пользуются преимуществом этих свойств. Их смешение со смолами общего назначения облегчает переработку. Более быстрое плавление, отличные поверхностные свойства для сложных экструзион-

выдает часть данных книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издательства.

выдает часть данных книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издательства.

ных профилей, хорошее развитие ударной вязкости и улучшенные антистатические свойства являются преимуществами использования этих продуктов в виде пленок. Доступен широкий диапазон молекулярных масс, от 60 000 до 90 000 (при характеристической вязкости от 0,73 до 1,60). Разрабатываемые смолы включают в себя различные типы и количества эмульгатора. Эти эмульсионные смолы значительно более грубые, чем, используемые в пластиолях и органозолях. Эти смолы не производятся и не используются в Северной Америке. Североамериканские производители выбрали смешиваемые смазки, модификаторы, увеличивающие ударную прочность и другие добавки для получения желаемых конечных эксплуатационных свойств и облегчения обработки. В табл. 11.8 приведены марки специальных эмульсионных смол, их рынки и примеры применения.

Таблица 11.8. Марки специальных эмульсионных смол, их рынки и применения

<i>Huels Co. — Vestolit Resins</i>	<i>E-6007, E-7000, E-8019, E-6017, E-7037, P1334K, P-1342K</i>
<i>Solvay — Solvic Resins</i>	<i>172 GA, 172 SD, 173 GB</i>
<i>Vinnolit — Vinnolit Resins</i>	<i>E-2069, E-1078, E-4069, E-2060/7, E-70G, E-2064, E60GN, E-3059</i>
<i>Kaneka Delaware Corp.</i>	<i>EH-242</i>

Типичные применения: оконные рамы, антистатические прозрачные пленки, заменитель технологической дробки, сепаратор окисины, толстостенные трубы, ударопрочные каландрованные пленки, напольные покрытия, непилотно упакованные полужесткие и пластифицированные пленки и листы, клеящиеся пленки, упаковочные и декоративные пленки.

11.4. Сополимерные смолы

Как отмечалось выше в этой главе, ПВХ производится в наибольших объемах среди термопластов по всему миру. Более 90% производимого сегодня ПВХ выпускается в виде гомополимерных суспензионных смол общего назначения. Почти 70–75% этих смол общего назначения используются в жестких продуктах, а остальные в традиционных эластичных продуктах из ПВХ, в которых они смешиваются с использованием жидких смесей мономерных и/или полимерных пластификаторов. Требования к эксплуатации продуктов постоянно ужесточаются. Постоянно растет потребность в эластичных композициях из ПВХ с высокоэластичными и эластомерными свойствами, разумной стоимости, не использующих жидкие пластификаторы. Также некоторые сополимерные смолы используются при желатинизировании при более низких температурах путем снижения степени кристалличности ПВХ.

В течение многих лет производители ПВХ-смол пытались получить подобные продукты путем производства разнообразных сополимерных смол на основе винилхлорида и винилацетата (ВХ/ВАц) или различных акрилатов (ВХ/акрилат), или производя полимеризованные смеси с полибутилакрилатом (ПБА) или сополимерами этилен/винилацетата (ЭВА). Конечные пользователи также рассматривали возможность механического смешения ПВХ с другими совместимыми полимерами. Оба эти подхода обладают достоинствами.

Таблица 11.9. Традиционные ВХ/ВАц сополимеры и примеры применения

<i>OxyChem</i>	<i>OxyChem</i> 1515, 47K <i>OxyChem</i> 1810, 57K	15% ВАц 10% ВАц
<i>Formosa</i>	<i>Borden VC</i> 171C, K <i>Borden VC</i> 118, K	10% ВАц 13% ВАц
<i>Tekni-Plex</i>	<i>Colorite CP</i> 4915, 48K <i>Colorite CP</i> 6310, 54 K	15% ВАц 10% ВАц
<i>Vinnolit</i>	S3060/10, 60K S3157/11 57K H11/57 57K	7% ВАц 11% ВАц 11% ВАц
<i>EVC</i>	C57/12 57K C62/397, 62K C47/488 46K	11% ВАц 9% ВАц 14% ВАц
<i>Solvay</i>	<i>Solvic</i> 557RA, 57K <i>Solvic</i> 560RA, 60K <i>Solvic</i> 550GA, 50K	7% ВАц 7% ВАц 12% ВАц

Применение: Виниловая напольная плитка, жесткие листы для глубокого термического и вакуумного формования, прозрачная листовая упаковка

11.4.1. Традиционные ВХ/ВАц сополимеры

В Северной Америке и Западной Европе есть шесть основных производителей сополимерных ВХ/ВАц смол (*OxyChem*, *Formosa Plastics*, *Tekni-Plex/Colorite*, *Vinnolit*, *Solvay* и *EVC*). Общее ежегодное потребление ВХ/ВАц сополимеров ПВХ составляет приблизительно 180 тыс. т.

Двадцать лет назад самое большое количество традиционного сополимерного ПВХ пластика шло на производство виниловых пластинок. Этот рынок почти исчез с приходом аудио-пленки, компакт-дисков и DVD. Другой емкий рынок — виниловые напольные плитки. Это стабильный рынок, но и рост его крайне медленный. Третий большой рынок формируют термически и вакуумно-формуемые прозрачные листы для упаковки. Содержание винилацетата варьирует в пределах 7–15%. В табл. 11.9 приведены ВХ/ВАц сополимеры, их рынки и применения.

11.4.2. Полимеры, полимеризуемые в растворе

Традиционные ВХ/ВАц сополимеры используются в виде сухих порошков. Способами их переработки являются каландрование или различные экструзионные процессы. Полимеры, полимеризуемые в растворе, используются для производства жидких покрытий. Эти смолы производятся посредством полимеризации в растворе или модифицированной суспензионной полимеризацией сополимеров.

Компания *Union Carbide* является единственным североамериканским производителем ПВХ сополимеров, полимеризуемых в растворе, и, по данным авторов, даже единственным в мире производителем этих смол. Компания *Union Carbide* производит большой набор продуктов из сополимеров и терполимеров (ВХ/ВАц,

модифицированные карбоксилатом ВХ/ВАц, эпоксидами ВХ/ВАц и гидроксилами ВХ/ВАц) с улучшенной адгезией к металлу и другим основам.

Американская компания *Tekni-Flex* производит материал CP 4296, являющийся ВХ/ВАц сополимером и содержащим 10% ВАц, а немецкая компания *Vinnolit* производит разнообразные полимеры и терполимеры на основе ПВХ в качестве жидких покрытий с использованием модифицированного процесса полимеризации в суспензии. Процесс полимеризации в растворе обеспечивает более полную свободу от гелей, лучшую чистоту и растворимость, а также слабый запах по сравнению с модифицированным суспензионным процессом.

Покрытия, наносимые из раствора, производятся смешением этих сополимерных смол с растворителями, разбавителями и другими жидкостями (пластификаторами). Используемое смешивающее оборудование очень похоже на используемое для приготовления пластизолей. Многие растворители имеют очень низкую температуру кипения, высокую скорость испарения и низкую точку возгорания. Для предотвращения искрения или накопления статического электричества нужно очень тщательно подбирать оборудование. Типичные используемые растворители — это кетоны, ацетатные эфиры, ксилол, толуол и циклогексан. Алифатические и ароматические углеводороды используются как разбавители. Обычно рецептуры содержат 20–30% твердых веществ.

Описанные выше типичные применения полимеров, полимеризуемых в растворе, морские покрытия и покрытия крупногабаритных частей мостов и других промышленных сооружений, теплоизолирующие съемные бумажные и пленочные покрытия, чернила для печати, отделка из искусственной кожи и пропитка тканей.

Покрытия, наносимые из раствора, обеспечивают высокие яркость и чистоту пленок и отсутствие в них гелей. Они также обладают отличной химической стойкостью и исключительной долговечностью в уличных условиях. Общее потребление этих смол оценивается приблизительно в 100 тыс. т ежегодно. Предсказывается снижение общего спроса на эти материалы из-за жесткой регламентации. Тенденция направлена на уменьшение выбросов летучих органических соединений. Вопрос о токсичности встает тогда, когда речь заходит о сильных растворителях, которые могут повредить здоровью рабочих и испортить изделие. Специальное обращение со взрывоопасными растворителями из-за быстрого испарения увеличивает производственные затраты.

11.4.3. Эластомерные смолы

Последние тридцать лет среди составителей и переработчиков смесей сохранялся большой интерес к полимерным системам, которые обеспечивали бы высокоэластичные и эластомерные свойства в тех случаях, когда пластифицированный ПВХ не отвечал требованиям. Механические смеси ПВХ с другими эластомерами, такими как акриловый и нитрильный каучуки, ЭВА, терполимеры на основе ЭВА, а также ПУ использовались для производства сплавов ПВХ. Эти смеси оказались не настолько экономически выгодными и легкими в переработке как ожидалось. Очень трудно и сложно получить правильные свойства. В течение последних 10–15

лет термопластичные эластомеры (ТПЭ) и термопластичные олефины (ТПО) значительно прогрессировали и объемы их продаж быстро увеличиваются.

Эластомеры на основе ПВХ напрямую не соперничали с ТПЭ и ТПО на мировом рынке. Однако есть отрасли, где они имеют преимущества. Это, например, части внешней и внутренней отделки автомобилей, включая оконные герметизирующие прокладки, оплетки рулевых колес, детали под капотом, а также высококачественные провода и кабели. Они также находят применение в сфере медицинского оборудования в качестве трубок высокого давления, сильфонов и других изделий, подвергаемых повторяющемуся циклическому напряжению и изгибу, химически стойких брезентов, кровельных листов, выстилки прудов, изоляционных материалов для труб и долговечных промышленных продуктов, используемые в опасных областях.

В течение последних 30 лет европейские и японские производители ПВХ успешно производили интересные полимерные системы методом прививки винилхлорида на этилен, этиленвинилацетат, полибутилакрилат и другие акрилаты. При правильном смешении с высокомолекулярным ПВХ эти системы могут обеспечить получение очень желаемой альтернативы ТПЭ и ТПО. В данный момент эти смолы используются в Европе в различных жестких и эластичных применениях. Смолы, содержащие меньше сополимеров, используются в качестве модифицирующих добавок, увеличивающих ударную прочность, для профильных применений ПВХ, тогда как смолы с более высоким содержанием сополимеров используются как не содержащие пластификатора композиции для эластичных применений. Они обеспечивают отличное низкое запотевание, низкотемпературную эластичность, стойкость к воздействию химикатов и солнечного света и обычно используются в брезентах, кровельных листовых покрытиях и выстилках для прудов. В бюллетенях компаний-производителей авторами были найдены следующие привитые полимеры: *Vestolit HI S7587* — ВХ/50% ЭВА, *Solvay-Solvic 465SC* — ВХ/6,5% ПВА, *Vinnolit H2264Z* — ВХ/7% АсК (акриловый каучук), *Vinnolit K704* — ВХ/50% АсК, *Vinnolit K710* — ВХ/50% АсК.

11.5. Обзор хлорированных ПВХ-материалов и областей их применений

11.5.1. Введение

Рост производства исходного ПВХ и расширение областей его применения начались в начале 1950-х гг. В то же время пришло понимание ограничений использования этого важного термопластичного материала. Для их преодоления компании-производители находились в постоянном поиске новых рецептов и композиций. Исследователи фирмы *B.F. Goodrich* предположили, что конкурентные продукты могут производиться из ПВХ-смол, которые подвергались уникальному процессу постполимеризационного хлорирования. Этот процесс дал дорогу хлорированному поливинилхлориду или технологии ХПВХ.

Поливинилхлорид — это уникальный гомополимер, содержащий 57,4% хлора по показаниям полимеризационной стехиометрии. Обычно процесс постполиме-

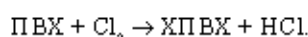
риационного хлорирования увеличивает уровень хлора до 64–67%, а в некоторых конкретных случаях до 70%. Дополнительный хлор увеличивает температуру стеклования материала и таким образом улучшает механические эксплуатационные параметры при повышенных температурах по сравнению с материалами на основе обычного ПВХ. Это позволило разделить материалы на основе ХПВХ в отдельную категорию.

11.5.2. Процесс хлорирования

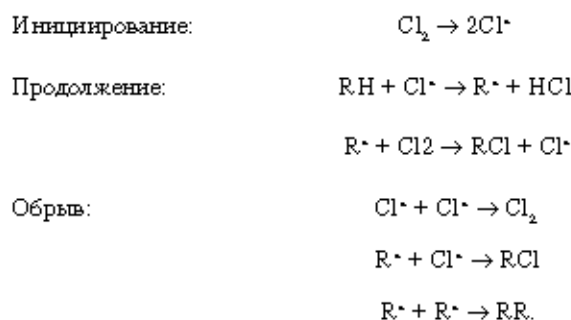
С течением времени процесс хлорирования ПВХ для получения ХПВХ принимал различные формы. Сама по себе реакция хлорирования либо использовала реакции кислот Льюиса, либо свободнорадикальный процесс. В свою очередь, в добавление к методу термохимического инициирования свободнорадикальный процесс использует метод радиационного инициирования. В первых работах с ПВХ сначала пытались растворить в растворителе перед проведением реакции хлорирования. С течением времени этот метод уступил место двум процессам, используемым и по сей день. Это реакция в водной суспензии и реакция в кипящем слое.

Формирование ХПВХ является реакцией присоединения хлора к существующей молекуле ПВХ. Принято считать, что реакции кислот Льюиса основаны на механизме отщепления–присоединения.

Можно рассмотреть очень простое протекание реакции хлорирования:



Более популярный свободнорадикальный метод использует подвижность свободных радикалов для продолжения реакции до более высокой степени преобразования:



В обеих реакциях образуется побочный продукт в виде соляной кислоты, которая вредит стабильности конечного продукта и должна быть удалена.

Изначально предполагалось, что поливинилхлоридная составляющая должна полностью растворяться или, по крайней мере, заметно разбухать в течение реакции хлорирования. Существовало убеждение, что это обеспечило бы возможность цепи ПВХ к присоединению хлора и повышения суммарной скорости реакции и стабильности конечного продукта. Хлорирование ПВХ в растворе обычно производилось в

хлорированном органическом растворителе, чтобы ограничить хлорирование растворителя в течение хлорирования ПВХ. К сожалению, невозможность полного удаления следовых количеств этих хлорированных растворителей из конечных продуктов привела к проблемам стабильности продукта и угрозе окружающей среде. Кроме того, как скорость реакции, так и стоимость растворителя и обращение с ним в ходе процесса привело к изучению других реакционных сред.

Первым альтернативным подходом для преодоления сложностей, сопровождающих первые методы хлорирования ПВХ для формирования ХПВХ, была сухая реакция или реакция в кипящем слое [10]. Для этой реакции поливинилхлоридная смола для хлорирования выбирается на основе структурных характеристик, таких как объемная плотность, пористость и количество мелких частей. В этом процессе сухой порошок сырьевого ПВХ делался текучим с помощью газообразного хлора или комбинации газообразного хлора с хлористым водородом или инертным газом. Температура газа и, в свою очередь, температура проведения реакции были признаны преимущественными при высоких значениях, но они не могли превосходить температуру плавления реагирующего полимера. Скорость газа переводит частицы сухого ПВХ в текучее состояние. После перевода в текучее состояние и доведения до предполагаемой температуры применяется облучение. Обычно это делается с помощью фотооблучения с использованием ультрафиолета. Излучение генерирует свободнорадикальные частицы, тем самым иницируя процесс хлорирования внутри ПВХ-смолы. Избыточный газообразный хлор и побочный продукт в виде хлористого водорода повторно используются в этом процессе.

Другим способом, помогающим избежать проблемы, вызванные наличием остаточного растворителя при хлорировании в растворе, является метод в одной суспензии, которым на сегодняшний день производится наибольшее количество ХПВХ смолы [11]. Уникальное достоинство данного метода получения смолы без растворителей или агентов, вызывающих набухание, — это высокостабильные ХПВХ и высокая скорость реакции хлорирования. Этот метод также использует облучение ультрафиолетом. Реакция предусматривает создание сначала водной суспензии ПВХ-смолы. После очистки реактора под давлением вводится газообразный хлор. Когда достигается желаемая температура, начинается облучение ультрафиолетом, и происходит реакция. Контроль давления дает указание на степень завершенности реакции. Побочный продукт реакции в виде хлористого водорода элюирует в водную среду для последующей очистки и нейтрализации. По достижении желаемой степени завершенности реакции продукт очищается, промывается и высушивается, что окончательно дает хлорированную смолу.

Как правило, ХПВХ-смолы, полученные вышеупомянутыми методами, имеют суммарное содержание хлора, увеличенное до 65–70% по сравнению с 57,4% для традиционного ПВХ. Для экструзионных и литьевых смол такой диапазон содержания хлора дает материалы с температурой стеклования в пределах, приблизительно от 115 до 155 °С. Удельный вес этих материалов может меняться в пределах 1,54–1,62. В качестве замечания: температура стеклования ПВХ обычно принимается равной 82 °С, а удельный вес — 1,39. Эти общие свойства двух разных ХПВХ смол указаны в табл. 11.10 и 11.11.

Таблица 11.10. ХПВХ-смола экструзионного класса

	Единицы измерения	Значение	Метод
Массовое содержание хлора	%	67,2	
Характеристическая вязкость		0,92	ASTM D 1248
Температура размягчения по Вика D	°C	150	ASTM D 1525
Температура стеклования	°C	185	ДСК
Молекулярная масса			ГПХ
M_n		21 000	
M_w		148 000	
M_z		261 000	
Средний размер частиц	мкм	174	
Гранулометрический анализ, процент частиц, задерживаемых на:			
сите № 60		7	
сите № 80		36	
сите № 100		32	
сите № 140		20	
сите № 200		2	
Чаша		2	
Кажущаяся объемная плотность	г/см ³ фунтов/фут ³	0,58 33,1	
Константа равновесия по степени полимеризации		67	
Удельный вес		1,57	ASTM D 792

11.5.3. Хлорированные поливинилхлоридные композиции

Как и для всех виниловых материалов, конечные продукты, произведенные из ХПВХ-смола, имеют значительно больше дополнительных ингредиентов, чем обнаружено в других полимерных материалах (в семействе полиолефинов). ХПВХ-смеси, например, продукты из жесткого ПВХ, включают около 85% ХПВХ-смола, а остальное составляют дополнительные добавки, обычно крайне необходимые, которые включают тепловые стабилизаторы, ударные модификаторы, смазки, технологические добавки и красители. В отличие от жесткого ПВХ, специальные добавки, их соотношение и количество, используемые в ХПВХ-композициях, рассматриваются в качестве ноу-хау.

11.5.4. Применение хлорированных полихлорвиниловых композиций

Основная ниша применения ХПВХ, определившаяся более 40 лет назад — производство высокотемпературных изделий для жидких систем: трубы и водопроводная арматура для систем горячего и холодного водоснабжения, а также для промыш-

Таблица 11.10. ХПВХ-смола литьевого класса

	Единицы измерения	Значение	Метод
Массовое содержание хлора	%	67,0	
Характеристическая вязкость		0,68	ASTM D 1248
Температура размягчения по Вика, D	°C	144	ASTM D 1525
Температура стеклования	°C	129	ДСК
Молекулярная масса			ГПХ
M_n		42 000	
M_w		102 000	
M_z		166 000	
Средний размер частиц	мкм	142	
Гранулометрический анализ, процент частиц, задерживаемых на:			
сите № 60		2	
сите № 80		12	
сите № 100		27	
сите № 140		86	
сите № 200		20	
Чаша		8	
Кажущаяся объемная плотность	г/см ³ фунтов/фут ³	0,58 33,1	
Константа равновесия по степени полимеризации		57	
Удельный вес		1,56	ASTM D 792

ленных систем транспортирования жидкостей. Данные применения определили критерии основного режима работы материалов из ХПВХ, которые остаются общепринятыми до сих пор. С течением времени использование материалов из ХПВХ развивалось в других направлениях, особенно в определенных системах пожарных распысквателей, а также в системах обращения с коррозионно-активными газами. ХПВХ продемонстрировал преимущества не только благодаря хорошим эксплуатационным свойствам при повышенных температурах, но также хорошим огневым и дымовым свойствам под воздействием тепла. Другие области использования: внутреннее оборудование коммерческих самолетов и общественного транспорта.

11.5.4.1. Водоснабжение при повышенных температурах

Первые ХПВХ-смеси были представлены более 40 лет назад на рынке горячего и холодного водоснабжения (1959 г., Мичиган, США). Проект финансировался Национальной Ассоциацией жилищно-строительных компаний. После этого объемы использования ХПВХ стали расти, и сейчас в области многоквартирного, многоквартирного строительства и систем коммерческого водоснабжения этот материал занимает второе место, уступая лишь меди. Именно системы водоснабжения определили физические параметры, требуемые от ХПВХ-смесей в настоящее время, но верно и

обратное — этот материал стал эталонным, по которому определялись стандартные технические требования к данным системам.

В табл. 11.12 приводятся минимальные уровни качества продукции, которым сегодня должны соответствовать все ХПВХ-смеси, использующиеся для производства изделий для работы с жидкостями [12].

Таблица 11.12. Требования к физическим свойствам ХПВХ-смесей, применяемых в трубопроводах под давлением

Свойство	Минимальное значение	Метод испытания
Ударная вязкость по Изоду	0,8 Дж/см	ASTM D 256
Прочность на разрыв	48 МПа	ASTM D 638
Модуль упругости при растяжении	2500 МПа	ASTM D 638
Теплоотражение	100 °С	ASTM D 648

Другим важным свойством систем транспортировки жидкостей является способность материалов на основе ХПВХ выдерживать долгосрочную склонность к сдвигу, особенно при повышенных эксплуатационных температурах.

Последним требованием к ХПВХ-смесям, предназначенным для производства систем горячего и холодного водоснабжения, является их способность поддерживать качество перекачиваемой воды. Специальные требования были установлены Международной организацией содействия развитию санитарии (МОСРС) в отношении типа и количества вредных примесей, которые могут выделяться из ХПВХ-труб в воду [13]. МОСРС разрешает использование ХПВХ-материалов для систем транспортировки питьевой воды только после жестких испытаний и анализа.

Физические свойства двух композиций на основе ХПВХ, одного предназначенного для труб и другого для арматуры, приведены в табл. 11.13 и 11.14.

Определение гидростатической прочности и получение предполагаемого номинального давления для материалов из ХПВХ при различных температурах

После того, как трубы, произведенные из серийно выпускаемых ХПВХ-смесей, были испытаны в соответствии с *ASTM D 2837* [14] и методическими рекомендациями ИПТ ТТ-3 (Технические требования Института пластмассовых труб, США) [15], этим составам присваиваются гидростатические исходные данные (ГИД). Для ХПВХ-смесей в производстве труб были установлены следующие параметры: 28 МПа (4000 фунтов на кв. дюйм) при 23 °С (73 °F) и 6,9 МПа (1000 фунтов на кв. дюйм) при 82 °С (180 °F). Документ ИПТ ТТ-4 официально идентифицирует серийно выпускаемые ХПВХ-материалы, которым были приписаны определения, основанные на удовлетворительном соответствии эксплуатационным требованиям.

Применение ГИД для получения эксплуатационных свойств трубы, таких как номинальное давление или максимально допустимое эксплуатационное давление по отношению к перекачиваемому материалу, требует несколько промежуточных шагов. Эти шаги основаны на критериях, имеющих отношение к конечным применениям и окружающей среде конкретной трубопроводной системы. Производитель, монтажник и пользователь труб должны проявлять осторожность при рассмотре-

Таблица 11.13. Экструзионный ХПВХ для систем водоснабжения

	Единицы измерения	Значение	Стандарт
Температура прогиба под нагрузкой (264 фунтов на кв. дюйм, отожженный)	°F	217	ASTM D648
	°C	108	
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом	фут-фунт/дюйм	10	ASTM D256
Прочность на разрыв при течении	фунт на кв. дюйм	7320	ASTM D638
Модуль упругости при растяжении	фунт на кв. дюйм	360000	ASTM D638
Прочность при изгибе	фунт на кв. дюйм	13200	ASTM D790
Модуль упругости при изгибе	фунт на кв. дюйм	367000	ASTM D790
Кэффициент линейного расширения	дюйм/дюйм °F	3,8-10-5	ASTM D696
Твердость по Роквеллу	Шкала R	119,5	ASTM D785
Удельный вес		1,51	ASTM D792
Горючесть		V-0	UL-94 (испытано, не приведено)
Классификация яченности		24447	ASTM D784
Список МОСРС	Утверждено		NSF 14, NSF 61

Таблица 11.14. Литевой ХПВХ для систем водоснабжения

	Единицы измерения	Значение	Стандарт
Температура прогиба под нагрузкой (264 фунтов на кв. дюйм, отожженный)	°C	102	ASTM D 648
Ударная вязкость по Изоду, образец с надрезом	фут-фунт/дюйм	3,4	ASTM D256
Прочность на разрыв при течении	фунт на кв. дюйм	7200	ASTM D638
Модуль упругости при растяжении	фунт на кв. дюйм	360000	ASTM D638
Прочность при изгибе	фунт на кв. дюйм	13000	ASTM D 790
Модуль упругости при изгибе	фунт на кв. дюйм	370000	ASTM D 790
Удельный вес		1,50	ASTM D 696
Показатель текучести расплава (215°C, 21,6 кг)	г/10 мин	10,5	ASTM D 785
Список МОСРС	Утверждено		NSF 14, NSF 61

нии в сек критериев конечного использования трубопроводной системы перед ее вводом в эксплуатацию.

Первоначально ГИД нужно преобразовать в «номинальное давление» (НД) трубы, представляющее собой оцененное максимальное давление воды, которое труба может выдерживать постоянно с большой вероятностью того, что она не разрушится. При преобразовании ГИД в НД используется конструктивный параметр (КП), являющийся числом меньше единицы, которое учитывает все переменные и степени безопасности, применяемые к правильно установленной системе трубопровода из

термопласта. КП для ХПВХ-смесей, предназначенных для эксплуатации при распределении воды, установлен на уровне 0,5. Расчетное гидростатическое давление (РГД) является произведением ГИД и КП. Поэтому значение РГД для ХПВХ-материалов равен 14 МПа (2000 фунтов на кв. дюйм) при 23 °С (73 °F) и 3,4 МПа (500 фунтов на кв. дюйм) при 82 °С (180 °F).

Другой критерий, необходимый для преобразования РГД в номинальное давление трубы включает специальные геометрические характеристики труб, таких как внешний диаметр и толщина стенок. Преобразующие уравнения, требуемые для получения номинального давления, выведенного из ГИД и РГД, описываются вместе со специальными размерами труб в любых стандартных технических требованиях *ASTM* для труб. Значит, максимальное эксплуатационное давление для труб из ХПВХ обычного размера будет различаться в зависимости от того, по каким техническим условиям сделана труба: *SDR 11*, *SDR 13.5*, *Schedule 40* или *Schedule 80*. Поэтому прежде чем выбирать размер трубы, конечный потребитель должен быть уверен в эксплуатационных параметрах окончательной системы.

Температура эксплуатации является дополнительным фактором, необходимым для преобразования номинального давления при комнатной температуре к максимальному давлению при определенной температуре. При температурах, отличных от номинальной, используется «температурный расчетный коэффициент» или «изменение исходных параметров с температурой». Эти параметры основаны на РГД при 23 °С (73 °F), а также включает ГИД при 82 °С (180 °F). Температурный расчетный коэффициент меньше либо равен единице и обычно используется при номинальном давлении при комнатной температуре. Следующие параметры, изменяющиеся с температурой, были установлены в промышленности для температурного интервала между 23 °С (73 °F) и 82 °С (180 °F):

Температура	Коэффициент снижения номинальных параметров
от 23 до 26,7 °С (от 73 до 80 °F)	1,00
32,2 °С (90 °F)	0,91
37,8 °С (100 °F)	0,82
43,8 °С (120 °F)	0,65
60 °С (140 °F)	0,50
71,1 °С (160 °F)	0,40
82,1 °С (180 °F)	0,25

Важно отметить, что при температуре выше 82 °С (180 °F) производитель материала из ХПВХ должен обеспечить подходящий коэффициент снижения номинальных параметров или специфическое максимальное эксплуатационное давление. Конечный потребитель должен проявлять осторожность, а производитель материалов должен предоставить подтверждение соответствующей работы при повышенных температурах, поскольку параметры долговременной эксплуатации различных материалов из ХПВХ в этом диапазоне повышенных температур могут существенно отличаться.

В качестве иллюстрации рассмотрим стандартные нормативы *ASTM D 2846* [17] для ХПВХ, применяемого в пластиковых системах горячего и холодного водоснабжения. Этот стандарт определяет стандартное отношение размеров (СОР) для труб марки «одиннадцать» или определяет продукт как трубу «СОР 11». Поэтому ГИД, равный 28 МПа (4000 фунтов на кв. дюйм) при 23 °С (73 °F) и 6,9 МПа (1000 фунтов на кв. дюйм) при 82 °С (180 °F), и расчетный коэффициент для воды, равный 0,5, дают РГД, равный 14 МПа (2000 фунтов на кв. дюйм) при 23 °С (73 °F) и 3,4 МПа (500 фунтов на кв. дюйм) при 82 °С (180 °F). Номинальное давление будет определено из уравнения, приведенного в *D 2846*:

$$P = 2 \cdot \text{РГД} / (\text{СОР} - 1).$$

Номинальное давление для СОР 11 трубы, произведенной из ХПВХ, будет равняться 2,8 МПа (400 фунтов на кв. дюйм) при 23 °С (73 °F) и 0,7 МПа (100 фунтов на кв. дюйм) при 82 °С (180 °F).

11.5.4.2. Обращение с коррозионно-опасными жидкостями при повышенных температурах

Вскоре после внедрения ХПВХ было обнаружено, что при повышенных температурах этот материал демонстрирует очень хорошую химическую стойкость. Это уникальное качество для обращения с жидкими химическими средами при повышенных температурах стало еще одним преимуществом ХПВХ, позволяющим применять его при обращении с коррозионно-опасными жидкостями. ХПВХ стал альтернативой традиционным металлам, а также ПВХ в применениях, связанных с повышенной температурой. Используемые ХПВХ-смеси как раз те, которые требуются для напорных труб, поскольку это применение включает трубопроводные системы под давлением, транспортирующие отличные от воды химические среды. Что касается водопроводных систем, эти материалы также должны соответствовать основным требованиям, установленным в стандартных технических характеристиках для материалов, и требованиям к напорным трубам при длительной эксплуатации под нагрузкой. Кроме того, эти материалы надлежит проверить в отношении транспортировки специальных химических сред.

Изделия из ХПВХ, предназначенные для эксплуатации в контакте с коррозионно-опасными жидкостями, были подвергнуты самым жестким испытаниям для лучшего определения их свойств. Например, была четко определена максимальная температура относительно концентрации кислот. В табл. 11.15 приведены лишь некоторые строго определенные кислотные среды и соответствующие максимальные температуры использования этих материалов.

Во время этих испытаний было обнаружено, что материалы из ХПВХ, погруженные в разные химические среды и находившиеся в них в статическом положении в течение длительного времени, оказываются неподверженными воздействию среды при последующем испытании на прочность. Однако когда материалы испытывались в тех же химических средах под нагрузкой, материал из ХПВХ продемонстрировал весьма значительное снижение разрывной прочности или прочности при работе под нагрузкой. Было обнаружено, что это «растрескивание под воздействием окружающей среды» является обычной для всех пластмасс. Было установлено, что

Таблица 11.15. Максимальные температуры использования изделий из ХПВХ в кислотных средах [18]

Среда	Рекомендации
Соляная кислота (36%/концентрированная)	До 82 °C (180 °F)
Азотная кислота (до 25%)	До 66 °C (150 °F)
Азотная кислота (25–35%)	До 54 °C (130 °F)
Азотная кислота (35–70%)	До 41 °C (105 °F)
Фосфорная кислота	До 82 °C (180 °F)
Серная кислота (до 80%)	До 82 °C (180 °F)
Серная кислота (80–85%)	До 77 °C (170 °F)
Серная кислота (85–98%)	До 52 °C (125 °F)

химические вещества, содержащие поверхностно-активные соединения совместно с какими-либо смазками и маслами, вызывают растрескивание под воздействием среды.

11.5.4.3. Системы пожаротушения на основе изделий ХПВХ

Технология ХПВХ завоевала рынок благодаря способности материала выдерживать давление, а также хорошими показателями по воспламенению и дымообразованию. Это двукратное преимущество материалов из ХПВХ не только над металлическими трубопроводами, но и над традиционными термопластичными материалами для труб и трубопроводной арматуры способствовало внедрению изделий ХПВХ в производство противопожарных систем в жилых домах.

Дополнительный хлор в ХПВХ-смоле по сравнению с ПВХ и другими термопластами для производства труб дает большое преимущество в характеристиках горючести конечным продуктами, произведенным из этих веществ. Значимым преимуществом ХПВХ перед другими термопластами является его предельный кислородный индекс (КИ), равный 60. Обычной практикой является сравнение этой величины с 21% атмосферного кислорода. Значение КИ для ХПВХ показывает, что при очень сильном тепловом облучении или воздействии пламени материал не будет поддерживать горение. Скорее изделие из ХПВХ будут лишь образовывать вспученный, обуглившийся слой. В табл. 11.16 приведены значения предельного КИ для некоторых материалов в сравнении с ХПВХ.

В этой таблице материалы, имеющие показатель КИ ниже уровня атмосферного кислорода в 21%, будут противостоять горению при воздействии небольшого пламени, используемого в испытаниях.

При испытаниях, проводимых в соответствии с требованиями *ASTM E 84* свойства ХПВХ-веществ по распространению пламени и образованию дыма также являются важными характеристиками, часто устанавливаемыми органами государственного регулирования. Распространение пламени по материалам из ХПВХ обычно варьирует в пределах 4–18, а дымообразование в диапазоне 40–150. Материалы, используемые в контакте с жидкостями и особенно в системах подачи для пожаротушения должны иметь показатели ниже 25 по распространению пламени и 50 по дымообразованию.

Таблица 11.16. Предельный кислородный индекс (испытания проведены в соответствии с требованиями ASTM D 2863)

Материал	Предельный КИ
Хлопок	16–17
Полиэтилен	17
Полипропилен	18
Полистирол	18
Дерево	20
Поливинилхлорид	43
ХПВХ	60

Важные исследования были проведены в отношении токсичных испарений из ХПВХ-материалов, подверженных интенсивному воздействию тепла и пламени. Во всех исследованиях были определены основные газы: хлористый водород, оксид углерода (угарный газ) и углекислый газ. Угарный газ и углекислый газ производятся всеми горючими и подверженными термическому разложению материалами. В отношении хлористого водорода было показано ниже следующее:

«Недавние исследования, проведенные Федеральным управлением гражданской авиации (США) и Юго-Западным научно-исследовательским институтом (Техас, США), показали, что бабуины невосприимчивы к воздействию хлористого водорода при концентрации 30 000 миллионных долей (3% в воздухе) в течение 5 мин. Дополнительные исследования, проведенные на бабуинах на базе Юго-Западного научно-исследовательского института, показали, что воздействие концентрации в 5000 миллионных долей (0,5% в воздухе) в течение 15 мин не дает долговременных нарушений легочной деятельности. Более того, минимальные длительные нарушения легочной функции были обнаружены после 15-минутного воздействия концентрации в 10 000 миллионных долей (1,0% в воздухе). Это означает, что летальная доза хлористого водорода составляет 150 000 миллионных долей в минуту и что чрезвычайно высокие уровни хлористого водорода могут вызвать временное поражение или смерть. Исследования более 200 реальных пожаров в Бостоне, проведенные Гарвардским университетом, определили максимальный уровень хлористого водорода в 280 миллионных долей, тогда как исследования пожаров в Сан-Антонио, проведенные Юго-Западным научно-исследовательским институтом, дали максимальный уровень хлористого водорода в 232 миллионные доли. Это означает, что концентрации хлористого водорода при реальных пожарах значительно ниже тех, которые могут привести к смертельному исходу» [19].

Поэтому можно заключить, что токсичность изделий из ХПВХ при горении можно принять не большей, чем для обычных строительных материалов, таких как дерево.

В дополнение к их хорошим характеристикам по воспламенению, дымообразованию и горению ХПВХ предпочтительны для применения в системах распыливания благодаря лучшим гидравлическим параметрам по сравнению с более традиционными материалами. Например, трубы и арматура из ХПВХ имели коэффициент сопротивления Хагена–Уильямса или показатель подвижности, равный 150. В табл. 11.17

приведены коэффициенты сопротивления Хазена-Уильямса для обычных материалов для трубопроводов.

Таблица 11.17. Значения коэффициента сопротивления Хазена-Уильямса для обычных материалов трубопроводов [20]

Материал	Коэффициента сопротивления
Медь	150
Сталь	120
Цинк	120
Чугуна	100
ХПВХ	150

Этот параметр позволяет уменьшить размеры трубопроводов, сохраняя при этом соответствие тем же требованиям по расходу

11.5.4.4. Другие изделия на основе ХПВХ

Когда композиция на основе ХПВХ не соответствует требованиям, установленным для труб, материалу находят другие применения. Прогресс в технологии ХПВХ позволяет выгодно заменять дорогие конструкционные термопласты. Все эти преимущества материалов в прочности, сопротивлению коррозии, тепловому и огневому воздействию совместно с отличной технологичностью позволяют использовать ХПВХ во многих областях: общественный транспорт, авиакосмическая промышленность, производство окон, системы отопления, вентиляция и кондиционирование, бассейны и душевые установки, электрические компоненты, ирригация и горнодобывающая промышленность.

11.5.5. Заключение

Улучшенные эксплуатационные свойства ХПВХ по сравнению с традиционными термопластами определили их индивидуальную нишу на рынке. Самым уникальным свойством ХПВХ является его эффективный температурный диапазон. Это свойство ставит его на второе место по применению в системах горячего и холодного водоснабжения. Хорошие свойства при повышенных температурах в паре с отличной химической стойкостью к коррозионным растворам позволяет применять ХПВХ во многих отраслях промышленности. В дополнение к долговременной стойкости и гладкой, некорродируемой внутренней стенке, отличные показатели материала по огнестойкости и дымообразованию позволили ХПВХ занять второе место после стали при производстве труб для систем пожаротушения.

Литература

1. Shah, A.C and Poledna, D.J., *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2003) 9 (3), p. 146.
2. Shah, A.C and Poledna, D.J., *Journal of Vinyl & Additive Technology* (2002) 8 (3), p. 214.
3. Conway, J.H., Sloane N.J.A., *Sphere Packings, Lattices and Groups*, 3rd ed. (1999) Springer, New York.

4. Skeist, E. N., *Mod. Plast.*, (1970) 37 (10), p. 132.
5. Edwards, W., Shah, A.C. and Mikofalvy, B.K. in M.L.Berins (Ed.), *Plastic Engineering Handbook of SPI*, 5th ed., Chapter 16, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 447-496.
6. Purtell, R.J. and Shah, A. C., *SPE Vinyl RETEC Atlanta* (September 1993) pp. 280-294.
7. ASTM D 2873-70 (reapproved 1982), *Standard Test Method for Interior Porosity of PVC Resins by Mercury Intrusion Porosimetry*.
8. Powder Mix Time «ASTM D 2396-79 (reapproved 1979), *Standard Test Method for Powder Mix Time of PVC Resins Using A Torque Rheometer*».
9. Wickson, E. J., *Handbook of PVC Formulating* (1993) John Wiley & Sons, New York, pp. 722-723.
10. Weber, Jean-Pierre, Assenat, Maurice, Vrillon, Claude, *Superchlorinated Polyvinyl Chlorides and Methods of Preparation*, U.S. Patent 3 532 612 (1970).
11. Olson, Alan J., Vielhaber, Robert G., *Process for Chlorination of PVC in Water Without Use of Swelling Agents*, U.S. Patent 4 412 898 (1983).
12. ASTM Standard D 1784-99, *Standard Specification for Rigid Poly(Vinyl Chloride) (PVC) Compounds and Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC)*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.01(2002), ASTM, International, West Conshohocken, PA.
13. ANSI/NSF Std. 61, *Drinking Water System Components – Health Effects*, NSF, International, Ann Arbor, MI.
14. ASTM Standard D 2837-02, *Standard Test Method for Obtaining Hydrostatic Design Basis for Thermoplastic Pipe Materials or Pressure Design Basis for Thermoplastic Pipe Products*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.04 (2004), ASTM, International, West Conshohocken, PA.
15. PPITR-3/2004, *Policies and Procedures for Developing Hydrostatic Design Basis (HDB), Pressure Design Basis (PDB), Strength Design Basis (SDB), and Minimum Required Strength (MRS) Ratings for Thermoplastic Piping Materials or Pipe*, Plastics Pipe Institute (2004).
16. PPI TR-4/2004, *PPI Listing of Hydrostatic Design Basis (HDB), Strength Design Basis (SDB), Pressure Design Basis (PDB) and Minimum Required Strength (MRS) Ratings for Thermoplastic Piping Materials or Pipe*, Plastics Pipe Institute (2004).
17. ASTM Standard D 2846-99, *Standard Specification for Chlorinated Poly(Vinyl Chloride) (CPVC) Plastic Hot- and Cold-Water Distribution Systems*, Annual Book of ASTM Standards, Vol. 08.04 (2004), ASTM, International, West Conshohocken, PA.
18. Corzan™ Industrial Systems, *Chemical Resistance Table*, Noveon, Inc, Cleveland, OH (2004).
19. «Combustion Gases of Various Building Materials», *Technical Information Bulletin*, The Vinyl Institute, April (1987).
20. NFPA Standard 13, *Standard for the Installation of Sprinkler Systems*, 2002 Edition, National Fire Protection Association, Quincy, MA (2002).

12. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПВХ

Чарльз А. Дэниэлс

12.1. Введение

ПВХ — это полимер, на основе которого составляют наибольшее количество композиций и смесей. Главные причины такой особенности — без добавок полимер практически невозможно переработать, кроме того, с их помощью можно придать материалу определенные физические свойства.

ПВХ представляет собой среднеполяризованные молекулы, и как таковые полимерные цепочки ПВХ могут существовать в ассоциированных структурах, оставаясь в расплаве и даже в очень сильно разбавленных растворах в термодинамически удовлетворительных растворителях [1–4]. Однако это не снизило интерес к полимерной макромолекуле, структуре из микрочастиц смолы, полученной в процессе полимеризации или композиции на основе винила. Структурные особенности макромолекул и частиц смолы играют важную роль при компаундировании ПВХ и определении ожидаемых от материала свойств.

Структура главной цепи, длина и распределение образованных молекул являются первичной основой, на которой строится конечный продукт. Структура регулирует скорость, при которой можно вводить смешиваемые ингредиенты, сам процесс смешения и способ переработки полимерного материала.

12.2. Характеристика на молекулярном уровне

Исследование молекулярного строения поливинилхлорида было в центре внимания ученых в течение многих лет [5–8]. Было установлено как могут воздействовать на цепную структуру ПВХ различные факторы, включая температуру, при которой проводилась полимеризация винилхлорида, использование передатчиков цепи, выбора инициаторов, цель полимеризации (получить суспензионную или дисперсионную смолу) и так далее, ожидаемая длинноцепная разветвленность по отношению к короткоцепной, молекулярная масса и ее распределение, а также тактичность. Исследования этих параметров проводились для определения структуры на молекулярном уровне в целях предсказания и регулирования тепловой стабильности ПВХ, его реологии и способности к переработке [9].

Наиболее распространенной схемой исследования характеристик является изменение одноточечной вязкости раствора. Выраженный как характеристическая вяз-

кость или константа равновесия, определенная ниже, этот показатель молекулярной массы используется для отбора ПВХ для переработки экструзией или литьем под давлением, для производства листов, пленок и других применений.

$$\eta_{\text{эф}} = \ln(\eta_{\text{отн}}/C), \quad (12.1)$$

где $\eta_{\text{эф}}$ – характеристическая вязкость; $\eta_{\text{отн}}$ – относительная вязкость, равная η_c/η_0 ; η_0 – вязкость растворителя; η_c – вязкость раствора; C – концентрация, в граммах на децилитр.

И

$$\eta_{\text{эф}} = 75K^2/(1 + 1,5 KC) + K. \quad (12.2)$$

В табл. 12.1 приведены некоторые ПВХ-смолы в соответствии с их характеристической вязкостью и областями применения.

В комбинации с другими структурными характеристиками (обычно на уровне частиц) характеристическая вязкость или константа равновесия являются в промышленности стандартной отправной точкой в разработке состава для конечного применения. Несмотря на то, что для определения молекулярной массы можно использовать гель-хроматографию (будет описана в следующем разделе), чаще всего используется вязкость раствора, поскольку этот метод является недорогим и обычным измерением, который можно использовать как на производстве, так и в исследовательских лабораториях. Перкинс [10] определил соотношения между константой равновесия, характеристической вязкостью, средневязкостной молекулярной массой и средневесовой молекулярной массой, как указано в табл. 12.2, с использованием измерений гель-хроматографии и тщательно откалиброванных стандартов. Данные приведены для растворов ПВХ-смол в 1 % масс. циклогексанона. В промышленности существует много похожих, но неточных таблиц, в первую очередь потому, что измерения с помощью гель-хроматографии использовали весовые стандарты для полистирола, неоткорректированные для ПВХ.

Фундаментально длина цепи и величины для ПВХ измерялись методами светорассеяния и осмотического давления [11]. Большинство этих исследований проводились в тетрагидрофуране или циклогексаноне, которые являются наиболее распространенными «хорошими» растворителями для ПВХ. Расширенные исследования этих типов показали, что цепочки ПВХ могут связываться даже в разбавленном растворе и, по существу, дают ложные результаты при этих измерениях, также как и в вышеупомянутых экспериментах. Дэниэлс, Коллинз и Витенкафер [12] опубликовали расширенный обзор по зависимостям вязкость раствора–молекулярная масса. Ими было показано, что хотя растворы ПВХ приготовлены правильно, в математических зависимостях между вязкостью раствора (характеристической вязкостью) и молекулярной массой будет наблюдаться значительный разброс.

Уилкс [13] опубликовал работу по формированию изотактических и синдиотактических повторяющихся звеньев в ПВХ и указал на то, что изучение растворов ПВХ с помощью ядерного магнитного резонанса (ЯМР) дает заниженные значения тактичности ПВХ из-за ограниченной растворимости большинства упорядоченных областей полимера. Однако эти ЯМР-исследования также показали присутствие важных упорядоченных областей в цепи ПВХ, которые в конечном счете образуют

Таблица 12.1. Список коммерческих оксидвиниловых смол

Смола	<i>RVCМ</i> , ppm	Пористость, см ³ /г	Относительная вязкость, 1% в циклогексаноне при 25 °С	Характеристическая вязкость <i>ASTM D1243</i>	Константа равновесия <i>DIN 53726</i>	Объемная плотность, г/см ³	Применения
185	< 1,0		1,82	0,68	56	0,59	Изготовление трубопроводной фурнитуры литьем под давлением
185F	0,5	0,23	1,82	0,68	56	0,6	Пленки, листы
190F	1	0,26	1,89	0,73	58	0,54	Пленки, листы (каландрование)
195F	0,6	0,27	1,96	0,78	60	0,55	Пленки, листы (каландрование)
200F	0,1		2,04	0,83	62	0,54	Эластичные медицинские пленки, листы, провода/кабели
216	< 1,0		2,16	0,9	65	0,56	Облицовка, мебель
220F	0,15		2,18	0,92	65	0,52	Пленки пищевого и медицинского качества
222	< 1,0		2,19	0,92	65	0,57	Облицовка, оконные проф или
222S	< 1,0		2,19	0,92	65	0,55	Облицовка, оконные проф или, отличный цвет
225	< 1,0		2,17	0,91	65	0,57	Трубы
225M			2,17	0,91	65	0,57	Цельная смола для производства труб
225P	< 1,0		2,19	0,92	65	0,55	Трубы
226F	0,08		2,24	0,95	67		Эластичные пленки/листы; Изоляция проводов/кабелей
240	0,1	0,35	2,37	1,02	70	0,51	Провода/кабели, литье гибких изделий, экструзия
240F	0,1	0,35	2,37	1,02	70	0,5	Каландрование эластичных пленок
255	0,08		2,55	1,12	78	0,48	Эластичные проф или (высокой прочности); Провода/кабели
255F	0,08	0,34	2,55	1,12	78	0,48	Трубки медицинского назначения, эластичные проф или
280		0,41	2,8	1,25	78		Высокопрочное каландрование

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн. руб), доминирующую и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146 лишен не свобода на срок до 6 лет)

судебных органов и/или государственных органов. Нарушение авторских прав

Нарушение авторских прав не может быть использовано в какой-либо форме без письменного разрешения владельца интеллектуальной собственности

12.3. Характеристика на уровне частиц

Таблица 12.1 (окончание)

Смола	$RVCМ$, ppm	Пористость, см ³ /г	Относительная вязкость, 1% в циклогексаноне при 25 °С	Характеристическая вязкость ASTM D1243	Константа равновесия DIN 53 726	Объемная плотность, г/см ³	Применения
812	0,8	0,86	8,12	1,41	88		Специализированные товары, провода/кабели
855	0,8	0,41	8,55	1,6	88		Сверхвысокопрочное каландрование
450F	0,08	0,85	2,24	0,95	67	0,51	Трубки медицинского назначения, автомобильные аксессуары
500F	0,02	0,87	2,45	1,07	71	0,5	Трубки медицинского назначения, пакеты для крови

Таблица 12.2. Значения характеристической вязкости, константы равновесия, относительной вязкости и молекулярных масс ПВХ [10]

Характеристическая вязкость, 0,2 г/100 мл циклогексанона при 30 °С	Константа равновесия DIN 53 726	Относительная вязкость, 1% в циклогексаноне при 25 °С	M_n	M_w
0,44	46	1,50	16 000	82 000
0,52	50	1,60	20 000	40 000
0,60	54	1,70	24 000	48 000
0,67	57	1,80	27 500	55 000
0,72	58	1,88	30 000	60 000
0,80	62	2,00	34 000	69 000
0,92	67	2,19	41 000	82 500
0,95	68	2,24	42 000	86 000
1,02	70	2,37	46 500	94 000
1,08	72	2,48	50 000	101 000
1,18	74	2,57	52 500	107 500
1,3	79	2,90	62 500	128 500
1,4	82	3,10	68 500	141 000
1,6	87	3,55	81 000	168 000

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

эту работу можно использовать для размещения в соц.сети ВК © № 2011160088 по адресу www.vkontakte.ru

-любой другой форме, включая электронную, без разрешения правообладателя.

микрористаллические области в ПВХ. Они, в своем большинстве, являются площадками для объединенных полимерных цепей, сохраняющихся в растворе. Штернс способствовал внедрению методов ЯМР при изучении структуры формирования и короткоцепного ветвления в ПВХ. Эти исследования обнаружили, что наличие хлорметильных ответвлений и других структур могут служить источником термической нестабильности ПВХ [14–16]. Для определения важных химических свойств молекулы ПВХ, включая определения тактичности полимеров, также широко применялась инфракрасная спектроскопия. Кримм с сотрудниками опубликовали одно из первых полных исследований изотактического и синдиотактического состава ПВХ, а также показали, что такие компоненты цепей значительно варьируют в зависимости от температуры, при которой был синтезирован полимер [17]. Значит, чем ниже температура полимеризации, тем значительно больше фракция упорядоченных областей в цепях. Распределение полос в соответствии с различными молекулярными движениями было суммировано Брезински [18]. В табл. 12.3 приведен список распределения инфракрасных полос и соответствующих молекулярных движений. На рис. 12.1 показан инфракрасный спектр материала на основе ПВХ в отсутствие каких-либо добавок, а также материалов с различными добавками, действие которых будет рассмотрено в следующем разделе.

Таблица 12.3. Распределение ИК-полос, важных для поливинилхлорида

Волновое число, см ⁻¹	Распределение
2971, 2911	Алифатические CH ₂ и растяжение C–H
1485, 1427	Изгиб CH ₂
1380	C–H в CHCl
1254	C–H в CHCl
1098	Растяжение C–C
967	Качание CH ₂
698	Растяжение C–Cl
636, 616	Растяжение C–Cl

12.3. Характеристика на уровне частиц

С помощью сканирующей электронной микроскопии были показаны важные свойства структуры организации частиц в суспензионных, блок- и дисперсных полимерах ПВХ. Структуры, такие как верхний слой околочеточной мембраны из суспензионного ПВХ, наличие пор, упаковка и размер исходных частиц и многие другие, привели к пониманию механизма формирования различных типов ПВХ. Исследования, проведенные Дэвидсоном и Витенхафером [19], продемонстрировали путь, по которому маленькие исходные частицы (образующиеся в процессе выделения ПВХ из мономера винилхлорида, в котором он был сначала растворен) соединяются, агломерируются и соединяются в гранулы суспензионного или блок-ПВХ. На рис. 12.2 показана типичная суспендированная частица ПВХ, отличающаяся от блок-полимерной гранулы, показанной на рис. 12.3. Гранулы представляют собой

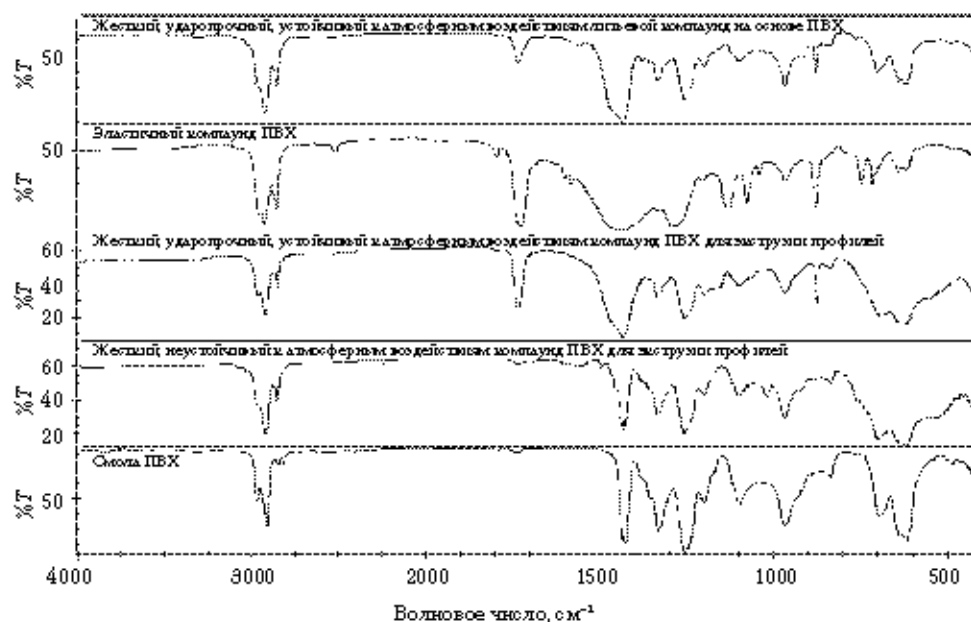


Рис. 12.1. ИК-спектры ПВХ-смолы и типичных компаундов

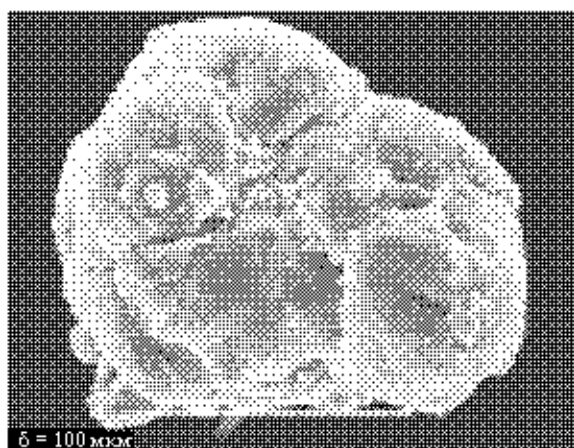


Рис. 12.2. Электронная микрофотография частицы суспензионного ПВХ

частицы порошка, перевозимого в железнодорожных вагонах. Эти частицы (рис. 12.4) имеют размер, значительно меньший обычно производимых в микросуспензионных или дисперсионных процессах (предназначенных для пластизольных применений). Суспензионные и блок-гранулы обычно имеют размер 150–200 мкм, в то время как частицы дисперсионного ПВХ имеют размер 0,4–2 мкм, а агломераты, получаемые в процессе высушивания, достигают размеров 30–50 мкм (более подробно см. гл. 11).

входит за собой гражданско-правовую (ПЗ РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать контент или материалы не могут быть воспроизведены в какой-либо форме без письменного разрешения владельца интеллектуальной собственности

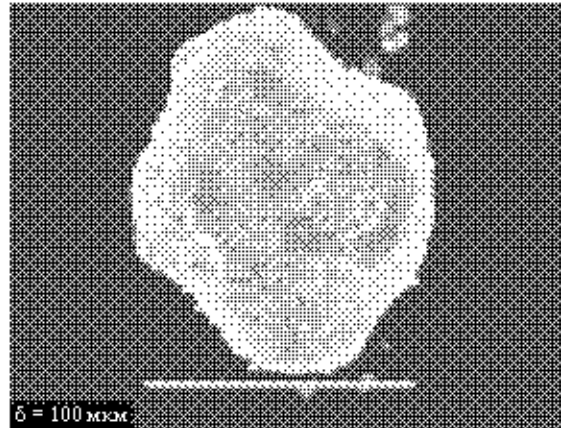


Рис. 12.3. Электронная микрофотография частицы блок-ПВХ

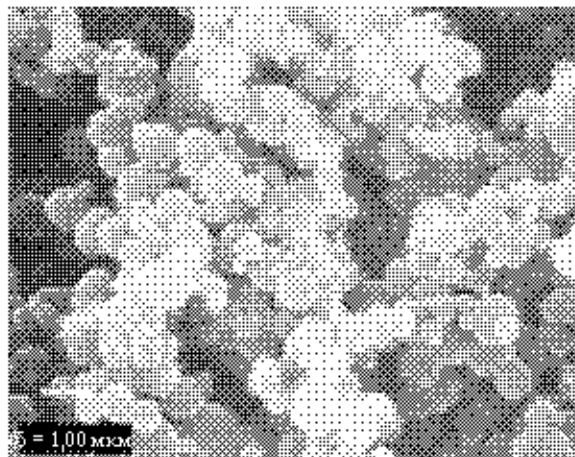


Рис. 12.4. Электронная микрофотография пластизольной ПВХ-смолы

Другие важные характеристики суспензионных смол (блок-смолы не производятся в большом объеме) включают средний размер их зерен и их распределение по размерам, пористость и объемную плотность. Общепринятые методы для спецификации этих свойств следующие. Размеры частиц можно измерить методами светового рассеяния или световой дифракции и даже методом просеивания. Измерения пористости можно проводить с использованием ртути или других жидкостей, которые вдавливаются в маленькие поры частиц смолы. На рис. 12.5 приведена электронная микрофотография с большим увеличением разреза частицы суспензионного ПВХ, имеющей оболочку и исходные частицы, различимые внутри зерна смолы. Измерения объемной плотности можно производить с использованием стандартных определений веса и объема после заполнения откалиброванного резервуара (кажущаяся

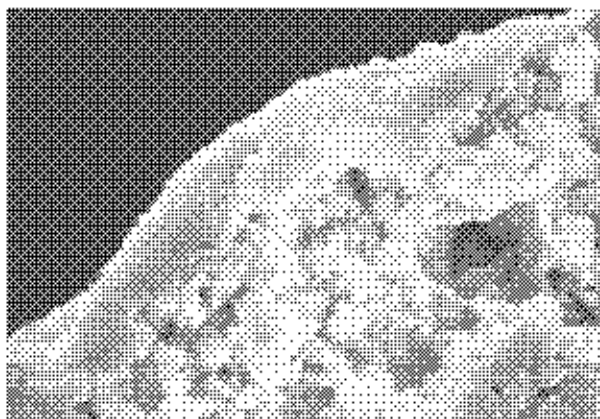


Рис. 12.5. Сечение частицы суспензионного ПВХ

объемная плотность) или после опорожнения заполненного резервуара стандартным образом (спрессованная объемная плотность). В табл. 12.1 приведены ссылки на эти стандартные измерения, обычно проводимые в соответствии с методиками, установленными *ASTM* [20].

Оптическую микроскопию можно также использовать для определения относительной пористости частиц суспензионного ПВХ. Выбор проникающего вещества (масло), которое имеет коэффициент преломления, соответствующий ПВХ, позволяет с помощью микроскопа на простом предметном стекле наблюдать абсорбцию масла. С использованием программного обеспечения для анализа изображений можно разработать схемы для определения скорости абсорбции и проведения сравнений смол. В этом случае можно также определить наличие непроницаемых (стеклообраз-

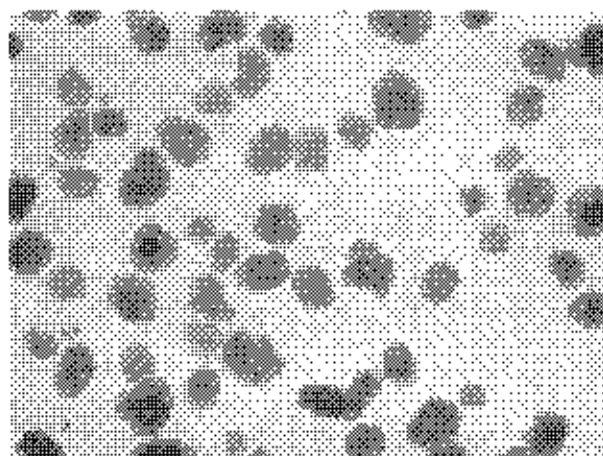


Рис. 12.6. Оптическая микрофотография смолы ПВХ, содержащей стеклообразные области (масляная иммерсия)

ных) частиц. Эти стеклообразные частицы часто ассоциируются с поверхностными дефектами типа «рыбий глаз» или дефектами частиц, наблюдаемых в рецептурах пленок. Существует убеждение, что эти частицы с наименьшей скоростью абсорбируют пластификаторы и другие ингредиенты, и поэтому не диспергируют и не распадаются на потоки исходных частиц так же быстро, как и стандартные частицы. На рис. 12.6 приведена оптическая микрофотография внедренных зерен ПВХ, одно из которых имеет менее проницаемые (стеклообразные) области, видимые на оптической микрофотографии как темные пятна. В таком виде они видны, поскольку масло с совпадающим коэффициентом преломления не проникло в эти плотные области. На рис. 12.7 приведена микрофотография внедрения масла в зерна смолы с более равномерной пористостью, на которой их изображение более равномерно. Статистические корреляции между несколькими такими стеклообразными частицами и рыбьими глазами определить довольно трудно, поскольку процесс сдвига в экструдере часто может вызвать разрушение частиц и произвести более однородный расплав, но, в общем, из более стеклообразных смол пленки и экструдаты получаются с худшим качеством, чем из более равномерно структурированных частиц ПВХ.

Используя работу Беренса [22] по диффузии мономера винилхлорида, Лонжевей и Дэниэлс [21] разработали метод, характеризующий морфологию частиц ПВХ, для разработки лабораторного метода, определяющего содержание стеклообразных частиц. Их работа включала модель Гауссова распределения исходных частиц внутри зерен ПВХ и более крупных стеклообразных частиц, для диффузии которых требуется большее время. С помощью кондиционирования зерен ПВХ смолы в газовом потоке мономера и проведения диффузионного измерения посредством газовой хроматографии этот метод позволяет представить математически диффузионную кинетику в терминах размеров частиц. Авторы привели размеры частиц ПВХ, полученные этим методом и находящиеся в структуре зерна, равные 0,2–2 мкм и которые достаточно хорошо соответствовали размерам, наблюдаемым на разрезе частиц ПВХ. Они также могли определить процентное содержание структур стеклообраз-

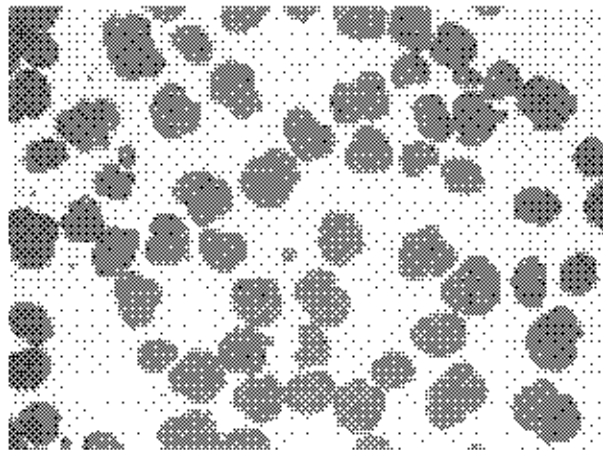


Рис. 12.7. Оптическая микрофотография смолы ПВХ однородной пористости

ных частиц, которые медленно теряют мономер винилхлорида. Эта информация была важна для получения смол ПВХ, из которых легко удаляется их мономер, что помогло решить проблему задержки винилхлорида, существовавшую до середины 1970-х гг.

Выбор специальной смолы напрямую зависит от конечного применения. Применение обуславливает окончательную рецептуру смеси, которая включает в себя смолу и набор добавок. Требования приведены в гл. 3, 10 и 11.

12.4. Характеристика ПВХ-компаундов

Компаунды на основе ПВХ представляют собой сложные композиции и смеси из смолы, металлоорганических или органических реагентов, таких как стабилизаторы и смазки, полимеров, таких как добавки, улучшающие перерабатываемость, и эластификаторы, а также неорганических компонентов, таких как наполнители, пигменты и другие красители. Кроме того, широко используются специальные эластичные компаунды, содержащие другие материалы, такие как пластификаторы и ингибиторы горения. Таким образом, описание компаунда может потребовать применения ряда сложных аналитических методов. Физические свойства, зависящие от применения, также будут привязаны к специальному составу и конечному использованию. В табл. 12.4 приведено сравнение нескольких серийно выпускаемых ПВХ-смесей. Их применение варьируют от изготовления экструзией жестких профильных изделий до литья под давлением и далее до изготовления эластичной изоляции проводов и кабелей. Физические свойства могут изменяться в широких пределах путем выбора смолы в качестве основы и даже выбором рецептуры состава. Это всего лишь дискретизация вариантов компаунда в зависимости от требований заказчика.

Как прямой результат обширной рецептурной химии анализ и тестирование этих материалов должны быть привязаны к обсуждаемому специальному материалу. Например, когда проводится химический анализ «винила», сначала необходимо понять, какое применение требуется, а из этого вывести, какие аналитические и испытательные инструменты следует применять. Также важно понимать, что как небольшая разница в рецептуре, так и в кондиционировании проб перед испытанием могут иметь серьезное влияние на эти данные. В качестве примера: существует направление, при котором с увеличением количества смазки в ПВХ-смеси измеряемое значение температуры допустимой деформации (*Heat Deflection Temperature, HDT*) может уменьшаться. Это происходит из-за небольшой степени пластификации ПВХ. Однако если образец отожжен (по сравнению с его неотожженной противоположной частью) температура допустимой деформации может увеличиться на 2–5 °C [23].

Одним из наиболее широко распространенных аналитических методов для получения качественного вида состава ПВХ-смеси является инфракрасная спектроскопия с Фурье-преобразованием (ИС-ФП). На рис. 12.1 приведено совмещенное изображение нескольких ИС-ФП спектров различных составов на основе ПВХ и чистой смолы, на которых главные пики относятся к смоле и составным частям рецептуры. Разница между спектральными откликами важна для определения составов и того, как они будут работать. Первая смесь (нестойкая к атмосферным воздействиям и

Таблица 12.4. Некоторые ПВХ-компаунды и их физические свойства

Состав	Использование	Твердость	Прочность при растяжении	Модуль упругости при растяжении	Модуль упругости при изгибе	Ударная прочность по Изоду (образец с надрезом) при 23 °С	Температура допустимой деформации, °С
Geon 8700A	Экструзия	78D	6200 фунтов на кв. дюйм 42,7 МПа	890 000 фунтов на кв. дюйм 2689 МПа	380 000 фунтов на кв. дюйм 2620 МПа	1,6 фут-фунт/дюйм 85 Дж/м	73
Geon M3000	Литье под давлением	82D	7400 фунтов на кв. дюйм 51 МПа	450 000 фунтов на кв. дюйм 3103 МПа	450 000 фунтов на кв. дюйм 3103 МПа	1,0 фут-фунт/дюйм 53 Дж/м	72
Geon JGR 136A	Прозрачная упаковка	79D	6740 фунтов на кв. дюйм 46,5 МПа	347 500 фунтов на кв. дюйм 2396 МПа	390 000 фунтов на кв. дюйм 2689 МПа	16 фут-фунт/дюйм 854 Дж/м	60
Geon 0800	Прозрачная изоляция для проводов и кабелей	78A	2500 фунтов на кв. дюйм 17,2 МПа				
Geon Fiberloc 80530	Электроприборы	85D	12 500 фунтов на кв. дюйм 86,2 МПа	1 250 000 фунтов на кв. дюйм 8618 МПа	1 150 000 фунтов на кв. дюйм 7929 МПа	2,0 фут-фунт/дюйм 427 Дж/м	76

ям, экструзионная, жесткая) дает спектр, показывающий большую концентрацию смолы, а также большое количество CaCO_3 . Другой важной особенностью является то, что поскольку существует ощутимое расширение пика между 500 и 1000 cm^{-1} , материал скорее всего содержит небольшое количество TiO_2 , либо является пигментом или, как мы увидим позднее, потенциальной добавкой для придания устойчивости к атмосферным воздействиям. Также показаны пики абсорбции, относящиеся к добавке, облегчающей переработку, точнее говоря, типа полистиролакрилонитрила. Этот материал отвечает за пики абсорбции, появляющиеся при 2248 cm^{-1} и 700 cm^{-1} . Интересной особенностью является то, что спектр также обнаруживает тальк при 1020 cm^{-1} , скорее всего благодаря тому, что тальк часто используют как присыпку для некоторых добавок.

Сравнение ударопрочной и устойчивой к атмосферным воздействиям смесей показывает основные различия в составе и количестве TiO_2 . Рецепт устойчивой к атмосферным воздействиям смеси была составлена для использования в качестве материала для оконного профиля и, как таковая, содержит значительно большее

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Полное наименование: «Юридический центр прессы» - федеральное государственное учреждение культуры, образования и науки, создано в соответствии с распоряжением Правительства Российской Федерации от 14.03.2014 № 148-р

Таблица 12.5. Вклады ИК-пигов важных добавок в анализ компаундов

Длина волны (см ⁻¹)		Предпочтительный источник
500–1000	Уширение	TiO ₂
876		CaCO ₃
1733–1734		Акриловый ударный модификатор или модификатор текучести
2238		Стиролакрилонитриловый модификатор текучести
1726		Пластификатор
3000		Пластификатор

количество TiO₂ (уширенные пики в области 500–1000 см⁻¹), CaCO₃ (874 см⁻¹) и сложноеэфирный пик (1734 см⁻¹). Присутствие сложного эфира указывает на возможное присутствие акрилового материала в виде добавки, облегчающей обработку, или ударопрочного модификатора (или и того, и другого). Поскольку материал предназначен для производства оконных профилей, предпочтительным выводом является присутствие ударопрочного модификатора. Следует иметь в виду, что из этих данных невозможно прямо и в полном объеме идентифицировать химические свойства применяемых добавок, но можно определить семейство, к которому эти добавки относятся. Спектр ИС-ФП пластифицированной или эластифицированной смеси указывает на разные свойства. В этом спектре главное различие заключается в том, что пик абсорбции при 1725 см⁻¹ и увеличенное растяжение связи СН в области около 3000 см⁻¹ указывает на присутствие пластифицирующего материала. Не отмечено присутствия TiO₂, а найдено небольшое количество CaCO₃. Рецепт конкретно этого компаунда составлена для применения в качестве герметизирующей прокладки. Наконец, неустойчивый к атмосферным воздействиям ударопрочный литевой состав не демонстрирует интенсивных пиков, относящихся к TiO₂, но демонстрирует интенсивные пики, относящиеся к CaCO₃ при 876 см⁻¹ и к ударопрочной добавке при 1733 см⁻¹, для точного определения которых требуются другие аналитические методы, такие как ЯМР. В табл. 12.5 приведены важные группы, ответственные за спектральные пики этих составов.

Несмотря на многочисленные попытки, до сих пор не представляется возможным получить количественную информацию из ИК-спектра ПВХ-компаунда из-за перекрытия пиков и других эффектов. Методы разделения, описанные ниже, могут помочь в определении количеств ингредиентов в этих составах. Методы реального времени, такие как ближняя инфракрасная область (БИК), применялись для контроля за составами ПВХ-смесей в реальном времени. Исследования, проведенные Фишером с соавторами [24], продемонстрировали возможность определения количества ударопрочной добавки и смазки в жестком виниловом материале. Это было сделано для того, чтобы убедиться в постоянстве состава смеси в ходе смешения ингредиентов. Методы БИК также применялись к эластичным составам для определения идентичности и уровня смесей пластификаторов в рецептурах [25]. Это представляет собой значимое улучшение анализа эластичных компаундов, поскольку смеси пластификаторов трудно поддаются определению, если только они не отделены от твердого состава перед их отдельной оценкой.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 и др. 5 ил. и. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать информацию или материалы, опубликованные в этой книге, в целях, выходящих за пределы, указанные в предисловии. Без письменного разрешения издателя воспроизведение или распространение этой книги в любой форме без письменного разрешения издателя является нарушением авторских прав.

Термические методы, такие как дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), часто используются при характеристике процессов стеклования компаундов и для испытания тепловой стабильности. На рис. 12.8 приведен типичный образ ДСК для эластичного (пластифицированного) компаунда. Следует иметь в виду, что при введении пластификатора в эластичный материал, температура стеклования (T_g) состава снижается. Также хорошо известно, что степень кристалличности (при воздействии температуры, при которой полимеризовался ПВХ) также влияет на T_g . К тому же, температура полимеризации также меняет молекулярную массу ПВХ, то есть чем ниже температура полимеризации, тем выше молекулярная масса. Коллинз с соавторами показали, что измерением T_g полимеров, чья молекулярная масса регулировалась добавлением агентов передачи цепи, можно выделить два эффекта, и таким образом, температуру полимеризации можно менять, чтобы оказывать воздействие на T_g [26]. Авторы показали, что T_g может достигать $110\text{ }^\circ\text{C}$ для полимера, синтезированного при $-50\text{ }^\circ\text{C}$, и равняться $70\text{ }^\circ\text{C}$ для полимера, приготовленного при $125\text{ }^\circ\text{C}$ (рис. 12.9).

Как упоминалось ранее, эластичные рецептуры ПВХ приготовлены путем комбинирования винилового смолы с различными пластификаторами. Одним из наиболее часто используемых пластификаторов является ДОФ, ди-2-этилгексилфталат. На рис. 12.10 показано изменение T_g с изменением содержания ДОФ (приведенного в частях пластификатора на 100 частей смолы для полимера с характеристической вязкостью 0,91 в циклогексаноне) [26]. Также были проведены исследования по комбинированию термических методов с кондуктометрическими измерениями для установления скорости дегидрогалогенирования смол и составов [27]. Процедура

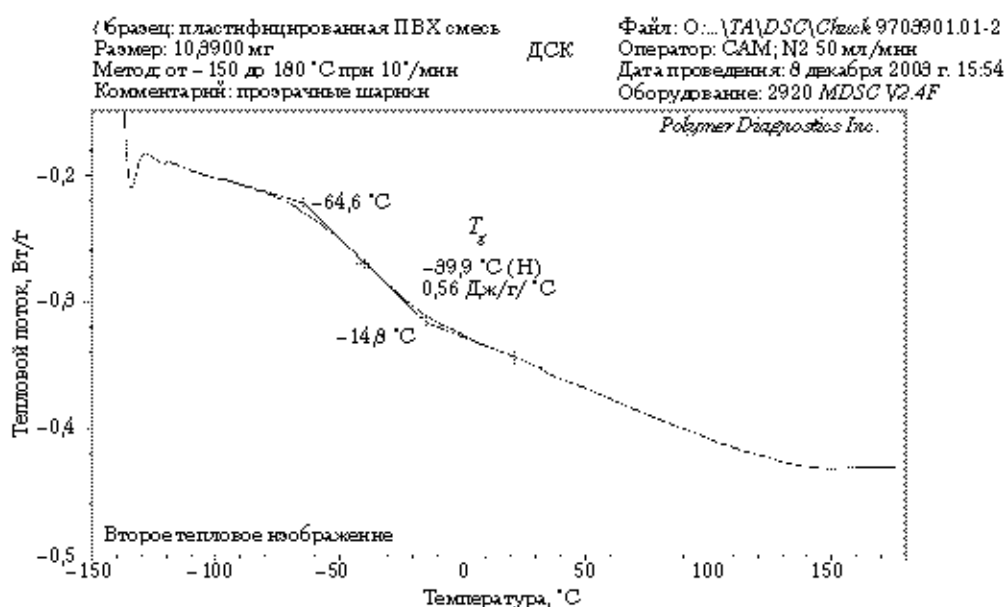


Рис. 12.8. ДСК изображение пластифицированной ПВХ-смеси

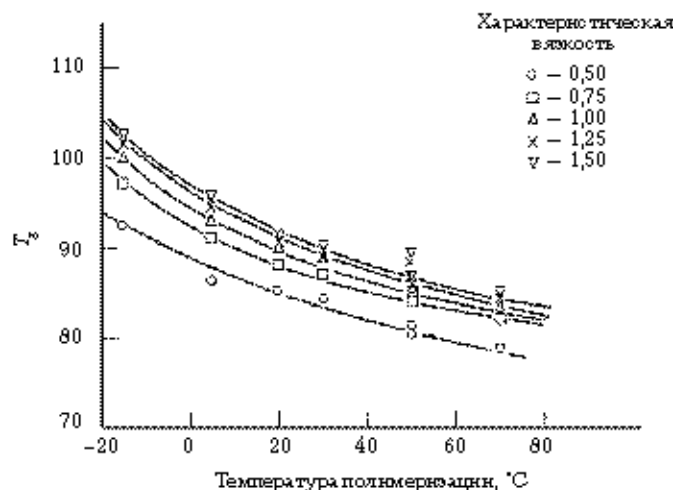


Рис. 12.9. T_g ПВХ как функция температуры полимеризации и характеристическая вязкость

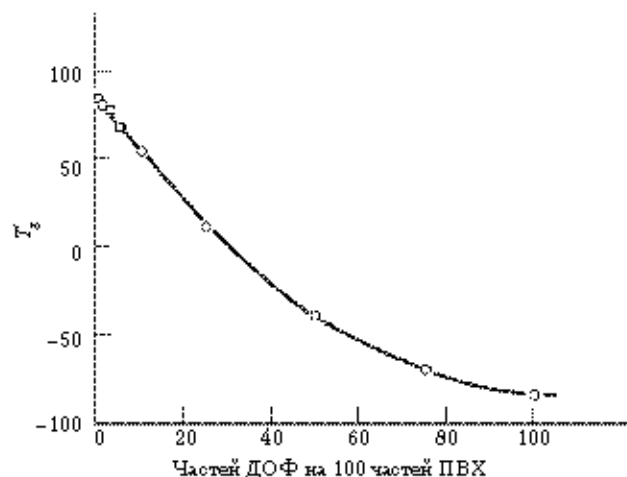


Рис. 12.10. T_g ПВХ как функция содержания ДОФ в частях на 100 частей полимера

основана на измерении выделения HCl со временем нагрева исследуемых образцов. Рудин и др. [28] исследовали эффективность метода ДСК для определения уровня плавления жестких ПВХ составов. Они обнаружили, что этот метод имеет ограничения, поскольку присутствие наполнителей воздействует на скорость, при которой в ПВХ могут возникать микрокристаллические области, и поэтому энергии, связанные теплотой плавления, часто переоцениваются. Это приводит к неправильной интерпретации уровня плавления ПВХ-компаунда.

Рентгеновские методы, такие как рентгеновская флуоресценция (РФ) и энергодисперсионный (ЭД), можно применять для изучения неорганических составляющих виниловых смесей. Метод РФ может быть использован для определения коли-

выдает за собой гражданско-правовую (ПХ РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

в-любом из этих случаев ответственность за нарушение авторских прав

чества олова или других металлов в стабилизаторах, поскольку метод может быть количественным и является чувствительным к малым количествам неорганических компонентов. Для идентификации наполнителей и пигментов в ПВХ-смеси технологи часто используют метод ЭД, который может применяться к большим образцам в самостоятельном измерительном приборе или как части системы СЭМ/ЭД и также может обеспечить количественные данные. Это особенно правильно для самостоятельных систем ЭД, в которых тщательно подготовленные стандарты используются для калибровки отклика системы обнаружения рентгеновского излучения. Таким образом, даже в промышленной контрольной лаборатории можно подвергать испытанию образцы для установления концентраций ключевых неорганических материалов, таких как CaCO_3 и TiO_2 . На рис. 12.11 представлена кривая ЭД-отклика жесткого ПВХ-компаунда, на которой главные пики показывают присутствие кальция и титана, а также хлора и ПВХ. По соотношению пиков кальция и хлора и при сравнении со стандартами, подготовленными для калибровки, можно быстро и точно определить количества кальция (вероятно, в виде CaCO_3) и титана (вероятно, в виде TiO_2). В этом конкретном спектре уровень TiO_2 низок по сравнению с CaCO_3 , что согласуется с рецептурой, относящейся к классификации материалов, разработанных в внутренних применениях. Если бы состав был разработан для наружного применения, например в качестве облицовки, то имелся бы значительно больший пик для титана.

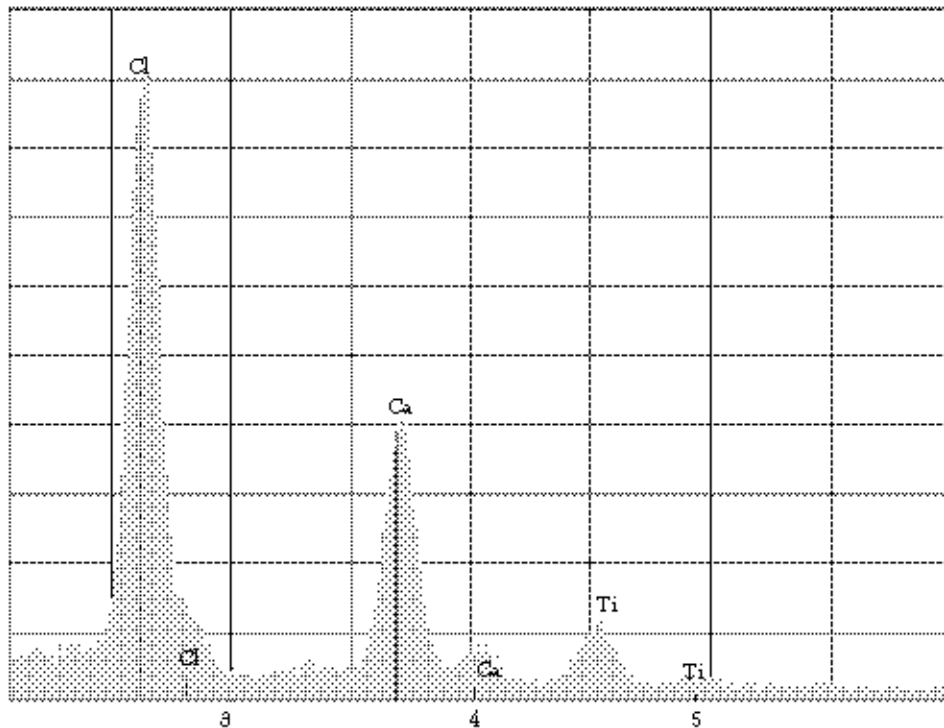


Рис. 12.11. Рентгеновский спектр рассеяния энергии для жесткого ПВХ-компаунда

Такие же данные могут быть получены с использованием других методов, таких как спектрометрия индуктивно связанной плазмой — спектрометрия атомным излучением (*inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, IPS-AES*, ИПС). Для ИПС требуется, чтобы до введения в измерительный прибор образцы были растворены в сильных кислотах. Преимущество данного метода в том, что концентрации неорганических компонентов могут быть определены абсолютно точно, а недостаток — при использовании этой методики как метода контроля качества, применение опасных кислот требует проведения теста подготовленным специалистом, и поэтому он менее применим в качестве методики технического контроля.

Газовая хроматография (ГХ) является методом, наиболее часто используемым для определения присутствия и количества низкомолекулярных частиц в смоле или виниловой смеси. Уровни чувствительности могут измеряться в миллионных долях (ppm) и миллиардных долях (ppb). Этот метод является промышленным стандартом для определения количества остаточного винилхлоридного мономера в смолах ПВХ, но также его можно использовать для подтверждения, что конечные составы и изделия отвечают требованиям Управления по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов. В некоторых случаях компоненты, которые приносят вкус, запах или являются летучими, могут быть идентифицированы в зависимости от их молекулярной массы и специфических характеристик используемых смесей. Смесей пластификаторов, таким образом, могут быть выделены, но в некоторых случаях могут потребоваться методы жидкостной хроматографии. На рис. 12.12 показана способность ГХ разделять обычно используемые пластификаторы в рецептурах эластичных ПВХ. При использовании калиброванных стандартов эти анализы можно провести с высокой точностью при определении существующих количеств.

Комбинируя ГХ с масс-спектрометрией, исследователи [29] показали, что материалы, произведенные при условиях обработки ПВХ-смесей, могут быть идентифицированы и получены их количественные характеристики. Эти данные часто требуются при определении средств составления смесей для определения количеств летучих органических компонентов (ЛОК), что может быть реализовано в течение обработки. Как показано исследованиями, эти данные могут быть получены достаточно точно в лабораторных условиях путем моделирования процесса обработки в лабораторном миксере, а затем доставляя производимые ЛОК в совмещенную систему ГХ–ИС для анализа. Эти данные могут быть преобразованы в факторы эмиссии (количество ЛОК, произведенных на количество произведенного продукта) для предоставления контролирующим организациям.

Реология расплавов стабилизированных виниловых полимеров (соответствующий тепловой стабилизатор добавлен для защиты ПВХ в ходе исследования) была исследована в работе [30]. Коллинз и Дэниэлс [31] продемонстрировали возможность разделить воздействия длины цепи и ее микроструктуры на свойства текучести ПВХ. Приготавливая ряд смол при различных температурах и изменяющихся концентрациях агента переноса цепи, они имели возможность получать зависимость вязкости от скорости сдвига, показанные на рис. 12.13. Реология полностью смешанного ПВХ демонстрирует разное поведение из-за присутствия добавок, которые могут иметь серьезное влияние на текучесть конечного состава. Крзевски и

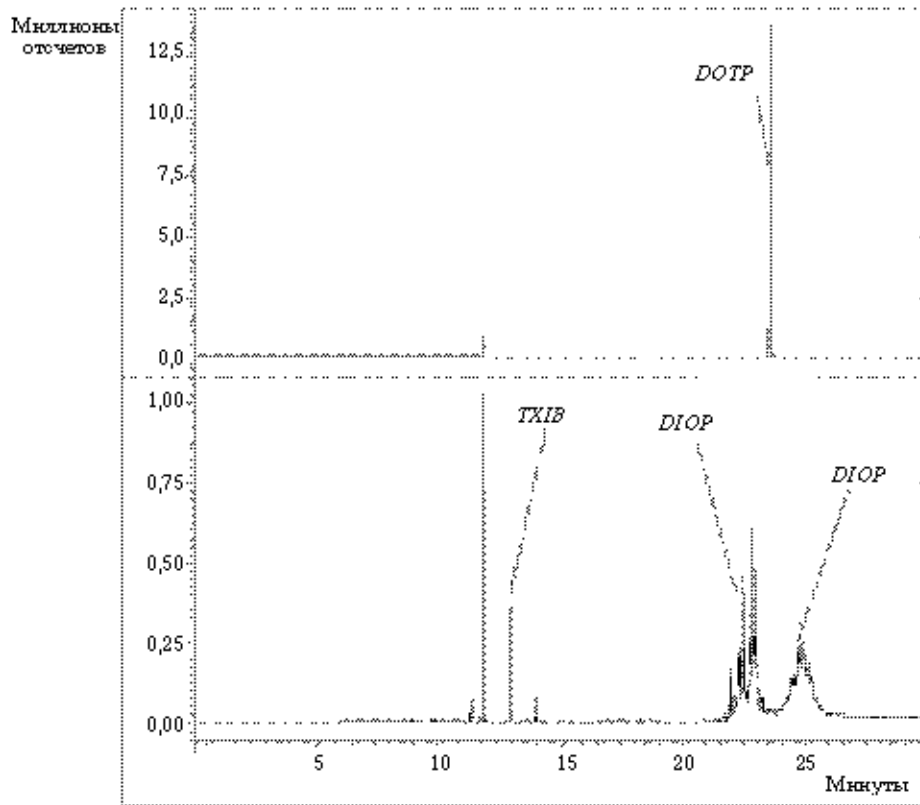


Рис. 12.12. Газовая хроматография типичных пластификаторов, применяемых в эластичных ПВХ

Коллинз продемонстрировали, что свойства расплава смесей ПВХ можно исследовать с использованием теста плавления, а результирующая реология соответствовала морфологическим изменениям в структуре частиц изначальной смолы [32]. Также известно, что прохождение сдвига отражается на реологических свойствах ПВХ. Лимпер с соавторами [33] разработали оперативный метод исследования сдвиговых процессов в экструзионных ПВХ-смесьях с помощью реометра, который отбирает образцы из потока расплава между наконечником шнека и входом в экструзионную головку. Этот метод позволяет исследователям контролировать, что произошло с расплавом после прохождения через экструдер, и какие факторы оказывают влияние на состав и механические свойства расплава. В гл. 15 рассмотрено важное влияние реологических эффектов на поведение расплава при экструзии и литье ПВХ. Были опубликованы результаты реологических исследований пластизольных компаундов. Поскольку распределение по размерам частиц пластизольных ПВХ играет главную роль в определении свойств текучести этих дисперсий, исследователи были заинтересованы в определении основных факторов, которые имеют вклад в текучесть этих материалов при различных условиях сдвига. Например, рецептура

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать материалы книги без письменного разрешения издательства «Профессия»

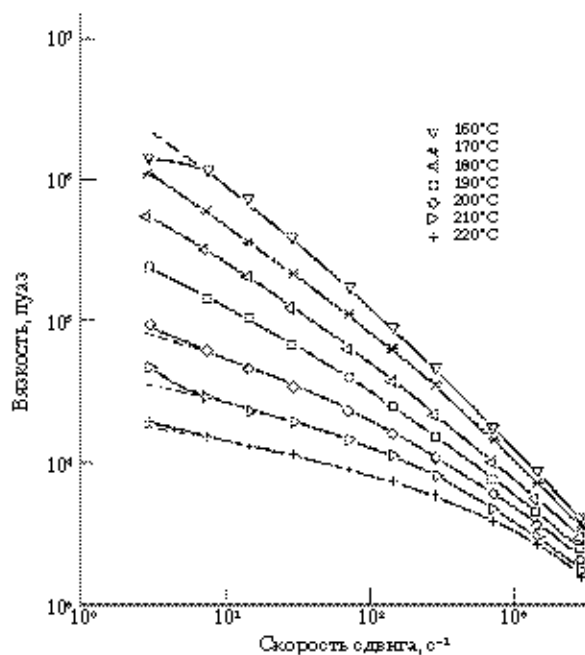


Рис. 12.13. Зависимость вязкости от скорости сдвига

пластизола, предназначенная для изготовления перчаток окунаем, демонстрирует совершенно иные скорости сдвига, чем компаунды для линий быстрого покрытия. Хотя реологию материала можно изменять с помощью пластификаторов и других жидкофазных ингредиентов, все равно смола продолжает играть основную роль. Накаджима и др. [34] опубликовали ряд исследований, в которых влияние размера частиц на вязкоупругие свойства пластизолей ПВХ отделялись от влияния на них скоростей сдвига. Эти исследования завершались выделением узких диапазонов в размерах частиц в коммерческих смолах, сохраняющих постоянные химические свойства поверхности и тип пластификатора. Поскольку эти смолы производились с применением диспергирующих агентов, последние также могли влиять на текучесть состава. В этих исследованиях была сделана попытка разделить эти переменные и показать сильное действие, которое может произвести распределение по размерам. Влияние времени и температуры на реологические свойства ПВХ-пластизолей было изучено Хоффманом и Гарсиа, которые предприняли глубокое исследование процесса сольватации ПВХ в различных пластификаторах, в то время как время и температура изменялись запрограммировано [35].

Физические и механические свойства ПВХ-смесей часто измеряются стандартизированными методами *ASTM* и *ISO*, которые могут дать одноточечные измерения, например, ударные испытания по Изоду, или более полную энергетику, например, инструментально измеренное поведение при ударе. На рис. 12.14 приведены диаграмма абсорбции энергии жестким ПВХ-компаундом и микрофотография результирующего разрушения. Эта иллюстрация представляет главные энергетические



Рис. 12.14. Инструментально измеренная кривая воздействия для жесткой ПВХ-смеси

области, соответствующие поведению жесткой смеси начиная с инициирования и до полного разрушения.

Другие методы исследования свойств ПВХ-смесей включают такие методы, как определение прочности на разрыв (*ASTM D-6380*) [36], твердости (*ASTM D-2240*) [37], ударной вязкости по Изоду (*ASTM D-256*) [38], температуры тепловой деформации (*ASTM D-648*) [39], низкотемпературной хрупкости (*ASTM D-746*) [40], а также различными высотными динамическими испытаниями (*ASTM D-4226*) [41]. Для конкретных применений разработчикам продукции могут потребоваться измерения проводимости, данные электростатического рассеяния, химического сопротивления, глянца, прозрачности, данные по экстракции и т. д.

Для окрашенных смесей могут также потребоваться измерения цвета в соответствии со стандартами или измерения лабораторных значений, где «L» — шкала светлости/темноты, «a» — шкала красного/зеленого и «b» — шкала желтого/голубого. Обычно цветовое согласование проводится путем выбора красителей из списка, рекомендованного для ПВХ (более подробно данный вопрос рассмотрен в гл. 14).

Часто для получения одобрения контролирующих организаций требуется тестирование конечных продуктов такими методами, как испытание труб на разрыв внутренним давлением (*ASTM D 1784-02*) [42]. В табл. 12.6 приведен пример требований для жестких материалов на основе ПВХ, используемых в строительной продукции. Они сгруппированы в соответствии с *ASTM D 4216-00* (Ежегодный справочник стандартов *ASTM*) [43].

Одной из важных характеристик ПВХ является его природное огнеупорное поведение. После добавления в смесь различных ингредиентов это поведение может до некоторой степени измениться. Поэтому способность ПВХ-компаундов проходить определенные испытания, установленные *Underwriters Laboratory (UL)*, часто используется как инструмент классификации, так что отбираются лучшие рецептуры по огнеупорным качествам при эксплуатации, а также по физическим и химическим параметрам. Стандарт *ASTM* и испытания *UL*, такие как скорости горизонтального

Таблица 12.6. Требования к жестким ПВХ и их смесям

Материал	Ограничения для ячеек					
	0	1	3	4	5	6
	Не определено	ПВХ	Сополимер ПВХ	Смесь ПВХ		
Свойство						
Воздействие на образец с надрезом, Дж/м	Не определено	> 34,7	> 107	> 267		
Воздействие падающей стрелы, Дж/м <i>ASTM D4226 (A)</i>	Не определено	> 4450	> 8900	> 13 350		
Воздействие падающей стрелы, Дж/м <i>ASTM D4226 (B)</i>	Не определено	> 4450	> 8900	> 13350		
Прочность на разрыв, МПа	Не определено	> 34	> 41,4	> 44,9	> 48,3	
Модуль эластичности, МПа	Не определено	> 2000	> 377 000	> 406 000		
Температура допустимой деформации при 264 фунтах на кв. дюйм, °С	Не определено	> 60	> 70	> 75	> 80	> 85
Класс ячеек 2, зарезервированный для ХПВХ						

и вертикального горения и классификация *UL-94* являются общепринятыми лабораторными испытаниями, проводимыми в целях исследования поведения ПВХ. Влияние пластификаторов, модификаторов ударопрочности и других добавок на эксплуатацию при воздействии пламени часто невозможно предсказать, однако с помощью подавителей дымообразования и ингибиторов горения такие ПВХ-смеси, отлично выдерживают все испытания. Использование специальной измерительной аппаратуры, такой как конический калориметр, предоставляет разработчику путь к пониманию влияния добавок и условий переработки на огнеупорные и дымообразующие эксплуатационные характеристики. Более подробно термоустойчивость ПВХ рассмотрено в гл. 13.

12.5. Типичные лабораторные требования к определению характеристик

Химики-аналитики часто сталкиваются с проблемой: почему конкретная смола ПВХ или компаунд ведут себя определенным образом. При определении характеристик смол одним из примеров является определение количеств применяемых добавок, диспергирующих и снимающих статическое напряжение. Это может быть важной информацией в случае, если, например, пленка изготовленная из ПВХ-смеси оказывается неожиданно мутной. Стандартный подход к проблемам такого рода

является экстрагирование смолы метанолом с последующим анализом жидкости на ожидаемые материалы. Эта процедура обычно проводится с помощью экстракционного аппарата Сокслета с последующим выпариванием метанола, так что остаток можно анализировать в инфракрасном спектре и даже с помощью ЯМР-анализа. Часто в материалах, растворимых в метаноле, аналитики обнаруживают низкомолекулярный ПВХ, который необходимо удалить для исключения интерференции.

Проблема становится более значительной, если материал представляет собой ПВХ-смесь, и аналитику приходится количественно определять уровень ингредиентов. Результаты стандартного (качественного) анализа с помощью инфракрасной спектроскопии сложно перевести в количественные данные, поскольку существуют интерференции и перекрывания полос абсорбции от различных возможных ингредиентов смеси. Поэтому, если желателен количественный анализ ПВХ-смеси по компонентам, такое задание, в первую очередь, требует разделения ингредиентов (насколько это возможно). Типичным способом разделения будет растворение смеси в растворителе, пригодном для ПВХ, таком как тетрагидрофуран. Нерастворимые остатки в основном состоят из наполнителей, таких как CaCO_3 , и пигментов, как TiO_2 . Могут также присутствовать другие неорганические соединения, такие как подавители дымообразования, в зависимости от того, какой вид смеси анализируется. Если смесь содержит модификатор ударопрочности со сшитым каучуком, она будет также нерастворима. Растворимая часть содержит смолу добавки, облегчающие обработку (если необходимо), пластификаторы (если это эластичная смесь), смазки, стабилизаторы и некоторые количества модификатора ударопрочности. С помощью избирательного осаждения аналитик может выделить различные ингредиенты и затем подвергнуть их анализу соответствующим методом (который может включать ИК, ЯМР, хроматографические, рентгеновские и другие методы) для определения суммарного содержания. При гравиметрическом отслеживании количества каждого материала аналитик может точно определить материальный баланс и абсолютные количества каждого присутствующего ингредиента. Из данных эксклюзионной хроматографии также можно определить молекулярную массу смолы. Обычно квалифицированным аналитиком получался материальный баланс в 98% и выше. Наиболее трудно определяемыми материалами были смазки. Эти воскообразные материалы, часто имеющие полярные головы и неполярные хвосты (ПАВ), могут быть с трудом отделены от других органических компонентов благодаря их молекулярной массе и растворимости, а если так, то они измеряются с наименьшей степенью достоверности в этой схеме. Несмотря на проблемы, возникающие из-за сложности смесей, аналитики довольно успешно получали данные на уровне составов, что предоставляло составителю смесей отличную информацию для понимания эксплуатационных свойств изучаемых смесей.

12.6. Другие свойства

Существует ряд свойств ПВХ, исследование которых не стандартизовано, так что ученым в лабораторных условиях и технологам на предприятиях приходится делать это самостоятельно. Некоторые из таких свойств приведены в табл. 12.7.

Таблица 12.7. Свойства ПВХ

Свойство ПВХ-смеси	Значения			Ссылки
<i>Кристаллографические данные</i>				
Орторомбическая, 2 мономерных звена полимера на ячейку, синдиотактический ПВХ:	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
• промышленный ПВХ	1,06 нм	0,54 нм	0,51 нм	44
• монокристалл	1,024 нм	0,524 нм	0,508 нм	17
Кристалличность:				
• промышленный – полимеризованный	19%			45
• промышленный – из расплава	4,9%			
Средний размер кристалла				
• направление цепи	0,7 нм (3 мономерных звеньев)			46
• перпендикулярно цепи	4,1 нм, 4,1 нм			
Расстояние между кристаллитами	10 нм (0,01 мкм)			46
Температура плавления	100–260 °С (очень широко)			47
Гелеобразование (расплавление):				
Непластифицированный ПВХ – начало	160–170 °С			47
Плотность (несмешанный):				
• общая	1,39 г/см ³			48
• кристаллиты	1,58 г/см ³			17
Показатель преломления	14,54			49
Молекулярная масса при зацеплении	5410			50
Температура стеклования:				
• непластифицированного ПВХ	82 °С			
Коэффициент Пуассона, непластифицированный	0,41			
Параметр растворения	9,9 (кал/см ³) ^{1/2} , 20,2 МПа ^{1/2}			51
Коэффициент линейного теплового расширения:				
• непластифицированный	7·10 ⁻⁵ /°С			26
Удельное тепло, непластифицированный ПВХ	28 °С	0,92 J/g·°С		52
	50 °С	1,05 J/g·°С		
	80 °С	1,45 J/g·°С		
	120 °С	1,63 J/g·°С		
с 50 частями ДОФ	28 °С	1,54 J/g·°С		
	50 °С	1,67 J/g·°С		
	80 °С	1,75 J/g·°С		
	120 °С	1,88 J/g·°С		
Теплопроводность, непластифицированный ПВХ	17,5·10 ⁻⁴ Дж/см·с·°С			53
Диэлектрическая проницаемость, 25 °С, 1 кГц	8,89			26

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

Информация является конфиденциальной и может быть использована в какой-либо форме без письменного разрешения владельца информации при условии сохранения конфиденциальности информации

Таблица 12.7 (окончание)

Свойство ПВХ-смеси	Значения	Ссылки
Прочность на пробой, непластифицированный ПВХ	20 кВ/мм	
Теплота горения, непластифицированный ПВХ	-19000 кДж/кг	26
Теплота возгорания, непластифицированный ПВХ		
• воспламенения	391 °С	54
• самовоспламенения	454 °С	
Теплота полимеризации	от -96 до -109 кДж/моль	26

12.7. Заключение

Большинство стандартных методов для определения свойств полимеров вполне применимы к материалам на основе ПВХ. Благодаря присутствию добавок в большинстве ПВХ-смесей использование стандартных спектроскопических методов требует от химика понимания природы применяемых смесевых ингредиентов, или же анализ следует предварить тщательным разделением добавок. Микроскопия, особенно СЭМ отдельных частей поверхности, открывает способ формирования смолы на стадии полимеризации, и может предсказать, как она поведет себя на последующих стадиях смешения. На молекулярном уровне ПВХ представляет собой конкретную проблему из-за высокого уровня взаимодействия, сохраняющегося между полимерными цепями. Свойства течения расплава и раствора ПВХ подвергаются влиянию полярной природы молекулы ПВХ, поэтому следует тщательно убедиться в том, что используемые методы определения свойств позволяют изучать отдельные молекулы.

Литература

- Doty, P. and Wagner, H. J. *Phys. Colloid Chem.* (1947) 55, p. 32.
- Gauatron, R. and Whipper, C. J. *Chim. Phys.* (1961) 58, p. 754.
- Kratochvil, P., Celler, J. *Czech. Chem. Commun.* (1967) 29, p. 2767.
- Reding, F. P., Walter, E. R. and Welch, F. J., *J. Polymer Sci.* (1962) 56, p. 225.
- Nakajima, A., Hamada, H. and Hyashi, S., *Makromol. Chem.* (1961) 95, p. 40.
- Stokes, J., Schneider, B., Kolinsky, M., Ryska, M. and Liro, D., *J. Polymer Sci.* (1967) A-1 (5), p. 2013.
- Pohl, H. U. and Hummel, D. O., *Makromol. Chem.* (1968) 113, p. 203.
- Germer, V. H., Hellwege, K. H. and Johnson, U., *Makromol. Chem.* (1963) 60, p. 106.
- Pezzin, G., *Pure Appl. Chem.* (1971) 26, p. 241.
- Perkins, G. A., et al., *J. Vinyl Technology* (1993) 15 (2), p. 105.
- Maron, S. H. and Lee, M. S. J. *Macromol. Sci-Phys.* (1973) B7 (1), pp. 29, 47, 61.
- Collins, E. A., Witenhafer, D. E. and Daniels, C. A., *Polymer Handbook*, 3rd ed., Brandrup, J. and Immergut, E. H., (Eds.), (1986) Wiley, New York.
- Wilkes, C. E., *Macromolecules* (1972) 4, p. 443.
- Starnes, Jr., W. H. and Girios, S., *Polymer Yearbook* (1995) 12, p. 105.
- Starnes, Jr., W. H., *Polymer Bulletin* (1981) 4, p. 555.
- Starnes, Jr., W. H., *Pure and Applied Chem.* (1985) 57 (7), p. 1001.

17. Wilkes, C. E., Folt, V. L. and Krimm, S., *Macromolecules* (1973) 6 (2), p. 235.
18. Brezinski, D. R. (Ed.), *An Infrared Spectroscopy Atlas for the Coatings Industry*, 4th ed., Vol. 1, Chapter V (1991), Federation of Societies for Coatings Technology, Blue Bell, Pennsylvania, p. 48.
19. Davidson, J. A. and Witenhafer, D. E., *J. Polymer Sci., Poly. Phys. Ed.* (1980) 18, p. 51.
20. ASTM D-1755-01, *ASTM Standards, Plastics* (2002) 8.01, p. 422, ASTM, New Coshocton, PA.
21. Daniels, C. A. and Longeway, G. D., *Polym. Sci. Eng.* (1979) 19 (3), p. 181.
22. Berens, A. R., *Polymer Preprints* (1974) 15, p. 203.
23. Personal Communication, Rodriguez, Dr. E., PolyOne Company, Avon Lake, OH.
24. Fisher, D., Eichhorn, K. J., *Analysis* (1998) 25: M 56.
25. Saeiki, K., Funatsu, K. and Tanabe, K., *Andy Sciences: Int'l J. of Japan Soc. Analy. Chem.* (2003) 19 (2), p. 309.
26. Collins, E. A., Daniels, C. A., Witenhafer, D. E., *Physical Constants of Poly(vinyl chloride)* in Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., (Eds.), *Polymer Handbook*, 4th ed. (1999) John Wiley & Sons, New York.
27. Rogestadt, M. and Hjertberg, T., *Macromolecules* (1992) 25, p. 6332.
28. Choi, P., Lynch, M., Rudin, A. and The, J. W., *J. Vinyl Technology* (1992) 14 (3), p. 156.
29. Ernez, D. A. and Griffin, J. P., *SPE ANTEC Reprints* (1982) 28, p. 510.
30. Krzewski, R. J. and Collins, E. A., *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1981) B20 (4), p. 465.
31. Collins, E. A. and Daniels, C. A., *Polym. Sci. Eng.* (1974) 14 (5), p. 356.
32. Krzewski, R. F. and Collins, E. A., *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1981) B20 (4), p. 442.
33. Limper, A., Fattman, G. and Seibel, S., *Macromol. Materials and Eng.* (2002) 287 (11), p. 279.
34. Nakajima, N. and Daniels, C. A., *J. Appl. Polym. Sci.* (1980) 25 (9), p. 2019.
35. Hoffman, D. J. and Garcia, L. G., *J. Macromol. Sci.-Phys.* (1981) B20 (3), p. 335.
36. ASTM D 639-02, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01 (2002), p. 46, ASTM, New Coshocton, PA.
37. ASTM D-2240-02, *ASTM Standards, Rubber*, 9.01 (2002), p. 423, ASTM, New Coshocton, PA 38. ASTM D-256-02, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01, (2002), p. 1, ASTM, New Coshocton, PA.
39. ASTM D-648-01, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01, (2002), p. 60, ASTM, New Coshocton, PA.
40. ASTM D-746-98, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01 (2002), p. 110, ASTM, New Coshocton, PA.
41. ASTM D-4226-00, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01 (2002), p. 593, ASTM, New Coshocton, PA.
42. ASTM D-1784-02, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01 (2002), p. 432, ASTM, New Coshocton, PA.
43. ASTM D 4216-00, *ASTM Standards, Plastics*, 8.01 (2002), p. 679, ASTM, New Coshocton, PA.
44. Natta, G., Corrandini, P., *J. Polym. Sci.* (1956) 20, p. 251.
45. Maron, S. H. and Filisko, F. E., *J. Macromol. Sci., Part B – Phys.* (1972) B6 (2), p. 413.
46. Summers, J. W., *J. Vinyl Technol.* (1981) 3 (2), p. 107.
47. Summers, J. W. and Rabinovitch, E. B., *J. Vinyl Technol.* (1991) 13 (1), p. 54.
48. Nakajima, A., Hamada, H. and Hayashi, S., *Makromol. Chem.* (1966) 95, p. 40.
49. Ognorkiewicz, R. M., *Engineering Properties of Thermoplastics*, (1970) John Wiley & Sons, New York, p. 251.
50. Wu, S., *Polym. Eng. Sci.* (1992) 32 (12), p. 823.
51. Grulke, E. A., *Solubility Parameter Values*, in Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., (Eds.) *Polymer Handbook*, 4th ed., (1999) John Wiley & Sons, New York.
52. Hoffman, R. and Knappe, K., *Kolloid Z. Polymere* (1970) 240, p. 784.
53. Sheldon, R. P. and Lane, K., *Polymer* (1965) 6, p. 77.
54. *Design Engineering & Selection Guide* (1996) The Geon Company

Издается в соответствии с лицензией № 010/2014 от 12.01.2014 г. на осуществление деятельности в сфере предоставления доступа к электронным информационным ресурсам.

Издается в соответствии с лицензией № 010/2014 от 12.01.2014 г. на осуществление деятельности в сфере предоставления доступа к электронным информационным ресурсам.

13. ГОРЮЧЕСТЬ И ТЕРМОУСТОЙЧИВОСТЬ

Марсело М. Хиршлер

13.1. Введение

Все органические полимеры горючи. Если к любому органическому полимеру подвести достаточное количество тепла, он будет термически разлагаться, а продукты его термического разложения будут гореть. Однако поливинилхлорид принадлежит к группе полимеров, которые проявляют превосходные огнеупорные эксплуатационные свойства. В этой главе рассмотрены вопросы, связанные с эксплуатацией изделий из ПВХ в условиях горения.

13.2. Тепловое разрушение и термическое разложение

Полимерные материалы имеют неблагоприятную реакцию на воздействие избыточного тепла, что выражается как в физических, так и химических изменениях. В этой главе тепловое разрушение рассматривается как результат исключительно физических изменений (механических и электрических свойств), в то время как термическое разложение также включает в себя химические изменения [1]. Однако в условиях сгорания только термическое разложение имеет отношение к рассматриваемому вопросу, поскольку химическое разложение твердого материала производит горючие газы, которые могут гореть над поверхностью твердого материала. Поэтому тепловое разрушение далее рассматриваться не будет.

Для возникновения горения газы, выделяемые при термическом разложении, должны сгорать и затем возвращать достаточное количество тепла материалу для продолжения производства горючих газов или летучих веществ. Поэтому если материал продолжает гореть, мы имеем саморазвивающийся процесс до тех пор, пока тепло, передаваемое обратно к полимеру, вызывает дальнейшее термическое разложение (дальнейшее производство воспламеняемых летучих веществ). На следующей стадии эти продукты разложения экзотермически реагируют с кислородосодержащими частицами в атмосфере (обычно со свободными радикалами OH^{\cdot} или $\text{O}_2\text{H}^{\cdot}$), окружающей конденсированную фазу полимера, для производства тепла. На последней стадии для завершения цикла часть тепла, произведенного горящими материалами, передается назад к полимеру и вызывает еще большее термическое

разложение [2–5]. Горящие газообразные продукты обычно генерируют пламя (преимущественно с выделением света и сажи).

Полимер + Тепло → Продукты термического разложения.

Продукты разложения + Кислородосодержащие радикалы →
→ Продукты горения + Тепло.

Формирование летучих веществ из полимера — это сложный процесс, поскольку материал в конденсированной фазе практически нелетучий, и необходим химический распад на более мелкие молекулы, которые могут испаряться. В большинстве случаев твердый полимер разрушается на более мелкие молекулярные фрагменты, состоящие из нескольких химических частиц. Более легкие фрагменты испаряются немедленно, в то время как более тяжелые молекулы некоторое время остаются конденсированными (в твердой или жидкой фазе). Частицы, остающиеся в конденсированной фазе, могут подвергаться дальнейшему термическому разложению на более легкие фрагменты, которые, в свою очередь, являются более легко испаряемыми. Немногие полимеры разлагаются полностью, так что фактически не остается никакого твердого остатка. Однако большинство полимеров оставляют после себя твердый остаток, который может быть органическим (уголь), неорганическим (на основе гетероатомов (неуглеродных атомов) из исходной полимерной смолы или смеси) или их комбинацией. Коксующиеся материалы, например, такие как дерево или ПВХ, оставляют в остатке много исходного углерода, часто в виде пористого карбонизированного осадка. Для того чтобы достигнуть поверхности при продолжении термического разложения глубоких слоев обугливающегося материала, любые производимые летучие вещества должны пройти через слой такого остатка, находящегося над нетронутым материалом. В течение этого процесса в летучих веществах могут происходить вторичные реакции. Карбонизированные (коксовые) слои почти всегда выгодны с точки зрения поведения при горении. С одной стороны, органические (карбонизированные) коксующиеся слои могут вспучиваться и замедлять дальнейшее разложение. С другой стороны, неорганические слои могут быть остеклованы и стать фактически непроницаемыми для летучих веществ, также защищая нижние слои от дальнейшего термического разложения. Однако следует отметить, что все чисто органические угли всегда могут быть «выжжены» путем окисления при более высоких температурах.

Важно обсудить, какую классификацию имеет ПВХ как полимер, поскольку это необходимо для понимания его термического разложения и огнеупорных свойств. ПВХ представляет собой:

1. Синтетический полимер (то есть не природнообразованный материал).
2. Пластик (то есть не эластомер и не волокно в соответствии с его физическими свойствами: модулем упругости и степени удлинения).
3. Термопласт (поскольку он обратимо деформируется при повышенных температурах в диапазоне от его температуры плавления до температуры химического разложения).
4. Полимер с углерод-углеродной цепью (поскольку он не содержит гетероатомов в самой цепи).
5. Виниловый полимер (он имеет виниловое повторяющееся звено: $-\text{[CH}_2-\text{CH}_2\text{]}-n$).

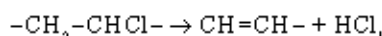
6. Хлорсодержащий полимер (поскольку он содержит хлор в своей химической структуре).

ПВХ имеет углерод-углеродные цепи с атомом хлора, замещающим один атом водорода, присоединенный к основной полимерной цепи. Его уникальность заключается в том, что он может использоваться в качестве как жесткого (непластифицированного), так и эластичного (пластифицированного) материала. Эластичность достигается включением пластификаторов или эластификаторов в полимерную смесь (так что эластичный ПВХ часто содержит менее 50% истинного ПВХ). Дополнительным хлорированием ПВХ создается другой член семейства виниловых материалов: хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ). ХПВХ демонстрирует разные физические и огнеупорные свойства по сравнению с ПВХ, и его следует отличать от поливинилиденхлорида (ПВДХ). В ХПВХ два атома хлора замещают атомы водорода, присоединенные к основной полимерной цепи, один на каждый (последовательный) атом углерода. В ПВДХ два атома хлора также замещают атомы водорода, но у одного атома углерода. В случае ПВХ, более вероятно чем в случае многих других полимеров, различие между «смолой» и «компаундом» (смесью) очень важно. Смола — это промышленно производимый полимер без добавок, но который еще может содержать остатки полимеризационного процесса. Компаунд — это материал, применяемый для промышленного составления продукта, который содержит одну или более «смол» и добавок. Огнеупорные эксплуатационные свойства смолы ПВХ (или фактически гомополимера ПВХ) часто превосходят подобные характеристики компаундов ПВХ, но смеси обладают специально приданными свойствами, необходимыми для правильного использования материала. Добавки, содержащиеся в ПВХ-компаунде, включают тот же тип материалов, что и другие полимеры, а именно: сополимеры, наполнители, ингибиторы горения, ингибиторы дымообразования, синергетики, пластификаторы, красители и добавки для облегчения переработки. Однако «эластичные» ПВХ-компаунды будут неизбежно содержать пластификатор или эластификатор в качестве одного или более ингредиентов. Во многих эластичных ПВХ-компаундах результатом придания эластичности является то, что огнеупорные эксплуатационные свойства ухудшаются.

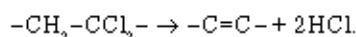
В ходе термического разложения многих материалов (большинство целлюлозных материалов, многие терморезистивные пластмассы, а также ПВХ и некоторые термопласты) остается карбонизированный (коксовый) остаток. Физическая структура такого остатка заметно влияет на продолжающийся процесс термического разложения. Характеристики (включая плотность, непрерывность, связность, сцепление, окисление-стойкость, свойства тепловой изоляции и проницаемость) часто определяют скорость разложения оставшегося полимера. Наиболее важная комбинация свойств коксового остатка — низкая плотность и высокая пористость. Такие угли обычно бывают хорошими термоизоляторами и значительно уменьшают тепловой поток от газообразной зоны горения обратно к конденсированной фазе за слоем карбонизированного остатка и, таким образом, замедляют термическое разложение. Это великодушная возможность уменьшения возгораемости полимера (что также может быть достигнуто включением добавок или активных ингибиторов горения). При увеличении толщины слоя карбонизированного остатка поток тепла к необугленному материалу уменьшается вместе со скоростью термического разложения. Во многих

полимерах термическое разложение ускоряется окислителями (такие как воздух или кислород), но представляется, что окислители имеют относительно небольшой эффект на термическое разложение ПВХ [7].

Существует несколько общих классов химических механизмов, важных для термического разложения полимеров: 1) случайное деление цепи, при котором цепь делится в случайных местах; 2) концевое разделение цепи, при котором отдельные мономерные звенья успешно удаляются с конца цепи; 3) расщепление цепи, при котором отщепляются атомы или группы, не являющиеся частью полимерной цепи (или основной цепи); 4) сшивание, при котором возникают связи между полимерными цепями [5]. Термическое разложение ПВХ в основном происходит путем расщепления цепи, при котором выделяются частицы хлористого водорода (HCl), за чем часто следует некоторое сшивание. Расщепление цепи вызывает потерю малых молекул, обычно летучих (в случае ПВХ выделяемой молекулой является HCl), по реакциям, которые «отщепляют» боковые заместители от основной цепи и образуют небольшие молекулы. Как показано на схеме, остаток содержит значительно больше углерода, чем в исходном полимере. Однако в то время как расщепление цепей ПВХ приводит к образованию гидрированного остатка:



расщепление цепей ПВДХ приводит к образованию почти графитового, чисто карбонизированного остатка:



Этот остаток имеет тенденцию к продолжению разложения путем расщепления цепей, но только при высоких температурах, на стадии выгорания углерода. Таким образом, расщепление цепей преимущественно вовлекает боковые цепи или группы, тогда как деление цепей в основном вовлекает атомы основной полимерной цепи. При термическом разложении ПВХ за расщеплением цепей часто следует сшивание, при котором образуются связи между двумя смежными полимерными цепями. Этот процесс также увеличивает образование остатка, поскольку он генерирует более плотную не очень летучую структуру.

В то время как формирование коксового остатка является химическим процессом, его значение в основном определяется физическими свойствами остаточной твердой фазы, которая при термическом разложении будет выделять меньшие количества горючих газов и создавать барьер между источником тепла и нетронутым полимерным материалом. По существу, поток тепла к нетронутому материалу уменьшается с утолщением слоя угля, а скорость разложения уменьшается в зависимости от свойств угля [8]. Если источником тепла является энергия сгорания летучих веществ, уменьшится не только составляющая теплового потока, падающего на материал, но также уменьшится весь падающий тепловой поток.

При термическом разложении ПВХ почти количественное выделение HCl происходит в диапазоне температур от 225 до 275 °С. Однако очень важно отметить, что температура, при которой HCl начинает выделяться в значительных количествах, серьезно зависит от набора используемых стабилизаторов, так что любой серийно производимый материал будет стабилизирован. Таким образом, серийно произво-

димые ПВХ-компаунды (как было определено ранее) начинали выделять HCl при температурах выше 245 °С и проходили стадию дегидрохлорирования, начинающуюся при 325 °С [9]. Нестабилизированные образцы ПВХ, используемые в некоторых академических исследованиях, выделяли хлористый водород при более низких температурах, но это не коммерческие материалы. Недавнее исследование пяти серийно производимых ПВХ-смесей продемонстрировало детали их длительной стабильности [10]. В диапазоне температур от 425 до 475 °С в процессе обугливания выделяется водород, затем следует циклизация выделяемых частиц. При более высоких температурах образование сшивок между цепями дает полностью карбонизированный остаток. Скорость дегидрохлорирования зависит от молекулярной массы, кристалличности, присутствия кислорода, газообразного хлористого водорода и стабилизаторов. Присутствие кислорода ускоряет процесс дегидрохлорирования, расщепляет основные цепи и снижает сшивание. При температурах выше 475 °С коксовый слой (получаемый при дегидрохлорировании и последующем дегидрировании) окисляется, не оставляя никакого остатка. С уменьшением молекулярной массы скорость дегидрохлорирования увеличивается. Стабилизаторы дегидрохлорирования включают цинковые, кадмиевые, свинцовые и бариевые омыливатели, а также оловоорганические производные. Стабильность модельных смесей указывает на то, что для разложения важны слабые связи.

ПВХ является одним из полимеров, процесс термического разложения которого был изучен наиболее подробно. Было значительное расхождение во мнениях, в частности в понятиях для объяснения выделения ароматических соединений на второй стадии разложения. Некоторые свидетельства [9] указывают на одновременное сшивание и межмолекулярное разложение полиеновых сегментов, вызванных дегидрохлорированием, через полиеновые свободные радикалы, хотя позднее было установлено, что механизм является ионным (см. [11]). Более ранним свидетельством является циклизация по Дильсу–Альдеру (которая может происходить только межмолекулярно, если двойная связь оканчивается «цис» ориентацией [12]). Свидетельством этому приводилось то, что дымообразование (неизбежное последствие выделения ароматических углеводородов) уменьшалось введением в полимер сшивающих добавок [13]. Таким образом, сейчас стало ясно, что любой ароматический углеводород образуется внутримолекулярно. Химический механизм инициирования процесса дегидрохлорирования также был исследован несколько лет назад [11, 14]. Позднее была опубликована серия работ, исследовавших кинетику расщепления цепей на основе ПВХ [15].

Работа, выполненная Старнсом с сотрудниками, стала ключом к объяснению этих механизмов и путей, по которым понижающее объединяющее сшивание может быть использовано для уменьшения выделения дыма из ПВХ [16–18].

Следует также упомянуть хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ), поскольку он часто используется при более высоких температурах, заменяя в таких условиях ПВХ. Это происходит в результате постполимеризационного хлорирования ПВХ, и хотя он разлагается при значительно более высокой температуре, чем для ПВХ, это происходит по тому же механизму расщепления цепей. Результирующее твердое вещество представляет собой полиацетилен, который выделяет значительно меньше дыма, чем ПВХ, а также значительно труднее горит [19].

13.3. Термическое разложение и термоустойчивость

Одной из главных причин изучения термического разложения полимеров является его влияние на сохранение полимерами эксплуатационных свойств при нагреве. Этот вопрос изучен достаточно широко. Ван Кревелен [20, 21] показал, что для многих полимеров кислородный индекс (или предельный кислородный индекс, ПКИ, более ранний параметр горючести, см. ниже) может линейно соотноситься с выходом коксового остатка, как получено для термогравиметрического анализа при специально определенных условиях. Ван Кревелен показал, как рассчитать выход коксового остатка в зависимости от структурных параметров — теоретически значения ПКИ стали предсказуемыми; на практике же, они могут быть предсказаны только для тех чистых полимеров, которые дают значительные выходы коксового остатка. Однако позднее были проведены сравнения минимальной температуры разложения (или более значимой температуры 1 %-ного термического разложения) и ПКИ, и был сделан вывод, что в основе низкой воспламеняемости лежат высокие минимальные температуры термического разложения, при этом не было найдено возможности простого сравнения между двумя ранее указанными параметрами для полимеров, имеющих низкую тепловую стабильность и низкую горючесть [3, 22]. С тех пор этот подход пользуется сомнительной репутацией [23]. Сейчас действует важное соглашение, что ПКИ в основном указывает на простоту тушения (см. ниже) и относится к очень малым подпитывающим теплотам, а не теплоте, вызванной большинством типов пламени. Однако работа, выполненная Лионом [24], указывает на предсказуемость данных по выделению тепла (см. ниже) из теплоаналитических данных, полученных на современном оборудовании. Механизмы действия ингибиторов горения и их потенциальную эффективность можно с высокой точностью предсказать на основе активности термического разложения [3, 4], но также необходимо понимать протекаемые химические реакции. Камино [25, 26] и Бурбиго [27] использовали технику термического разложения для понимания механизма ингибирования горения и для синтеза новых полимеров. Новейшим подходом является применение конуса потери массы, в котором используются тепловые потоки и размеры образцов, типичные для различных типов горения [28–30]. Однако чем дальше наука продвигалась в понимании как предсказать термоустойчивость по данным термического разложения, тем яснее становилось, что это остается самой важной целью, поскольку полимеры не могут гореть, если они не разлагаются.

13.4. Поведение при горении: общие положения

Когда горючие газы горят в газообразном окислителе, возникает пламя двух основных предельных типов. Пламенные реакции регулируются химической кинетикой либо процессами физического смешения, такими как диффузия или течение. Пламя предварительно смешанной смеси регулируется кинетически посредством горючего, окислителя и продукта, равномерно распределенных в газовой фазе; типичными примерами являются взрывы газа. Диффузионное пламя имеет значительные градиенты химических частиц и температур при диффундировании взаимодействующих веществ в зону пламени и продуктов и тепла из зоны пламени; горение

является диффузионно регулируемым. Однако на практике пламена являются промежуточными между двумя предельными типами. Горящий органический полимер представляет собой сложную горючую систему, производящую свое собственное горючее со скоростью, которая должна удовлетворять условию равновесия для поддержания процесса горения. Поскольку генерация горючего в конденсированной фазе тесно связана с потреблением газообразного горючего, скорости этих процессов должны находиться в равновесии для поддержания установившегося режима горения. Ускорение или замедление любого процесса приведет к неравновесию и, в конечном счете, к коллапсу или угасанию пламени. Чаще всего пламя от горящих полимеров значительно больше похоже на газовое диффузионное пламя, чем на пламя предварительно смешанной смеси. Однако для некоторых полимеров воздух может находиться в контакте с полимерной поверхностью, так что пламя частично напоминает пламя предварительно перемешанной смеси (в случае ПВХ, где эффект кислорода мал, пламя очень похоже на диффузионное). Во всех пламенах самыми важными частицами являются простые свободные радикалы, такие как H^{\cdot} , O^{\cdot} и OH^{\cdot} , и в меньшей степени HO_2^{\cdot} , HCO^{\cdot} и CH_3^{\cdot} [22]. Изначально образованные более крупные частицы быстро распадаются на более мелкие, такие как CH_3^{\cdot} . Поэтому последние радикалы имеют тенденцию к вовлечению в пламена всех углеводородов, благодаря чему все частицы, продолжающие цепи, являются в основном независимыми от начального горючего. Таким образом, химия большинства пламен является фактически высокотемпературной химией небольшого количества свободных радикалов. Поэтому на практике число соответствующих реакций ограничено едва ли не в пять или шесть раз числом частиц горючего, а не квадратом числа этих частиц, как можно было бы ожидать, если бы каждая молекула реагировала с каждой другой молекулой. Однако природа химических реакций в углеводородных пламенах зависит от соотношения горючее–окислитель. В конечных продуктах горения органических полимеров, особенно в насыщенных топливом пламенах, также могут присутствовать другие элементы, из которых наиболее важными являются азот, сера, хлор и бром, а также некоторые продукты получены из этих гетероэлементов, содержащихся в полимерах. Однако наибольшее количество азота в виде оксидов азота связывается реакцией молекулярного азота в атмосфере. Этот процесс называется связыванием азота. В противоположность хлор и бром из органических полимеров преобразуются в процессе горения практически исключительно в соответствующие галогеноводороды (хотя иногда бромсодержащие полимеры производят испаряемые бромсодержащие добавки, а не генерируют бромистый водород), а сера получается в виде оксидов, в основном диоксида серы, особенно при высоких температурах.

Природа топлива, подводимого к пламени при горении органического полимера, имеет четкое отношение к структуре исходного полимера. Она также зависит от степени реагирования полимера или продуктов его разложения с окислителем перед поступлением в зону пламени. Тем не менее химии пламен углеводородов и других органических составов в данном окислителе очень похожи, так как в значительной степени вовлекают те же радикалы продолжения цепи. Поскольку большие углеводородные радикалы фактически термически нестабильны, они разлагаются на меньшие радикалы (метильные радикалы), продолжение цепи обычно включает

те же простые частицы. Таким образом, любое углеводородное пламя может быть представлено как реакция, приводящая к пламени, включающему оксид углерода, водород и кислород. Таким же образом пламя над органическим полимером может быть представлено как химическая реакция, происходящая на твердой или жидкой поверхности, производя углеводородное пламя. Поэтому с химической точки зрения пламени над разными горящими органическими полимерами слабо отличаются друг от друга, хотя они сильно зависят от природы газообразного окислителя.

Протекание горения включает комбинацию свойств при горении, включая воспламеняемость, легкость тушения, горючесть производимых продуктов, количество тепла, выделяемого при горении, скорость выделения тепла, распространения пламени, матирование дымом и токсичность дыма. Для того чтобы включить в анализ пожароопасности конкретный сценарий, очень важно также разобраться с окружением. Предлагаем читателю обратиться к Приложению 1 к данной главе, в котором содержится несколько определений, имеющих отношение к данному вопросу, большинство из которых взято из *ASTM E 176* [1].

В следующих разделах будут рассмотрены:

- термостойчивость (тепло-, термо- и огнестойкость и др.);
- методы для определения термостойчивости;
- сравнение изделий из ПВХ с изделиями, выполненными из других материалов.

Соответствие изделия определенным показателям термостойчивости часто необходимо для соблюдения различных кодексов (обычно электротехнического, строительного, пожарного или механического) или правил. В этих случаях требования могут предъявляться и к материалам.

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний

13.5.1. Воспламеняемость

Если материал не воспламеняется, огонь не возникает. Поэтому низкая воспламеняемость является первой «линией защиты» при горении. Все органические полимеры воспламеняются, но чем выше температура возгорания материала, тем он более безопасен. Воспламеняемость описывается тремя показателями:

- минимальная температура воспламенения (в отсутствии или в присутствии пилотного источника воспламенения);
- время до воспламенения при определенном приложенном термическом воздействии (обычно тепловым потоком или пламенем определенного размера);
- минимальный (или предельный) тепловой поток, требуемый для воспламенения (поскольку температура и тепловой поток могут быть соотнесены с константой Стефана–Больцмана и излучением абсолютно черного тела).

Традиционным методом по определению температур воспламенения является испытание (например, в камере Сечкина, *ASTM D 1929* [31]), которое применялось в течение многих лет для определения температур самовоспламенения и обычно-го воспламенения (с приложением контрольного пламени). Для теста используют

небольшие кусочки материала (обычно шарики) в качестве образцов, размещае-
мых внутри вертикальной печной трубы, нагреваемой электричеством, в медлен-
ном воздушном потоке. Сейчас результаты этого испытания не используются для
определения пожароопасности материала, поскольку они не являются показатель-
ными по сравнению с реальным огнем. Однако эти результаты часто требуются
для определения технических характеристик материала и на них ссылаются в ряде
спецификаций, кроме того, они используются в строительных кодексах. Время для
воспламенения при определенном тепловом потоке является прекрасным способом
сравнения свойств материалов, но оно даст только численный результат. Преиму-
щество предельного теплового потока для достижения воспламенения в том, что
оно всегда может быть достигнуто; его получают экстраполяцией после измерений,
произведенных для различных тепловых потоков.

Помимо испытания Сечкина (*ASTM D 1929*), три других метода испытания явля-
ются общепринятыми испытаниями на воспламенение: излучательный конический
нагреватель с прерывистым газовым воспламенителем (*ISO 5657* [32], иногда назы-
вают испытанием «ныряющей утки», рис. 13.1), а также два испытания материалов,
покрывающих провода: *IEC 60695-2-2* (испытание «игольчатым» пламенем [33])
и *IEC 60695-2-10* (испытание нитью накала [34]), применяются к покрытым элек-
трическим проводам. В испытании нитью накала электрически нагреваемый провод
приводят в контакт с материалом и имитируются термические напряжения, возни-
кающие из разрывных нарушений или условий перегрузки во время использования
кабеля. Испытание «игольчатым» пламенем имитирует пламя, которое может быть
результатом разрывных нарушений или условий перегрузки. Испытание *IEC 60695-
2-2* можно также использовать для получения информации по распространению
пламени. Другие методы, которыми можно определить воспламеняемость: кониче-
ский калориметр (*ASTM E 1354*, рис. 13.2 [35], основная цель — выделение тепла и
дыма [36]); калориметр Университета штата Огайо (*ASTM E 906*, рис. 13.3, основная
цель — выделение тепла и дыма [37]), а также испытание на боковое воспламенение
и распространение пламени (рис. 13.4, *ASTM E 1321*, основная цель — распростране-
ние пламени [38]).

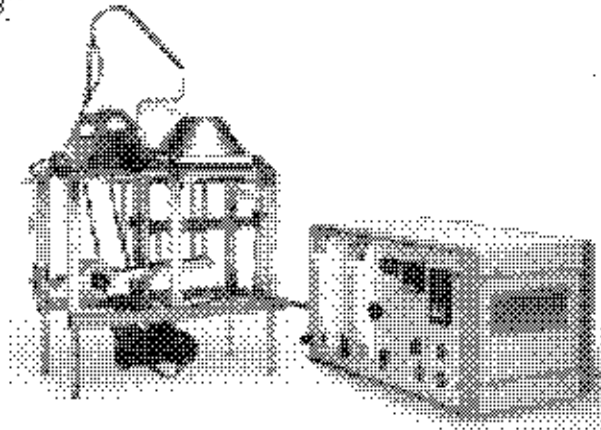


Рис. 13.1. Излучательный конический нагреватель с прерывным газовым воспламенителем (*ISO 5657*)

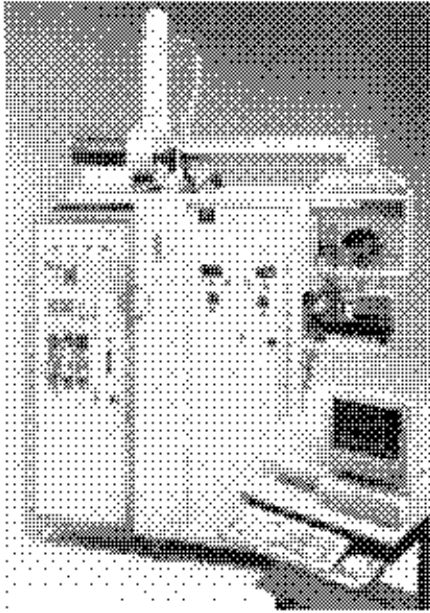


Рис. 13.2. Конический калориметр (ASTM E 1854)

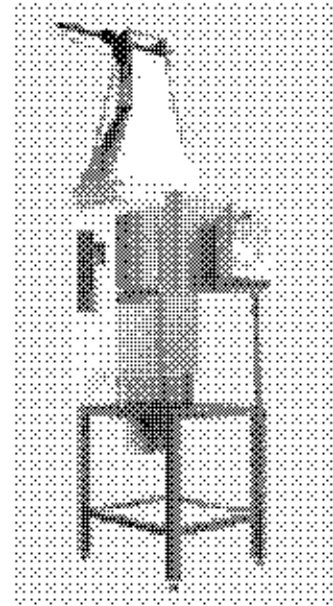


Рис. 13.3. Калориметр Университета штата Огайо (ASTM E 906)

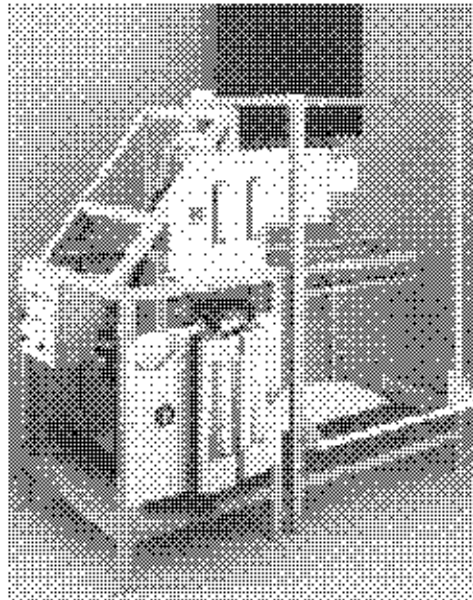


Рис. 13.4. Испытание на боковое воспламенение и распространение пламени (ASTM E 1821)

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

уникальное изображение для размещения в работе ЭБС № 201160088 по адресу www.e-library.ru. Нарушение авторских прав

Нарушение авторских прав может повлечь за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

В табл. 13.1 приведены значения температур самовоспламенения и обычного воспламенения (контрольным пламенем) ряда материалов, включая ПВХ, полученные испытанием по Сечкину [5, 39–41]. Поведение при горении улучшается, когда одна из этих температур воспламенения увеличивается.

Таблица 13.1. Значения температур самовоспламенения и обычного воспламенения (°С) для полимерных материалов, полученные испытательным методом ASTM D 1929

Материал	Обычное воспламенение, °С	Материал	Само-воспламенение, °С
Полиэфирсульфон	560	Меламин, стеклотекстолит	634
Поливинилиденхлорид	532	Поликарбонат	580
Фенольный стеклотекстолит	530	Фенольный стеклотекстолит	575
Полиэфиримид	520	Полипропиленовое волокно	570
Полиамид 6	490	Полиакрилонитрил	560
Полиамид 6.6	490	Полиэфирсульфон	560
Меламин, стеклотекстолит	487	Полифениленсульфид	540
Полиакрилонитрил	480	Полиэфиримид	535
Поликарбонат	467	Поливинилиденхлорид	532
Полиамид	421	Полиамид 6.6	530
Поливинилфторид	420	Политетрафторэтилен	530
Поливинилхлорид	391	Полистирол	492
Полиэфирный стеклотекстолит	372	Полистирольные шайбы	491
Стирол-акрилонитрил	366	Полистирольный пенопласт (набор шайб)	491
Бутадиенстирольный каучук (БСК)	360	Полиэфирный стеклотекстолит	485
Полистирол	352	Поливинилфторид	480
Полиэтилен	349	Ацетат целлюлозы	475
Полистирольный пенопласт (набор шайб)	346	АБС-пластик	466
Гомополимерный ацеталь	323	Полиметилметакрилат	456
Полиуретан, полиэфирный жесткий пенопласт	310	Поливинилхлорид	454

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.1 н. п.6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Электронное издание подготовлено на основе оригинала, размещенного в сети Интернет по адресу www.knizki.com. Издательство «Профессия»

Настоящее издание является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия» и охраняется законом. Любое воспроизведение или распространение без письменного разрешения издательства «Профессия» является нарушением законодательства Российской Федерации и влечет за собой гражданско-правовую, административную и/или уголовную ответственность.

Таблица 13.1 (окончание)

Материал	Обычное воспламенения, °С	Материал	Само- воспламенение, °С
Ацетат целлюлозы	305	Стирол-акрилонитрил	451
Полистирольные шайбы	296	Полиамид 6.6	450
Этилцеллюлоза	291	Бутадиенстирольный каучук (БСК)	450
Полиметилметакрилат	290	Полиамид	424
Дугласова пихта	260	Полуретан, полиэфирный жесткий пенопласт	416
Нитрат целлюлозы	141	Дуб красный	416
		Гомополимерный ацеталь	376
		Полиэтилен	349
		Этилцеллюлоза	296
		Нитрат целлюлозы	141

В табл. 13.2 приведены 35 материалов, использованных в серии экспериментов (серия I) [36]. В конце 1980-х и начале 1990-х гг. все материалы (34 пластика и древесина лжетуги тиссолистной) производились серийно. Среди них 12 представляют собой винилы (отмеченные буквой «В» в данной и нескольких следующих таблицах).

Таблица 13.2. Материалы, использованные в экспериментах Серии I (образцы были 6 мм толщиной, если не указано иное)

№	Сокращение	В или НВ	Описание и источник (включая торговую марку)
1	<i>PTEE</i>	НВ	Листовой политетрафторэтилен (образцы представляли собой два листа толщиной 3 мм каждый, <i>Du Pont</i>)
2	<i>VTE3</i>	В	Экспериментальный компаунд из сплава эластичного винилового термопластичного эластомера для оболочек проводов и кабелей, пример третьего – из нескольких семейств сплавов ВТЭ
3	<i>VTE2</i>	В	Экспериментальный компаунд из сплава эластичного винилового термопластичного эластомера для оболочек проводов и кабелей, пример второго – из нескольких семейств сплавов ВТЭ
4	<i>VTE4</i>	В	Экспериментальный компаунд из сплава полуэластичного винилового термопластичного эластомера для оболочек проводов и кабелей, пример семейства сплавов ВТЭ, содержащих ХПВХ
5	<i>PCARB</i>	НВ	Листовая обшивка из поликарбоната (<i>Lexan 141-111, General Electric</i>)

Таблица 13.2 (продолжение)

№	Сокращение	В или НВ	Описание и источник (включая торговую марку)
6	VTE1	В	Экспериментальный компаунд из сплава эластичного винилового термопластичного эластомера для оболочек проводов и кабелей, пример первого — из нескольких семейств сплавов ВТЭ
7	CPVC	В	Компаунд для листового хлорированного поливинилхлорида (BFGoodrich)
8	PVC CIM	В	Специализированный жесткий литевой компаунд общего назначения из поливинилхлорида с эластифицирующими добавками (BFGoodrich)
9	PVC WC FR	В	Эластичный поливинилхлоридный компаунд для проводов и кабелей (содержащий ингибиторы горения) (BFGoodrich)
10	PVCLS	В	Листовой экспериментальный жесткий экструзионный компаунд на основе ПВХ, содержащий добавки, подавляющие дымообразование (BFGoodrich)
11	XLPE	НВ	Компаунд с черным ингибитором пламени, не содержащего галогенов, сшиваемый излучением, для оболочек кабелей на основе полиэтилена (DEQD-1888, Union Carbide)
12	PVC WCSM	В	Эластичный компаунд для кабелей и проводов на основе ПВХ (содержащий минимальные количества ингибиторов горения) (BFGoodrich)
13	PVC EXT	В	Экструзионный жесткий, устойчивый к атмосферным воздействиям состав на основе ВХ, содержащий минимальные количества добавок (BFGoodrich)
14	PVC WC	В	Эластичный компаунд для проводов и кабелей на основе поливинилхлорида (не содержащий ингибиторы горения) (BFGoodrich)
15	ACRFR	НВ	Кудек: акриловая панельная обшивка с ингибиторами горения, голубого цвета (образцы представляли собой 4 листа толщиной 1,5 мм каждый, Kleerdex)
16	PCARBB	НВ	Промышленный листовый поликарбонат
17	PPO GLAS	НВ	Смесь полифениленоксида и полистирола, содержащая 80% стеклопластика (Noryl GFN-8-70, General Electric)
18	PPO/PS	НВ	Смесь полифениленоксида и полистирола (Noryl N190, General Electric)
19	ABSFV	НВ	Компаунд, содержащий акрилонитрилбутадиенстирол и некоторое количество ПВХ, как добавку
20	ABSFR	НВ	Sucolac KJT акрилонитрилбутадиенстирольный терполимер, содержащий составы с бромом в качестве ингибиторов горения (Borg Warner)
21	FLPVC	В	Стандартный эластичный состав из ПВХ (непромышленный, похожий на состав для проводов и кабелей), используемый для различных наборов испытаний (включая цилиндрический конический калориметр RHR ASTM; он содержит 100 частей ПВХ смолы, 65 частей динэцилфталата, 5 частей трехосновного сульфата свинца, 40 частей карбоната кальция, 0,25 частей стеариновой кислоты)

включает за собой гражданско-правовую (ПФ РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Настоящая публикация подготовлена по заказу Министерства образования и науки Российской Федерации в соответствии с распоряжением Минобрнауки России от 14.06.2014 № 100/ст-14/2014

Таблица 13.2 (окончание)

№	Сокращение	В или НВ	Описание и источник (включая торговую марку)
22	DFIR	НВ	Доска из лжетсуги тиссолистной
23	PSFR	НВ	Полистирол, содержащий ингибиторы горения, <i>Huntsman 851 (Huntsman)</i>
24	ACET	НВ	Полиацеталь: полиформальдегид (<i>Debrin, Commercial Plastics</i>)
25	PU	НВ	Полиуретановый эластичный пенопласт, не содержащий ингибиторы горения (<i>Jo-Ann Fabrics</i>)
26	PMMA	НВ	Полиметилметакрилат (толщиной 25 мм, футерованный картоном, стандартный образец <i>RHR</i>)
27	THMPU	НВ	Термопластичный полиуретан, содержащий ингибиторы горения (<i>estane, BFGoodrich</i>)
28	NYLON	НВ	Найлон 6.6 (4 103 <i>HSL, Du Pont</i>)
29	ABS	НВ	Акрилонитрилбутадиенстирольный терполимер <i>Cycolac CTB (Borg Warner)</i>
30	PS	НВ	Полистирол, <i>Huntsman 833 (Huntsman)</i>
31	EPDM	НВ	Сополимер этилен-пропилен-диенового каучука и стирольного акрилонитрила (САН) (<i>Rovel 701</i>)
32	PBT	НВ	Листовой полибутилентерефталат (<i>Celanex 2000-2 полиэфир, Hoechst Celanese</i>)
33	PET	НВ	Полибутилентерефталатный компаунд для производства питьевых бутылок
34	PE	НВ	Полиэтилен (<i>Marlex НХМ 50100</i>)
35	PP	НВ	Полипропилен (<i>Dupro 8938</i>)

В табл. 13.3 приведены времена воспламенения (при 3-х мощностях падающего теплового потока) в коническом калориметре с использованием *ASTM E 1354* (конический калориметр) [35] для материалов, приведенных в табл. 13.2. Материалам, которые не воспламеняются в приложенном тепловом потоке, приписывается (условно) время воспламенения, равное 10 000 с. В табл. 13.3 также приведены значения минимального теплового потока, вызывающего воспламенение в промежутке от 100 до 600 с, полученные тем же методом испытания. В то время как более долгое время воспламенения демонстрирует лучшее исполнение воспламеняемости, обратное верно для предельного воспламеняющего потока: чем выше, тем лучше. Следует отметить, что значения, приведенные для экстраполяции предельного потока, ненадежны при значениях ниже 15 кВт/м², так что все такие данные указаны, как «< 15 кВт/м²».

В табл. 13.4 приведен ряд материалов для проводов и кабелей, использовавшихся в серии II экспериментов, которая включала в себя несколько испытаний на горение [42, 43]. Цель данной серии испытаний — сравнить результаты галогенированных и негалогенированных материалов; среди них было несколько ПВХ-материалов (также отмеченные буквой «В»). Результаты по воспламеняемости приведены в табл. 13.5–13.8.

В табл. 13.5 приведены результаты испытаний на воспламенение по Сечкину (температуры самовоспламенения и обычного воспламенения, подобно тому, как

они приведены в табл. 13.1). В табл. 13.6 приведены результаты испытаний *IEC* нитью накала и игольчатым пламенем. В случае испытаний по воспламенению нитью накала (*IEC* 60695-2-10) приводимая информация — это температура ($^{\circ}\text{C}$), при которой воспламеняется провод, покрытый оболочкой, а также толщина оболочки, необходимая для воспламенения (1 или 3 мм). В испытании по воспламенению игольчатым пламенем (*IEC* 60695-2-2) приводимая информация показывает, возникает ли воспламенение и как это происходит — от пламени подводимого к краю образца (К) или к поверхности (П), а также дается толщина оболочки, необходимая для воспламенения (1 или 3 мм). Пламя, подводимое к краю образца, является более жестким источником воспламенения, чем подводимое к поверхности, так что если воспламенение в этом случае не возникает, при подводе к поверхности его тоже не будет. Аналогично, чем тоньше образец, тем больше вероятность воспламенения, так что если не воспламенится образец толщиной 1 мм, то не воспламенится и образец толщиной 3 мм. В табл. 13.7 приведены времена воспламенения при пяти разных падающих тепловых потоках по испытанию в излучательном конусе (10, 20, 30, 40 и 50 кВт/м²). Точно так же, как и для конического калориметра (табл. 13.3), более длительные времена соответствуют лучшим термоустойчивым свойствам. В табл. 13.8 приведены предельные воспламеняющие тепловые потоки и времена воспламенения при трех мощностях падающего теплового потока в коническом калориметре для материалов из серии II; тепловые потоки равняются 30, 40 и 50 кВт/м². Эти данные аналогичны данным, приведенным в табл. 13.3 для других материалов, но предельный поток для воспламенения наблюдался среди малых тепловых потоков, несмотря на то, что эти данные не очень достоверны.

Таблица 13.3. Воспламеняемость материалов из серии I (табл. 13.2) в коническом калориметре

	Время воспламенения (с) при тепловом потоке			Тепловой поток (кВт/м ²) для времени воспламенения	
	20 кВт/м ²	40 кВт/м ²	70 кВт/м ²	600 с	100 с
<i>PTEE HB</i>	10 000	10 000	252	68	88
<i>VTE3 B</i>	10 000	1212	17	45	64
<i>VTE2 B</i>	10 000	1258	424	60	110
<i>VTE4 B</i>	10 000	10 000	1588	86	115
<i>PCARB HB</i>	10 000	182	75	34	48
<i>VTE1 B</i>	10 000	1271	60	47	65
<i>CPVC B</i>	10 000	621	372	42	90
<i>PVC CIM B</i>	5159	78	45	30	39
<i>PVC WCFR B</i>	286	47	12	≤15	31
<i>PVCL5 B</i>	5171	187	43	38	44
<i>XLPE HB</i>	750	105	35	22	40
<i>PVC WC SM B</i>	176	36	14	≤ 15	27
<i>PVC EXT B</i>	3591	85	48	30	39
<i>PVC WC B</i>	117	27	11	≤ 15	22

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Этот документ является интеллектуальной собственностью и не может быть воспроизведен в любых формах без разрешения правообладателя. Любое использование без разрешения правообладателя является нарушением законодательства Российской Федерации.

Этот документ является интеллектуальной собственностью и не может быть воспроизведен в любых формах без разрешения правообладателя. Любое использование без разрешения правообладателя является нарушением законодательства Российской Федерации.

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний

483

Таблица 13.3 (окончание)

	Время воспламенения (с) при тепловом потоке			Тепловой поток (кВт/м ²) для времени воспламенения	
	20 кВт/м ²	40 кВт/м ²	70 кВт/м ²	600 с	100 с
<i>PC/ARB В HB</i>	6400	144	45	32	42
<i>PPO GLAS HB</i>	465	45	35	18	33
<i>PPO/PS HB</i>	479	87	39	17	38
<i>ABS FV HB</i>	5198	61	39	30	38
<i>ABS FR HB</i>	212	66	39	≤ 15	33
<i>FL PVC B</i>	102	21	15	≤ 15	20
<i>DFIR HB</i>	254	34	12	≤ 15	29
<i>PS FR HB</i>	244	90	51	≤ 15	38
<i>ACETN B</i>	259	74	24	≤ 15	10
<i>PUN B</i>	12	1	1	≤ 15	≤ 15
<i>PMMA HB</i>	176	36	11	≤ 15	27
<i>THM PU HB</i>	302	60	38	≤ 15	34
<i>NYLON HB</i>	1923	65	31	27	37
<i>ABS HB</i>	236	69	48	≤ 15	34
<i>PS HB</i>	417	97	50	15	40
<i>EPDM/SAN HB</i>	486	68	36	18	36
<i>PBT HB</i>	609	113	59	20	41
<i>PET HB</i>	718	116	42	22	42
<i>PE HB</i>	403	159	47	≤ 15	50
<i>PP HB</i>	218	86	41	≤ 15	37

Таблица 13.4. Материалы для проводов и кабелей, использованных в экспериментах серии II

№	Сокращение	В или HB	Описание	Торговая марка, производитель
36	<i>PVC WC FRRA</i>	В	ПВХ для кабелей, содержащий ингибитор горения, с пониженным выделением кислоты	<i>FRiLA VN 383/1, Hydro</i>
37	<i>PVC WC FRRA 2</i>	В	ПВХ для кабелей, содержащий ингибитор горения, с пониженным выделением кислоты	<i>Evicom (EV2/410), EVC</i>
38	<i>PVC WC FR 2</i>	В	ПВХ для кабелей, содержащий ингибитор горения	<i>Evicom (EV2/100), EVC</i>
39	<i>PVC WC FRRA 3</i>	В	ПВХ для кабелей, содержащий ингибитор горения, с пониженным выделением кислоты	<i>FRiLA VN 381, Hydro</i>
40	<i>PVC WC</i>	В	Эластичный ПВХ традиционного качества для кабелей	<i>Hycom VN 336/3, Hydro</i>

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.1, п.6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146) за нарушение сроков на срок до 6 лет)

Настоящая таблица является частью документа и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения правообладателя. Если материал является частью документа, то он должен быть использован в соответствии с условиями лицензионного соглашения.

Таблица 13.4 (окончание)

№	Сокращение	В или НВ	Описание	Торговая марка, производитель
41	CSPE	НВ	Хлорсульфированный полиэтилен	<i>Hypalon, Du Pont</i>
42	PTFE	НВ	Политетрафторэтилен	<i>Teflon, Du Pont</i>
43	LDPE	НВ	Полиэтилен низкой плотности, стандартного качества для кабелей	<i>DFDS 1169, Neste</i>
44	EVA AOT+	НВ	ЭВА сополимер + наполнитель с низким содержанием тригидрата оксида алюминия	<i>NEWS 1386, Neste</i>
45	EPR AOT++	НВ	ЭПК сополимер + наполнитель с высоким содержанием тригидрата оксида алюминия	<i>D 2983 FR sheathing grade, BP</i>
46	EVA AOT++	НВ	ЭВА сополимер + наполнитель с высоким содержанием тригидрата оксида алюминия	<i>Megolon S2 UV stabilised, Lindsay & Williams</i>
47	EVA AOT Si	НВ	ЭВА сополимер + тригидрат оксида алюминия, шитый силиконом	<i>500/424, AEI</i>
48	ECA AOT Perox	НВ	ЭВА сополимер + тригидрат оксида алюминия, шитый пероксидом	<i>G-328, STK</i>
49	FEP	НВ	Фторированный этилен-пропилен	<i>FEP, Du Pont</i>
50	EMA	НВ	ЭВА сополимер + тригидрат оксида алюминия (термопластик)	<i>WCZ 628, Du Pont</i>
51	PPO PS Cab	НВ	Сополимер полиэтиленоксида и полистирола кабельного качества	<i>NorylPX 17/166, General Electric</i>
52	EVA AOT+++	НВ	ЭПК сополимер + наполнитель с высоким содержанием тригидрата оксида алюминия	<i>Megolon S300, Lindsay & Williams</i>
53	VTE Cab	В	Сплав ПВХ кабельного качества, содержащий ингибитор горения и подавитель дымообразования	<i>Flexel 1010, BFGoodrich</i>
54	XLPO Inorg	НВ	Сополимер полиолефина + неорганический наполнитель (шитый)	<i>DQDB 1388, Union Carbide</i>
55	POMg	НВ	Сополимер полиолефина + наполнитель из гидроксида магния	<i>DEFD 1736, Union Carbide</i>
56	PEEK	НВ	Полиэфир эфир оксиметона	<i>PEEK, ICI</i>

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Этот документ является интеллектуальной собственностью ЦОП «Профессия» и не может быть воспроизведен, распространялся, передан, копирован, опубликован, использован в коммерческих целях без письменного разрешения ЦОП «Профессия».

Настоящий документ является интеллектуальной собственностью ЦОП «Профессия» и не может быть воспроизведен, распространялся, передан, копирован, опубликован, использован в коммерческих целях без письменного разрешения ЦОП «Профессия».

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний

485

Таблица 13.5. Температуры мгновенного воспламенения и самовоспламенения (°C) компаундов для проводов и кабелей в серии II (табл. 13.4), полученные в испытании по ASTM D 1929

№ материала	Мгновенное воспламенение, °C	Самовоспламенение, °C
36 В	400	410
37 В	375	410
38 В	400	430
39 В	340	385
40 В	330	385
41 НВ	400	415
42 НВ	530	540
43 НВ	350	370
44 НВ	400	420
45 НВ	390	420
46 НВ	390	420
47 НВ	405	420
48 НВ	400	435
52 НВ	706	Нет воспламенения

Таблица 13.6. Результаты испытания на воспламенение для компаундов покрытий проводов и кабелей в серии II (табл. 13.4), полученные методами IEC 60695-2-10 и IEC 60695-2-2

№ материала	Воспламенение от нити накаливания			Воспламенение игольчатым пламенем		
	Температура, °C	Толщина, мм	Кромка	Толщина, мм	Поверхность	Толщина, мм
37 В	960	3	Нет воспл.	1,3		
38 В	960	1,3	Нет воспл.	1,3		
39 В	960	1,3	Нет воспл.	1,3		
40 В	960	3	Нет воспл.	1,3		
41 НВ	960	3	Воспл.	1,3	Воспл.	3
42 НВ	960	1,3	Нет воспл.	1,3		
43 НВ	960	1,3	Нет воспл.	1,3		
44 НВ	850	1,3		1,3	Воспл.	1,3
45 НВ	850	1	Воспл.	1,3	Воспл.	1,3
46 НВ	850	1	Воспл.	1,3	Воспл.	1
47 НВ	960	1,3	Воспл.	1	Воспл.	
48 НВ	850	1	Воспл.	1,3		
49 НВ			Воспл.	1		
52 НВ	750	1	Воспл.	3		
53 В	960	3	Нет воспл.	1,3		

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Настоящий материал является интеллектуальной собственностью издателя и может быть воспроизведен только в целях, указанных в тексте. Без письменного разрешения издателя никакие материалы не могут быть воспроизведены, распространены или иным образом использованы без письменного разрешения издателя.

Таблица 13.7. Результаты испытания на воспламенение для составов покрытий проводов и кабелей в серии II (табл. 13.4), полученные методом излучательного конуса ISO 5657

№ материала	Время воспламенения (с) в тепловом потоке				
	10 кВт/м ²	20 кВт/м ²	30 кВт/м ²	40 кВт/м ²	50 кВт/м ²
37 В	Нет восп.	150	62	35	23
38 В	Нет восп.	1130	48	30	17
39 В	Нет восп.	170	75	42	26
40 В	Нет восп.	125	53	32	19
41 НВ	Нет восп.	125	58	35	23
42 НВ	Нет восп.	160	83		28
43 НВ	Нет восп.	Нет восп.	Нет восп.	330	193
44 НВ	Нет восп.	250	127	78	54
45 НВ	Нет восп.	250	137	85	63
46 НВ	Нет восп.	195	128	78	56
47 НВ	Нет восп.	650	230	135	100
48 НВ	Нет восп.	424	181	98	74
49 НВ	Нет восп.	300	143	83	60
52 НВ	Нет восп.	Нет восп.	Нет восп.	Нет восп.	1766
53 В	Нет восп.	Нет восп.	Нет восп.		

Таблица 13.8. Воспламеняемость материалов из серии II (табл. 13.4) в коническом калориметре

№ материала	Предельный поток для воспламенения, кВт/м ²	Время воспламенения (с) в тепловом потоке		
		30 кВт/м ²	40 кВт/м ²	50 кВт/м ²
36 В	9,4	110	59	38
37 В	9,2	75	44	29
38 В	15,1	82	63	39
39 В	7,7	68	38	20
40 В	5,9	64	30	23
41 НВ	12,9	99	58	42
42 НВ	25,4	10 000	439	250
43 НВ	9,8	103	67	50
44 НВ	16,4	123	80	52
45 НВ	12,9	105	60	48
46 НВ	5,5	346	144	110
47 НВ	13,6	231	139	97
48 НВ	21,2	155	93	53
53 В	86	10 000	10 000	1000

В табл. 13.9 также приведены времена воспламенения двух серий материалов, полученные в коническом калориметре, и данные для семи материалов для стеновых панелей (серия III).

В табл. 13.10 приведены данные другой серии компаундов для проводов и кабелей (серия IV), используемых в испытаниях в коническом калориметре, для которых данные по воспламенению приведены в табл. 13.11.

Многочисленные данные разъясняют, что материалы на основе ПВХ трудно воспламеняются, если только они не были значительно пластифицированы и не включали ингибиторов горения. Ниже приводится краткое описание свойств ПВХ.

Жесткий ПВХ:

• температура мгновенного воспламенения	391 °C
• температура самовоспламенения	454 °C
• время воспламенения, <i>ASTM E1354</i> при 20 кВт/м ²	450–10 000 с
• время воспламенения, <i>ASTM E1354</i> при 40 кВт/м ²	47–187 с
• предельный тепловой поток, <i>ASTM E1354</i>	30–33 кВт/м ²

Эластичный ПВХ:

• температура мгновенного воспламенения	330–400 °C
• температура самовоспламенения	385–430 °C
• время воспламенения, <i>ASTM E1354</i> при 20 кВт/м ²	102–10 000 с
• время воспламенения, <i>ASTM E1354</i> при 40 кВт/м ²	21–10 000 с
• время воспламенения, <i>ASTM E1354</i> при 7 кВт/м ²	12–424 с
• предельный тепловой поток, <i>ASTM E1354</i> :	< 15–86 кВт/м ²

Таблица 13.9. Время воспламенения (с) материалов для стеновых панелей из серии III в коническом калориметре

		Тепловой поток			
		20 кВт/м ²	25 кВт/м ²	40 кВт/м ²	70 кВт/м ²
Жесткий ПВХ	57 В	451	152	47	20
Деревянные панели	58 НВ	276	185	39	17
Низкодымный ПВХ	59 В	4280	1019	49	12
ХПВХ	60 В	10000	344	170	60
Поликарбонат	61 НВ	2167	998	80	26
АБС с ингибиторами горения	62 НВ	690	77	38	12
Акриловая облицовка с ингибиторами горения (на основе ПММА и ПВХ)	63 НВ	986	83	23	10

Таблица 13.10. Материалы для проводов и кабелей, использованных в экспериментах серии IV (образцы толщиной 3 мм)

№	Сокращение	В или НВ	Описание и источник (включая торговую марку)
64	<i>XLPO Hydr</i>	НВ	Сшитый олефиновый эластомер с гидратом металла (<i>BP Exp. 889</i>)
65	<i>HDPE/C1</i>	НВ	Смесь полиэтилена высокой плотности и хлорированного полиэтиленового эластомера (<i>Dow 5485-80-11</i>)
66	<i>CPE Fill</i>	НВ	Хлорированный полиэтилен с наполнителем (<i>Dow 5848-40-1</i>)
67	<i>EVAATH</i>	НВ	Этиленвинилацетатный полиолефин с наполнителем из тригидрата алюминия (<i>Exxon EX-FR-100</i>)
68	<i>PPO/PS</i>	НВ	Смесь полифениленоксида и полистирола (<i>General Electric Noryl® PX1766</i>)
69	<i>PEI</i>	НВ	Полиэфиримид (<i>General Electric Utem® 1000</i>)
70	<i>PEI/Si</i>	НВ	Сополимер полиэфиримида и силоксана (<i>General Electric Sitem® STM 1500</i>)
71	<i>PPI_m</i>	НВ	Разбухающий полипропилен (<i>Himont Exp. 127-82-6</i>)
72	<i>PO Fill</i>	НВ	Полиолефиновый сополимер с минеральным наполнителем (<i>Union Carbide Unigard RE® DFDA 1785 NT</i>)
73	<i>XLPO Min Fill</i>	НВ	Полиолефиновый сополимер с минеральным наполнителем (<i>Union Carbide Unigard RE® HFDA-1898 BK</i>)
74	<i>XLPOATH1</i>	НВ	Сшитый полиолефиновый сополимер с наполнителем из тригидрата алюминия (<i>Quantum Petrothene® XL 7408</i>)
75	<i>XLPOATH2</i>	НВ	Сшитый полиолефиновый сополимер с наполнителем из тригидрата алюминия (<i>Quantum Petrothene® YR 19585</i>)
76	<i>EVA Min Fill</i>	НВ	Сополимер этиленвинилацетатного полиолефина с минеральным наполнителем (<i>Quantum Petrothene® YR 19543</i>)
77	<i>PO Min Fill</i>	НВ	Полиолефин с минеральным наполнителем (<i>Union Carbide Ucarsil® FR-7920-NT</i>)
78	<i>XLPE/C1</i>	НВ	Сшитый полиэтиленовый сополимер с хлорированной добавкой (<i>BP Polycure® 798</i>)
79	<i>PVDF</i>	НВ	Промышленный материал из поливинилиденфторида
80	<i>PTFE</i>	НВ	Промышленный материал из политетрафторэтилена
81	<i>PVC Flex</i>	В	Промышленный эластичный материал из поливинилхлорида с ингибитором горения для проводов и кабелей
82	<i>PE</i>	НВ	Гомополимер полиэтилена (<i>Union Carbide DGDK-8864 NT</i>)
83	<i>DFIR</i>	НВ	Древесина лжетсуги тиссолистной
84	<i>EVAPO</i>	НВ	Сополимер этиленвинилацетатного полиолефина (<i>Quantum Ultrathene® UE681</i>)

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность. (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Этот документ является авторским произведением и охраняется в соответствии с законодательством Российской Федерации. Любое использование без письменного разрешения автора является нарушением авторских прав.

Настоящий документ является авторским произведением и охраняется в соответствии с законодательством Российской Федерации. Любое использование без письменного разрешения автора является нарушением авторских прав.

Таблица 13.10 (окончание)

№	Сокращение	В или НВ	Описание и источник (включая торговую марку)
85	NYLON 2	НВ	Найлон 6.6 (<i>Nylot P50</i>)
86	XLPO Вг	НВ	Сшитый сополимер полиэтилена с бромированной добавкой (<i>Union Carbide Unigard HP® HEDA-6522-NT</i>)
87	PVC Flex 2	В	Промышленный эластичный материал из поливинилхлорида без ингибиторов горения для проводов и кабелей
88	PVC Flex 3	В	Промышленный эластичный материал из поливинилхлорида без ингибиторов горения для проводов и кабелей

Таблица 13.11. Время воспламенения (с) материалов для облицовки стен серии IV (табл. 13.10) в коническом калориметре

№ материала	Тепловой поток	
	25 кВт/м ²	50 кВт/м ²
64 НВ	892	94
65 НВ		51
66 НВ	179	34
67 НВ		89
68 НВ		60
69 НВ	10 000	191
70 НВ		173
71 НВ	127	25
72 НВ		110
73 НВ	410	117
74 НВ	618	185
75 НВ		72
76 НВ		60
77 НВ		91
78 НВ		83
79 НВ	10 000	10 000
80 НВ	10 000	227
81 В	10 000	31
82 НВ	220	56
83 НВ		22
84 НВ	195	52
85 НВ		80
86 НВ	448	108
87 В	108	29
88 В	498	63

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Настоящий материал является интеллектуальной собственностью и не может быть воспроизведен в какой-либо форме без письменного разрешения владельца информации. © 2014 ЦОП «Профессия»

13.5.2. Простота тушения

Если материал воспламенился, то чем легче его потушить, тем меньше будет угроза возникновения пожара от этого материала. Для определения кислородного индекса (или предельного кислородного индекса, ПКИ, рис. 13.5), который представляет собой минимальную концентрацию кислорода (в поточной смеси кислорода и азота), требуемую для поддержания свечобразного нисходящего пламенного горения, используется метод *ASTM D 2863* [44].

Таким образом, материал со значениями предельного кислородного индекса выше 25,7 будет гореть только в экстремальных условиях. В действительности, испытание служит мерой простоты тушения материала. Небольшой образец помещается вертикально внутрь стеклянной колонны и поджигается сверху с помощью небольшого газового пламени. Этот метод испытаний имеет отличную повторяемость и воспроизводимость и может дать числовые данные, покрывающие очень широкий диапазон свойств горения. Однако, повторим еще раз, данный метод испытания не подходит для предсказания реальной шкалы свойств горения в основном потому, что используются низкая подача тепла и искусственно высокое содержание кислорода в окружающей среде. Он широко используется в определении технических условий эксплуатации и упоминается в спецификациях, а также применим как количественный инструмент контроля качества в ходе производства изделий и как полуквантитативный индикатор эффективности добавок.

В табл. 13.12 приведены результаты для нескольких распространенных материалов [41], а в табл. 13.13 показаны результаты исследования материалов для проводов и кабелей из серии II. В табл. 13.13 — результаты испытаний методом *ISO 4589-3* [45], который определяет ПКИ при различных температурах. Комбинация этих результатов позволяет предсказать температуру воспламеняемости, при которой ПКИ имеет значение, равное 21, а также процент золы, остающийся после испытания.

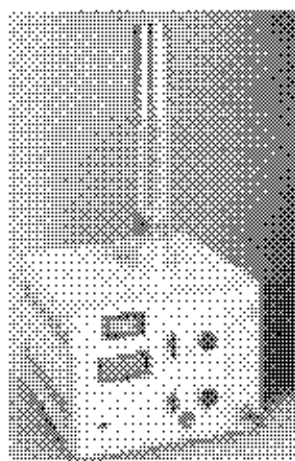


Рис. 13.5. Испытание на предельный кислородный индекс (ПКИ) (*ASTM D 2863*)

Как известно, ПВХ-материалы демонстрируют чрезвычайно высокие значения ПКИ (если они не пластифицированы и не содержат ингибиторы горения). Ниже вкратце приведены сведения о простоте тушения для ПВХ:

Жесткий ПВХ: ПКИ. 45–48.

Эластичный ПВХ: ПКИ. 25–49.

Таблица 13.12. Предельный кислородный индекс (ASTM D 2868) для различных материалов

Материал – описание и №	В или НВ	ПКИ
Полиоксиметилен	НВ	15,7
Полиацеталь № 24	НВ	15,8
Хлопок	НВ	16,5
Полиэтилен № 34	НВ	17,0
Полипропилен № 35	НВ	17,1
Натуральный каучук	НВ	17,2
АБС-пластик № 29	НВ	17,6
Полистирол № 30	НВ	17,7
ПММА № 26	НВ	17,9
Полиакрилонитрил	НВ	18,0
САН	НВ	18,0
Искусственный шелк	НВ	18,8
Целлюлоза	НВ	19,0
ПЭТФ	НВ	20,0
Поливинилфторид (ПВФ)	НВ	22,6
Найлон 6.6	НВ	25,1
Шерсть	НВ	25,2
Поликарбонат	НВ	26,2
Неопреновый каучук	НВ	26,3
Модакрильное волокно	НВ	26,8
Номекс	НВ	28,5
Полисульфон	НВ	31,1
Кожа (ИГ)	НВ	34,8
Полинмид	НВ	36,5
Поливинилиденфторид (ПВДФ)	НВ	43,7
ПВХ (жесткий)	В	47,0
VTE 2 № 3	В	48,0
VTE 4 № 4	В	49,4
Сажевый стержень	НВ	59,9
Поливинилиденхлорид (ПВДХ)	НВ	60,0
ХПВХ № 7	В	62,2
Политетрафторэтилен (ПТФЭ) № 1	НВ	95,0

Таблица 13.13. Кислородные индексы материалов для проводов и кабелей в серии II (табл. 3.4)

№	Сокращения	В или НВ	ПКИ по ASTM D2863	ISO 4589-3					
				Кислородный индекс и температура, °С				Температура воспламенения, °С	Содержание золы, %
				100	200	300	400		
36	PVC WC FRRA	В	32	30	26	23	19	350	28,2
37	PVC WC FRRA2	В	32	30	26	21		300	28,6
38	PVC WC FR2	В	36	33	30	25		370	27
39	PVC WC FRRA3	В	29	26	23	21		300	30,5
40	PVC WC	В	25	23	20	17		180	29,6
41	CSPE	НВ	30,5	28,5	25	21,5		330	42,4
42	PTFE	НВ	99	85	62	49	367	400	0
43	LDPE	НВ	17						
44	EVA AOT+	НВ	35	29	24	19		250	38,3
45	EPRAH++	НВ	37	33	25	20		290	39,5
46	EVA AOT++	НВ	46	42	35	25	20	380	45,2
47	EVAATHS	НВ	30	27	23	18		240	35,8
48	ECA AOT Perox	НВ	36	31	26	22		310	42,8
49	FEP	НВ	95	81	65	50	35	490	0
50	EMA	НВ	34	31	25	21		300	40,4
51	PPO PS Cab	НВ	34	32	30	26	18	360	1,3
52	EVAATH+++	НВ	37,5	33	30	21,5	16	310	43,5
53	VTECab	В	49						
54	XLPO Inorg	НВ	48						18,6
55	POMg	НВ	50	41	37	30	23	430	45,8
56	PEEK	НВ	35	31	26,5	20,5		280	46,6

13.5.3. Горючесть

При воспламенении материала чем выше его горючесть, тем больше связанная с ним опасность. Маломасштабные испытания на горючесть, широко используемые для пластмасс, составляют тип испытаний *UL 94* (*Underwriters Laboratories* [46]); также стандартизируется по *ASTM*, *ISO* и *IEC*, но наиболее широко используется *UL*, рис. 13.6).

При проведении этого испытания небольшой образец материала (127 мм × 13 мм или 5 дюймов × 0,5 дюйма) вертикально помещается в небольшое пламя горелки Бунзена (в испытании *UL 94 V*). Результаты представляют классификацию в диапазоне от *V-0* (лучшее), далее *V-1*, *V-2* до «*B*» (*Burn*, гореть). Материалы с классификацией «*B*» по вертикальному испытанию *UL 94* также могут быть испытаны менее жестким способом *UL 94 HB* (горизонтальное горение), в котором оценивается, достигает ли скорость распространения пламени 4 дюйма в минуту. Это испытание

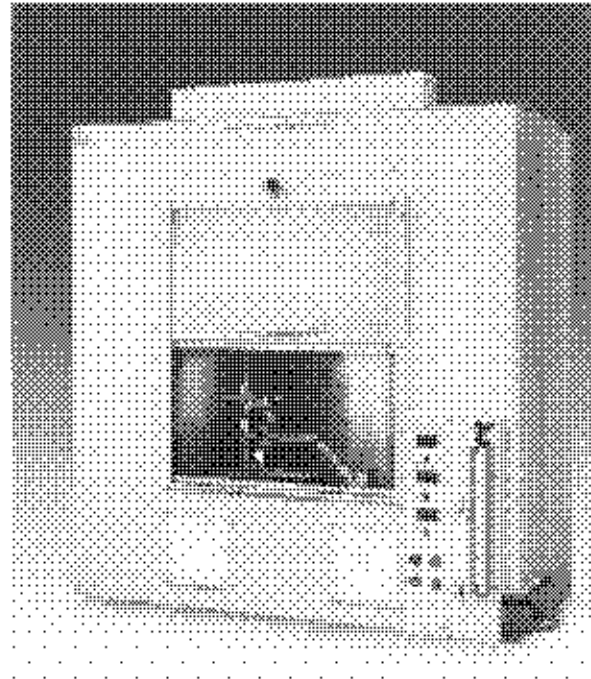


Рис. 13.6. Прибор для испытания горючести UL 94

является наиболее часто используемым для пластмасс, особенно содержащих ингибиторы горения, и создает основу знаменитой «Желтой Карты» (*Yellow Card*), используемой *Underwriters Laboratories* для классификации полимерных материалов. Результаты этих испытаний часто приводятся в различных инструкциях и спецификациях.

В табл. 13.14 приведены некоторые результаты огневых испытаний UL 94 материалов для проводов и кабелей из серии II. Жесткие ПВХ-материалы представляют класс V-0 по UL 94 вплоть до обычно измеряемой минимальной толщины в 1 мм. Эластичные ПВХ-материалы почти всегда получают класс V-1, хотя он может быть понижен до V-2 для некоторых материалов, не содержащих ингибиторов горения. Многие материалы, конечно, не проходят испытание (класс «B», или «горят»).

Жесткий ПВХ: UL 94: V-0.

Таблица 13.14. Результаты испытаний UL 94 на горючесть материалов для проводов и кабелей в серии II (табл. 13.4)

№ материала	UL 94			
	V-0 при 1 мм	V-0 при 2 мм	V-0 при 3 мм	НВ (дюйм/мин)
36 В	V-0	V-0	V-0	
37 В	V-0	V-0	V-0	
38 В	V-0	V-0	V-0	
39 В	V-0	V-0	V-0	

Эластичный ПВХ: от V-2 до V-0.

Таблица 13.14 (окончание)

№ материала	UL 94			
	V-0 при 1 мм	V-0 при 2 мм	V-0 при 3 мм	НВ (дюйм/мин)
40 В	V-1	V-2	V-0	
41 НВ	V-1	V-0	V-0	
42 НВ	V-0	V-0	V-0	
48 НВ	V	B	B	2
44 НВ	V			
45 НВ	B			
46 НВ	V-1	V-0	V-0	
46 НВ	B	B	B	
48 НВ	V-0	V-0	V-0	
51 НВ	B	B	B	
52 НВ	B	B	V-0	
58 В	V-0	V-0	V-0	

13.5.4. Распространение пламени

Склонность материала к распространению пламени от источника огня очень важна для понимания потенциальной пожароопасности. Испытания по распространению пламени могут относиться к самым органическим полимерам, материалам на их основе для различных применений (технический текстиль, изоляция и т. п.) или к готовым изделиям (мебель, напольные покрытия, стеновые панели и т. д.). Большинство испытаний можно классифицировать по величине угла между поверхностью, подвергающейся воздействию, и горизонталью. Таким образом, этот угол может меняться от 0° (горизонтальное горение материала по верхней поверхности), к 180° (горизонтальное горение материала по нижней поверхности), 240° (горение по нижней поверхности, но материал повернут еще на 60° относительно горизонтали) и до 270° (горение вертикально вниз) [22]. Этот угол тесно связан со степенью нагрева поверхности газообразными продуктами горения до того, как фронт пламени достигнет ее и со степенью проникновения горячих газов внутрь полимера. Размеры образцов могут быть самые разнообразные: от очень маленьких до достаточно больших (7,3 × 0,56 м или 24 фута × 22 дюйма, ASTM E 84 [47], туннель Штейнера, испытание, очень широко применяемое для определения технических характеристик и требований строительного кодекса, см. рис. 13.7).

Для оценки распространения пламени используют и другие тесты: по методу ASTM E 162 [48] испытание проходит на теплоизлучающей панели (рис. 13.8) (которая также используется для слоистых пластиков в ASTM D 3675 [49]) и по ASTM E 1321 [38] — испытание на боковое возгорание и распространение пламени (*LIFT, Lateral Ignition and Flame Spread*).

Тест в туннеле Штейнера (ASTM E 84 [47]) был разработан для строительных материалов [50], таких как деревянная или гипсовая панель. Он был принят для

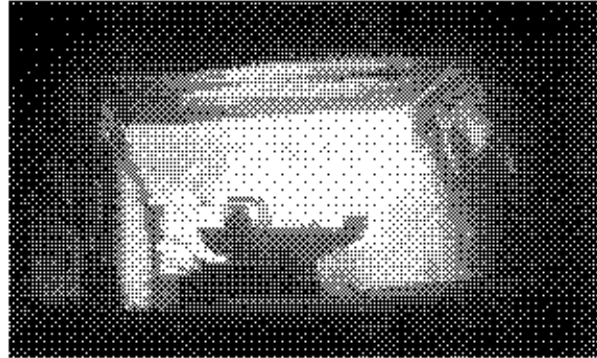


Рис. 13.7. Испытание в туннеле Штейнера (*ASTM E 84*)

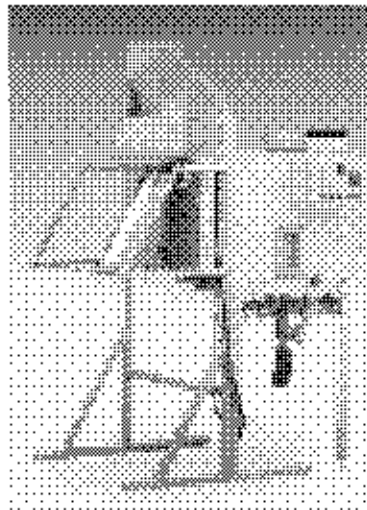


Рис. 13.8. Испытание на теплоизлучающей панели (*ASTM E 162*)

всех строительных и пожарных кодексов США. Это, вероятно, наиболее широко принятый в Северной Америке тест на поверхностную горючесть, и на его основе было разработано значительное число прикладных испытаний. Наиболее известным является один из них, применяемый для электрических кабелей, используемых внутри помещений (*NFPA 262*, прежде также известный как *UL 910* [51]), кроме того, существуют прикладные испытания для пневматических трубопроводов, и так далее. Образцом в методе *ASTM E 84* является строительный материал (обычно толщиной до 0,15 м), который монтируется лицевой поверхностью в низ так, что-

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

уникальное изображение для размещения в работе ©СМ 201102008 по адресу www.ebookcity.ru

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав

бы образовать крышу горизонтального туннеля высотой 305 мм. Источник огня — две газовые горелки — поджигает образец снизу при мощности источника 89 кВт. Отметим, что пластиковые строительные материалы не всегда можно испытывать по данной методике. Например, образцы, которые невозможно удержать на одном месте над полом туннеля или которые плавятся и продолжают гореть на дне туннеля (обычное поведение для большинства термопластов), до сих пор продолжают подвергаться испытанию на этом оборудовании, несмотря на то что полученные результаты вводят в заблуждение. Тест дает неверные результаты и для тонких материалов [52]. Выходом из такой ситуации является индекс распространения пламени (ИРП), рассчитанный из площади под кривой «расстояние распространения пламени–время». ИРП представляет собой относительное число, выводимое из $ИРП = 0$ для цементной плиты и $ИРП = 100$ для пола из красного дуба. Результаты используются в различных кодексах в виде классов, в которых к классу А относятся материалы со значениями ИРП до 25, к классу В — ИРП от 26 до 75 и к классу С — ИРП от 76 до 200. Метод испытаний также оценивает матирование дымом и определяет индекс образования дыма (ИОД) по концепции, близкой к определению ИРП. Чтобы быть классифицированным по классу А, В или С, материал должен иметь ИОД, не превышающий 450. Результаты для различных материалов, испытанных в туннеле Штейнера, приведены в табл. 13.15; результаты даны на основе «индекса распространения пламени».

Метод испытаний *ASTM E 162* [48] также используется для определения индекса распространения пламени; результаты отличаются от оценок по рассмотренному выше способу и поэтому он чаще фигурирует в качестве «индекса теплоизлучающей панели». Индекс распространения пламени вычисляется как произведение «фактора распространения пламени» и «фактора выделения тепла» с использованием методик, описанных в стандарте. Испытательный прибор состоит из газовой теплоизлучающей панели, перед которой располагается образец (150 × 460 мм), наклоненный к ней под углом 30°, и подвергается воздействию теплового потока, эквивалентному по мощности температуре абсолютно черного тела 670 °С (943 К), что дает приблизительно 45 кВт/м², в присутствии небольшого контрольного пламени от газовой горелки. Максимальная толщина образца для испытаний ограничена раскрытием обычного держателя в 25 мм, но альтернативные крепления позволяют испытывать более толстые образцы. Возгорание производится около верхней кромки образца, и фронт пламени распространяется в низ. Индекс теплоизлучательной панели (*I*) (ранее упоминавшийся как индекс распространения пламени) вычисляется как произведение фактора распространения пламени, получаемого из измерений положения фронта пламени и времени, и фактора выделения тепла, который пропорционален максимальной температуре, измеренной в вытяжной трубе. Это испытание также не является адекватным средством предсказания поведения в реальных условиях пожара. Если образец плавится или образует горящие капли, это скорее всего повлияет на распространение пламени в неправильном направлении. От метода испытания требуется предсказание подобных событий. Более того, когда пламя распространяется очень быстро, его величину практически невозможно определить, если не вести непрерывную запись. Результаты этого испытания часто цитируются в спецификациях. Данные для некоторых материалов приведены в табл. 13.16 [41].

Прибор для *LIFT* (испытание на боковое возгорание и распространение пламени, *ASTM E 1321* [38]) был разработан в качестве усовершенствованного варианта прибора для испытания *ASTM E 162* [53]. Размер образца для изучения распространения пламени равен 155 × 800 мм при максимальной толщине 50 мм (а меньший образец используется для изучения возгорания). Метод испытаний определяет предельный поток для распространения пламени, температуру поверхности, необходимую для этого, и тепловую инерцию или свойства термического нагревания (произведение тепловой проводимости, плотности и удельной теплоты) испытываемого материала.

Таблица 13.15. Результаты испытаний для определения индекса распространения пламени по методу *ASTM E 84* (туннель Штейнера)

Материал/продукт	Диапазон индекса распространения пламени	
	Узкий	Широкий
АБС	200	275
Дугласова пихта/кедровая фанера	190	230
Сосна желтая А	170	230
Акриловый пластик	220	
Северная белая сосна А	190	215
Южная желтая сосна	130	
Гемлок/кедровая фанера	190	
Древесно-стружечная плита из красного дуба	70	190
Тополь	170	185
Древесно-стружечная плита	135	180
Северная белая сосна В	120	180
Модифицированный полифенилоксид	170	
Лауанова (<i>Lauan</i>) твердая древесина	150	170
Сосна желтая В	105	170
Красное камедное дерево (25 мм)	140	155
Кипарис (25 мм)	145	150
Фанерное покрытие поверх гипса	130	150
Красная сосна	140	
Ореховая древесина	130	140
Накладка из Дугласовой пихты	110	140
Фанера, покрытая винилом	110	130
Поликарбонат	80	120
Тополь канадский (25 мм)	115	
Полиэфиримид	110	
Береза желтая (25 мм)	105	110
Кленовый паркет	105	
Западная ель	100	
Паркет красного дуба (20 мм)	100	100

Таблица 13.15. (ожогаемые)

Материал/продукт	Диапазон индекса распространения пламени	
	Узкий	Широкий
АБС с ингибиторами горения	10	100
Красная сосна	95	
Восточная белая сосна	85	
Тихоокеанский желтый кедр (25 мм)	80	
Целлюлозная древесно-волоконистая потолочная плитка		80
Сосна горная веймутова	75	
Западный виргинский можжевельник (25 мм)	70	
Тихоокеанская серебристая пихта (25 мм)	70	
Лакированная сосна (10 мм)	70	
Красное дерево	65	70
Западнобережный гемлок (25 мм)	60	70
Поликарбонат с ингибиторами горения	10	65
Полиэфир В с ингибиторами горения	35	45
Фанера, обработанная ингибиторами горения (6 мм)	40	
Стеновая древесноволокнистая плита, покрытая винилом	20	35
Полиэфир А с ингибиторами горения	20	30
Стеновое покрытие из ПВХ на гипсовой плите	10	25
Профиль из жесткого ПВХ	15	20
Холст для заклейки швов из полипропилена	15	20
Целлюлозная потолочная плитка (15 мм)	15	
Вспененная фенолформальдегидная смола (38 мм)	15	
Гипсовая стеновая панель	10	20
Шовная крафт-бумага из полипропилена	10	15
Стеновое покрытие из ПВХ (1 мм)	10	15
Пароизоляция из ПВХ	10	15
Листовой ПВХ (3 мм)	5	10
Пенополиуретан (51 мм)	0	
Непокрытая минеральная вата (51 мм)	0	0
Асбоцементная плита	0	0

Эти свойства используются главным образом для оценки пожароопасности и для ввода в модели пожара. Также определяется параметр распространения пламени Ф, который напрямую может быть использован для сравнения откликов образцов. Этот метод хорошо применим к материалам (или композитам), которые не плавятся и могут быть подожжены без увеличения падающего потока до потенциально опас-

Таблица 13.16. Результаты испытаний индекса в испытании на теплоизлучательной панели по ASTM E 162

Материал	Толщина, мм	Индекс распространения пламени
Хлорированный ПВХ	3	4
Полиэфирсульфон	3	5
ПВХ (жесткий)	4	10
Полиэфир	3	43
Полистирол с ингибитором горения	3	59
Поликарбонат с ингибитором горения	6	73
Модифицированный полифениленоксид	6	84
Поликарбонат	3	88
Красный дуб	19	99
Фенолоальдегидная смола	2	114
АБС	6	131
Фанера (пикта)	6	143
Твердое дерево	6	185
Полиэфир, армированный стекловолокном (21%)	2	239
Акриловая смола с ингибитором горения	3	316
Полистирол	2	355
Акриловая смола	6	416
Пенополиуретан (эластичный)		1490
Пенополиуретан (жесткий)		2220

ного уровня. Он успешно использовался для предсказания поведения при полномасштабном распространении пламени [54].

Жесткий ПВХ:

ASTM E 84: ИРП < 25.

ASTM E 162: I_g 10–25.

Эластичный ПВХ:

ASTM E 84: ИРП < 25–40.

ASTM E 162: I_g 10–50.

13.5.5. Выделение тепла

Основной вопрос, который следует задать при пожаре, это: «Как велик пожар?» Важнейшим свойством огня, дающим ответ на этот вопрос, является максимальная скорость выделения тепла. Горящий материал будет распространять огонь на соседние изделия только в том случае, если он выделяет достаточно тепла, чтобы поджечь их. Более того, тепло должно выделяться достаточно быстро, чтобы не рассеиваться или расходоваться, проходя через холодный воздух, окружающий не горящий продукт. Поэтому пожароопасность зависит от скорости выделения тепла [55–58]. Фактически, скорость выделения тепла является значительно более важ-

ным фактором, чем легкость возгорания, токсичность дыма или распространение пламени при оценке времени, требуемого потенциальным жертвам пожара для спасения [59]. В конце 1960-х гг. профессор Эдвин Смит из Университета штата Огайо (США) разработал первый прибор для проведения лабораторных испытаний — калориметр Университета Огайо — для измерения скорости выделения тепла (СВТ) (*ASTM E 906* [37]) [60].

В табл. 13.17 приведены результаты определения пиковых скоростей выделения тепла для различных материалов при падающем тепловом потоке мощностью 20 кВт/м², измеренные в калориметре Университета Огайо [39, 61]. В начале 1980-х гг. в Национальном институте стандартов и технологий (*NIST, National Institute of Standards and Technology*) был разработан более продвинутый метод испытаний для измерения скорости выделения тепла: конический калориметр (*ASTM E 1354* [35, 61]). Этот прибор можно также использовать для оценки других свойств термоустойчивости, из которых наиболее важными являются воспламеняемость (как обсуждалось выше), потеря массы и выделяемый дым. В Приложении 2 к данной главе приведены основные свойства, определенные по этому методу, и дано краткое объяснение каждого из них. Более того, результаты, полученные на этом приборе, согласуются с данными настоящих пожаров [62–66]. Для более полного понимания поведения материалов при пожаре важно испытывать их в самых разных условиях. Поэтому испытания часто проводятся при различных мощностях падающих потоков тепла. Для серии I пиковые значения скорости выделения тепла (и общее количество выделяемого тепла) из материалов для каждого теплового потока приведены в табл. 13.18.

В табл. 13.19 приведены индексы пожарных характеристик (ИПХ) для тех же материалов и при тех же тепловых потоках; индекс пожарных характеристик (отношение между временем воспламенения и пиковой скоростью выделения тепла) является первостепенным показателем склонности материала к круговому распространению огня [66, 67]. Аналогично времени воспламенения, лучшие результаты при определении индекса пожарных характеристик получены для материалов с высокими номерами. Равноценные данные о выделении тепла для материалов в сериях I, II, III и IV приведены в табл. 13.20–13.22, а данные по индексам пожарных характеристик в табл. 13.23–13.25.

Некоторые современные методы пожарных испытаний были разработаны с учетом измерений скорости выделения тепла, например, испытания мягкой мебели (*ASTM E 1537* [68]), матрасов (*ASTM E 1590* [69]), стеллажей (*ASTM E 1822* [70]), электрических кабелей (*ASTM D 5424* [71] и *ASTM D 5537* [72]), пластиковых демонстрационных стендов (*UL 1975* [73]) или стеновых панелей (*NFPA 265* [74], *NFPA 286* [75], *ASTM E 2257* [76] и *ISO 9705* [77]). На самом деле, натурные испытания облицовочных материалов в помещении (рис. 13.9–13.11) используются в новейших редакциях кодексов как альтернатива для замены испытания с туннелем Штейнера с получением более значимых результатов. На рис. 13.9 показано расположение оборудования для таких испытаний; на рис. 13.10 — интенсивность пламени после начала проведения испытания; рис. 13.11 — испытываемый материал, который дошел до состояния кругового распространения огня и как пламя выходит из дверного проема. Индекс пожарных характеристик, полученный методом конического калориметра (испытание проводилось при 50 кВт/м²) [78], является хорошим средством предсказания вре-

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний 501

мени до достижения кругового распространения огня при пожарах самолетов [67, 79] и при натурных испытаниях облицовочных материалов в помещении *ISO 9705* [80].

Таблица 13.17. Результаты измерения пиковых скоростей выделения тепла по методу Университета Огайо (*ASTM E 906*) при тепловом потоке мощностью 20 кВт/м²

Материал (№)	Пиковые СВТ, кВт/м ²
ПММА (26)	586,8
ПЭ (34)	476,9
ПП (35)	451,2
ТЭПК (31)	402,8
ПС (без ингибиторов горения) (30)	398,9
АБС (без ингибиторов горения) (29)	391,1
Полистирол	376,7
АБС (без ингибиторов горения)	344,5
Полиэфир ПЭТ (32)	316,0
Древесно-стружечная плита	227,1
Поликарбонат (5)	192,5
Полистирол (с ингибиторами горения)	189,3
<i>PRO Glas</i> (17)	170,4
ТГМ ПУ (27)	158,1
<i>ABS FV</i> (19)	152,4
ППО/ПС (18)	136,4
Поликарбонат	132,5
Фанера	119,6
ПС (с ингибиторами горения) (23)	109,8
Сосна (25 мм)	79,5
Дуб (25 мм)	79,5
Виниловая плитка	75,7
АБС (с ингибиторами горения) (20)	70,7
<i>FL PVC</i> (21)	56,8
Гипсокартонная плита	47,3
<i>PVC CIM</i> (8)	43,0
<i>PVC EXT</i> (13)	40,0
<i>LS PVC</i> (10)	39,3
<i>VTE 4</i> (4)	17,5

Кроме того, те же самые испытания в коническом калориметре, но с использованием только критериев выделения тепла, обладали почти идеальной способностью к предсказанию классификации натуральных испытаний облицовочных материалов в помещении по *ISO 9705* [80]. В соответствии с данными, приведенными в табл. 13.26, которые представляют собой результаты натуральных испытаний облицовочных материалов в помещении серии III (табл. 13.9): все материалы на основе жесткого ПВХ выделяли очень мало тепла, и они не вызывали кругового распространения огня.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Никакая часть данного издания не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца любых электронных устройств.

Таблица 13.18. Выделение тепла материалами из серии I (табл. 13.2), полученное в коническом калориметре (ASTM E 1354) при трех мощностях падающего теплового потока

№	Материал	Поток 20 кВт/м ²		Поток 40 кВт/м ²		Поток 70 кВт/м ²	
		Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²
1	PTEE	3	0,3	13	11,7	161	69,1
2	VTE 3	4	5,1	43	31,5		48,8
3	VTE 2	9	5,7	64	66,1	100	39,0
4	VTE 4	14	13,2	87	25,9	66	57,4
5	PCARB	16	0,1	429	119,2	342	121,7
6	VTE 1	19	12,2	77	48,1	120	63,4
7	CPVC	25	14,7	84	37,4	93	44,9
8	PVC CIM	40	3,0	175	24,3	191	93,0
9	PVC WC FR	72	36,5	92	51,7	134	65,5
10	PVC LS	75	6,6	111	73,6	126	75,5
11	XLPE	88	87,6	192	126,2	268	129,2
12	PVC WC SM	90	49,0	142	75,4	186	73,4
13	PVC EXT	102	2,9	183	90,8	190	96,5
14	PVC WC	116	47,3	167	95,7	232	94,4
15	ACR FR	117	20,5	176	86,7	242	77,2
16	PCARB B	144	35,4	420	134,7	535	143,5
17	PPO GLAS	154	111,0	276	125,8	336	125,7
18	PPO/PS	219	103,6	265	128,5	301	134,3
19	ABS FV	224	80,7	291	108,5	409	114,1
20	ABS FR	224	33,3	402	70,3	419	61,0
21	FL PVC	233	116,4	237	98,2	252	86,3
22	DFIR	237	46,5	221	64,1	196	50,0
23	PSFR	277	93,0	334	94,5	445	82,0
24	ACET	290	143,9	360	141,3	566	167,1
25	PU	290	9,4	710	13,2	1221	13,3
26	PMMA	409	691,5	665	827,9	938	757,1
27	THM PU	424	110,0	221	119,3	319	120,1
28	NYLON	517	188,0	1313	226,3	2019	233,8
29	ABS	614	160,0	944	162,5	1311	162,5
30	PS	723	202,6	1101	210,1	1555	197,8
31	EPDM	737	213,1	956	199,8	1215	215,7
32	PBT	850	96,7	1313	169,9	1934	197,4
33	PET	881	93,3	534	113,7	616	125,5
34	PE	913	161,9	1408	221,0	2735	227,5
35	PP	1170	231,3	1509	206,9	2421	231,1

вносит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.1, п.6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

сведения являются конфиденциальными и не подлежат разглашению. Публикация в сети Интернет без письменного разрешения ООО «ЦОП «Профессия» запрещена.

Настоящий документ является интеллектуальной собственностью ООО «ЦОП «Профессия» и не может быть воспроизведен, распространяется, передан, копирован, опубликован, использован в иных целях без письменного разрешения ООО «ЦОП «Профессия»

Таблица 13.19. Индексы пожарных характеристик материалов серии I (табл. 13.2), полученные в коническом калориметре (ASTM E 1354) при трех мощностях падающего теплового потока

№	Материал	ИПХ, с·м ² /кВт		
		Поток 20 кВт/м ²	Поток 40 кВт/м ²	Поток 70 кВт/м ²
1	PTFE	6780	889	1,56
2	VTE 3	2850	36,4	0,24
3	VTE 2	1301	21,4	6,01
4	VTE 4	1027	115	24,3
5	PCARB	5173	0,43	0,22
6	VTE 1	591	16,7	0,49
7	CPVC	392	7,44	4,06
8	PVC CIM	1343	0,42	0,24
9	PVC WC FR	3,49	0,50	0,09
10	PVC LS	72,4	1,65	0,34
11	XLPE	8,08	0,55	0,13
12	PVC WC SM	1,96	0,25	0,07
13	PVC EXT	31,4	0,46	0,25
14	PVC WC	1,00	0,16	0,05
15	ACR FR	1,70	0,22	0,05
16	PCARB B	474	0,34	0,08
17	PPO GLAS	3,03	0,16	0,09
18	PPO/PS	2,45	0,33	0,13
19	ABS FV	66,3	0,21	0,10
20	ABS FR	0,33	0,16	0,09
21	FL PVC	0,44	0,09	0,06
22	DFIR	1,10	0,15	0,06
23	PS FR	0,90	0,27	0,11
24	ACET	0,90	0,20	0,04
25	PU	0,04	0,0014	0,0008
26	PMMA	0,43	0,05	0,01
27	THM PU	0,72	0,28	0,12
28	NYLON	3,85	0,05	0,02
29	ABS	0,38	0,07	0,04
30	PS	0,58	0,09	0,03
31	EPDM	0,66	0,07	0,03
32	PBT	0,75	0,09	0,09
33	PET	0,82	0,22	0,07
34	PE	0,44	0,06	0,02
35	PP	0,19	0,06	0,02

В таблице также приведены общий выход дыма при полномасштабных испытаниях, а также дополнительные данные по задымлению, которые будут обсуждены позднее.

Невозможно привести какие-либо краткие сведения по выделению тепла для материалов на основе ПВХ, но ясно, что такие материалы выделяют крайне мало тепла и имеют высокие индексы пожарных характеристик, что ведет к низкой склонности к круговому распространению горения.

Таблица 13.20. Значения выделения тепла материалами для проводов и кабелей серии II (табл. 13.4), полученные в коническом калориметре (*ASTM E 1354*) при трех мощностях падающего теплового потока

№ материала	Поток 30 кВт/м ²		Поток 40 кВт/м ²		Поток 50 кВт/м ²	
	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²
36 В	182,4	52,8	220,2	68,2	170,2	35,8
37 В	143,0	30,8	170,6	39,2	153,6	32,8
38 В	221,7	42,9	208,2	39,2	252,4	39,2
39 В	235,2	46,6	98,5	41,7	276,9	53,8
40 В	189,1	53,6	282,7	81,6	250,2	63,2
41 НВ	139,6	33,1	151,5	55,8	150,2	57,1
42 НВ	10,0	2,0	63,5	13,8	62,6	13,1
43 НВ	868,8	137,6	1162,4	136,5	1532,1	155,8
44 НВ	256,3	94,5	300,1	106,5	275,9	87,9
45 НВ	196,4	88,0	275,5	89,6	342,3	98,9
46 НВ	189,2	57,4	225,9	89,4	191,8	53,3
47 НВ	505,4	129,8	548,3	108,4	365,8	89,2
48 НВ	206,0	50,9	172,3	59,9	196,0	68,3
53 В	20,0	2	87,0	25,9	100,0	27

Таблица 13.21. Значения выделения тепла облицовочными материалами серии III (таблица 13.9), полученные в коническом калориметре (*ASTM E 1354*) при четырех мощностях падающего теплового потока

№ материала	Поток 20 кВт/м ²		Поток 25 кВт/м ²		Поток 40 кВт/м ²		Поток 70 кВт/м ²	
	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²
57 В	109	12	105	21	224	26	270	31
58 НВ	385	85	367	78	435	140	661	139
59 В	62	21	54	34	91	27	95	49
60 В	17	23	42	15	54	20	94	29
61 НВ	363	38	351	52	233	59	297	74
62 НВ	158	10	165	18	264	36	341	46
63 НВ	62	20	124	13	109	45	183	56

Таблица 13.22. Значения выделения тепла материалами для проводов и кабелей серии IV (табл. 13.10), полученные в коническом калориметре (ASTM E 1354) при двух мощностях падающего теплового потока

№ материала	Поток 25 кВт/м ²		Поток 50 кВт/м ²	
	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²
64 НВ	118,9	77,7	109,3	120,0
65 НВ			165,2	152,4
66 НВ	100,1	102,8	111,8	122,2
67 НВ			150,4	138,4
68 НВ			478,5	130,5
69 НВ	8,2	1,6	120,0	82,9
70 НВ			154,9	84,4
71 НВ	54,3	29,0	84,4	42,3
72 НВ			111,8	122,3
73 НВ	86,0	74,1	125,7	110,2
74 НВ	167,3	160,3	270,8	154,7
75 НВ			179,1	152,7
76 НВ			322,9	160,7
77 НВ			118,1	130,1
78 НВ			517,0	177,4
79 НВ	20,2	12,9	32,4	38,6
80 НВ	8,2	2,2	118,7	52,9
81 В	21,1	15,3	55,3	38,8
82 НВ	451,7	66,7	799,5	130,6
83 НВ			157,0	117,3
84 НВ	488,3	107,3	1194,2	153,4
85 НВ			836,3	157,9
86 НВ	508,9	109,1	480,4	126,5
87 В	150,5	84,0	189,4	88,0
88 В	29,6	12,5	73,5	59,7

Таблица 13.23. Индексы пожарных характеристик материалов для проводов и кабелей серии II (табл. 13.4), полученные в коническом калориметре (ASTM E 1354) при трех мощностях падающего теплового потока

№ материала	ИПХ, с·м ² /кВт		
	Поток 30 кВт/м ²	Поток 40 кВт/м ²	Поток 50 кВт/м ²
36 В	0,603	0,268	0,220
37 В	0,524	0,255	0,186
38 В	0,368	0,300	0,155
39 В	0,287	0,381	0,072
40 В	0,338	0,104	0,090
41 НВ	0,706	0,333	0,276

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Настоящее издание является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия» и охраняется законом. Любое воспроизведение или распространение без письменного разрешения издательства является нарушением закона.

Таблица 13.23 (окончание)

№ материала	ИПХ, с·м ² /кВт		
	Поток 30 кВт/м ²	Поток 40 кВт/м ²	Поток 50 кВт/м ²
43 НВ	0,118	0,058	0,032
44 НВ	0,480	0,267	0,188
45 НВ	0,585	0,218	0,140
46 НВ	1,826	0,688	0,574
47 НВ	0,457	0,258	0,264
48 НВ	0,752	0,540	0,270
53 В	500	115	10,000

Таблица 13.24. Индексы пожарных характеристик облицовочных материалов серии III (табл. 13.9), полученные в коническом калориметре (ASTM E 1854) при четырех мощностях падающего теплового потока

№ материала	ИПХ, с·м ² /кВт			
	Поток 20 кВт/м ²	Поток 25 кВт/м ²	Поток 40 кВт/м ²	Поток 70 кВт/м ²
57 В	4,154	1,445	0,207	0,072
58 НВ	0,717	0,367	0,090	0,025
59 В	68,982	18,948	0,586	0,126
60 В	600	8,177	3,118	0,640
61 НВ	5,970	2,832	0,341	0,086
62 НВ	4,858	0,468	0,142	0,035
63 НВ	15,925	0,667	0,207	0,055

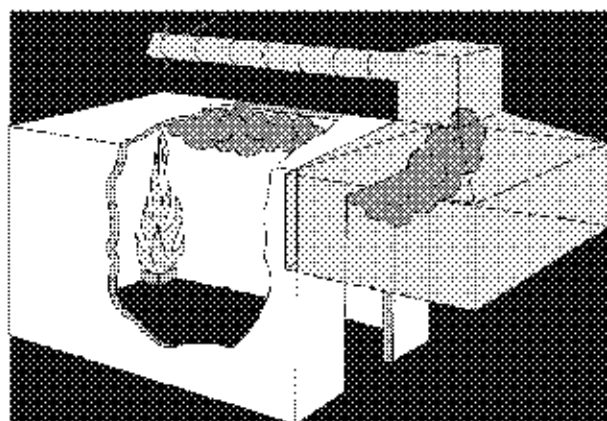


Рис. 13.9. Схема натурального испытания облицовочных материалов в помещении

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

судебная экспертиза № 2011620038 по адресу www.katkovskiy.ru Категория авторских прав

Нельзя использовать материалы книги и/или ее фрагменты в любых целях, кроме как для личного пользования. Любое использование в иных целях без письменного разрешения автора является нарушением авторских прав.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний 507

Таблица 13.25. Индексы пожарных характеристик материалов для проводов и кабелей серии IV (табл. 13.10), полученные в коническом калориметре (ASTM E 1354) при двух мощностях падающего теплового потока

№ материала	ИПХ, с·м ² /кВт	
	Поток 20 кВт/м ²	Поток 25 кВт/м ²
64 НВ	3,29	0,86
65 НВ		0,81
66 НВ	1,79	0,80
67 НВ		0,59
68 НВ		0,12
69 НВ	1216	
70 НВ		0,47
71 НВ	2,33	0,29
72 НВ		0,98
73 НВ	4,76	0,93
74 НВ	3,69	0,50
75 НВ		0,40
76 НВ		0,18
77 НВ		0,77
78 НВ		0,16
79 НВ	495	309
80 НВ	1220	191
81 В	475	
82 НВ	0,49	0,07
83 НВ		0,14
84 НВ	0,40	0,04
85 НВ		0,10
86 НВ	0,88	0,22
87 В	0,71	0,15
88 В	16,81	0,85

Таблица 13.26. Выделение тепла и дыма из облицовочных материалов серии III (табл. 13.9) в натуральных испытаниях облицовочных материалов в помещении по сравнению с данными по дыму ASTM E 662

№ материала	Средняя СВТ, кВт	ТВТ, МДж	Выход дыма, г	ASTM E 662, Dm
57 В	2,6	29,9	368	780
58 НВ	73,2	85,2	868	106
59 В	0,0	25,6	202	94
60 В	3,0	30,2	26	58
61 НВ	135,6	133,9	4218	247
62 НВ	54,0	70,2	3432	900
63 НВ	10,9	36,6	483	435

Настоящее издание является частью коллекции документов и материалов, собранных в рамках проекта «Информационно-методическое обеспечение деятельности органов государственной власти, органов местного самоуправления, общественных организаций и иных субъектов деятельности»

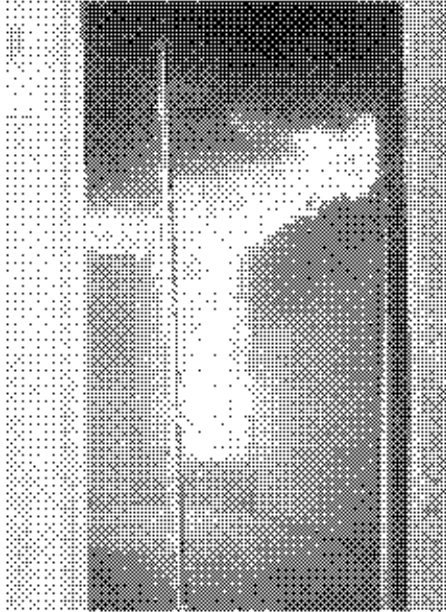


Рис. 13.10. Натурное испытания облицовочных материалов в помещении: интенсивность пламени при начале воздействия на материал



Рис. 13.11. Натурное испытания облицовочных материалов в помещении: материал, достигший состояния кругового распространения горения

13.5.6. Задымленность

Задымленность (снижение светопередачи) является серьезной проблемой при пожаре, поскольку ухудшение видимости затрудняет как самостоятельное спасение от пожара, так и работу спасателей. Основной причиной ухудшения видимости при пожаре являются выбросы дыма. Это снижение видимости является следствием комбинации двух факторов: сколько материала сгорает в реальном огне (количество которого будет меньше, если материал обладает лучшими пожарными характеристиками) и сколько дыма выделяется при сгорании единицы материала.

Несмотря на понимание, что задымление следует измерять в крупномасштабных испытаниях или методом, который поможет предсказать выделение дыма при широком распространении огня, традиционным методом испытаний для измерения дымовыделения горящими продуктами является вертикальная дымовая камера (ASTM E 662 [81], рис. 13.12).

Результаты испытаний выражены количественным термином «удельная оптическая плотность», который определен в стандарте испытания. В настоящее время обнаружены серьезные недостатки этого метода. Самой важной проблемой является искажение данных по задымленности, получаемых при реальных пожарах и для

плавящихся материалов, таких как термопласты [82–86]. Когда материалы, которые плавятся или каплют при воздействии пламени, при испытании в дымовой камере размещаются вертикально, некоторые количества жидкого материала могут избежать воздействия теплоизлучающего источника [87]. Это означает, что некоторое количество материала не сгорает во время испытания (и не дает дыма), что предполагает искаженный результат испытания. При реальном пожаре весь материал сгорит и даст дым. Если такие образцы разместить горизонтально, они будут сгорать полностью. В табл. 13.27 приведены результаты испытаний в дымовой камере для некоторых материалов.

Таблица 13.27. Данные о максимальной удельной оптической плотности для материалов по ASTM E 662

Материал, <i>F</i> или <i>NF</i>	В или НВ	Dm	Толщина, мм
АБС <i>F</i>	НВ	780	6
Полистирол <i>F</i>	НВ	780	6
АБС <i>NF</i>	НВ	780	6
Полипропилен <i>NF</i>	НВ	780	6
Вспененный натуральный каучук <i>F</i>	НВ	660	6
ПВХ, жесткий <i>F</i>	В	585	6
ПВХ, жесткий <i>NF</i>	В	470	6
Полиэтилен <i>NF</i>	НВ	470	6
Черный орех <i>NF</i>	НВ	460	6
Полистирол <i>NF</i>	НВ	395	6
Красный дуб <i>NF</i>	НВ	395	6
Дугласова пихта <i>NF</i>	НВ	380	6
Вспененный натуральный каучук <i>NF</i>	НВ	372	6
Белая сосна <i>NF</i>	НВ	325	6
Найлоновая ткань <i>NF</i>	НВ	320	8
Найлоновая ткань <i>F</i>	НВ	269	8
Дугласова пихта <i>F</i>	НВ	156	6
Белая сосна <i>F</i>	НВ	155	6
Полиэтилен <i>F</i>	НВ	150	6
Полипропилен <i>F</i>	НВ	119	6
Черный орех <i>F</i>	НВ	91	6
Красный дуб <i>F</i>	НВ	76	6
ПТФЭ <i>F</i>	НВ	58	6
ПТФЭ <i>NF</i>	НВ	0	6

Конический калориметр, представляющий собой динамическое испытание непрерывного воспламенения, может также быть использован для оценки задымленности. Градации обычно бывают весьма отличными от других, установленных с помощью статической дымовой камеры. В табл. 13.28–13.31 приведены данные по задымленности от конического калориметра для материалов серий I–IV.

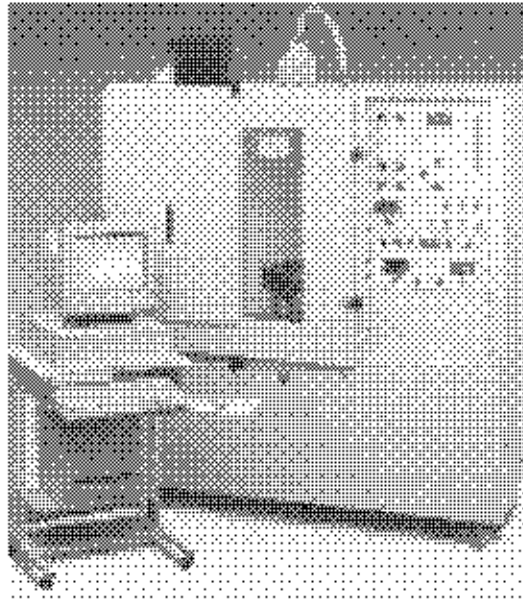


Рис. 13.12. Испытание в дымовой камере HBC (ASTM E 662)

Для компенсации неполного использования образца было предложено несколько эмпирических параметров, одним из которых является так называемый дымовой фактор (*SmkFct*), определяемый в калориметрах с малыми скоростями выделения тепла [88]. Он объединяет два ранее упомянутых аспекта: матирование света (когда выделяется весь дым) и пиковую скорость выделения тепла. Альтернативным параметром является дымовой параметр (*SmkPar*), основанный на удельной площади тушения (другая мера выделения дыма в коническом калориметре) и пиковой скорости выделения тепла. Результаты приведены в табл. 13.28–13.31; данные демонстрируют, что при правильной оценке материалы на основе ПВХ выделяют дым в тех же количествах, что и большинство других материалов, а в некоторых случаях и меньше, если соответствующим образом составлена их рецептура.

Подавляющее большинство материалов с низким распространением пламени (или низким выделением тепла) демонстрируют также и низкое выделение дыма. Однако как было показано в нескольких сериях натуральных испытаний облицовочных материалов, около 10% этих материалов (8 из 84) продемонстрировали характеристики выделения тепла (или роста пламени), соответствующие требованиям, но имели очень высокое дымовыделение [89, 90], чем могли бы вызвать серьезные проблемы при пожаре в зданиях. Опираясь на общее представление, что видимость в 4 м вполне достаточна для людей, знакомых с окружающей обстановкой [91], в американских отраслевых кодексах сформулировали критерии о возможности/невозможности прохождения дыма на основе натуральных испытаний облицовочных материалов как альтернативы испытанию в туннеле Штейнера (ASTM E 84).

Таблица 13.28. Данные по задымлению в коническом калориметре для материалов серни I (табл. 13.2) при трех мощностях падающего теплового потока

Материал	Поток 20 кВт/м ²			Поток 40 кВт/м ²			Поток 70 кВт/м ²		
	ПДВ, м ² /г	ТДВ (-)	SmkFct, МВт/м ²	ПДВ, м ² /г	ТДВ (-)	SmkFct, МВт/м ²	ПДВ, м ² /г	ТДВ (-)	SmkFct, МВт/м ²
1	0	200	0,4	673	376	0,3	33	764	4,4
2	305	730	0,4	319	1571	13,5	302	2077	42,4
3	94	422	0,6	358	2253	24,9	266	1725	80,3
4	131	417	1,1	246	670	35,9	174	945	25,7
5	3	15	0,1	993	3620	733,2	978	3900	728,4
6	331	1249	4,3	547	3198	76,1	572	4888	239,1
7	51	225	1,3	18	200	3,8	33	405	7,9
8	96	934	13,7	569	6653	298,2	1041	6920	701,8
9	440	2149	27,7	566	2391	104,6	664	3754	233,9
10	54	465	9,3	591	1937	78,6	528	2285	148,6
11	607	337	1,5	93	337	24,0	198	1427	133,8
12	645	4127	77,6	937	5330	473,0	1020	6512	372,6
13	186	1227	24,3	3459	7027	459,6	1130	3917	1143,8
14	676	3608	100,4	939	5652	503,5	1046	6419	969,7
15	512	1409	65,0	339	6325	535,0	951	7736	1363,9
16	415	1033	2,7	314	3142	616,0	379	4734	1124,1
17	0	4145	1,3	1342	5550	353,3	1334	6160	1330,5
18	0	7330	25,9	1731	3056	1143,3	1627	7330	1519,0
19	0	6650	22,3	1527	9692	1499,2	1243	3612	2561,8
20	0	9053	456,2	1772	9705	3740,9	1331	3222	3433,2
21	914	4912	431,6	1053	6075	914,5	1156	6309	1277,0
22	114	313	30,4	65	237	42,9	96	307	59,7
23	365	12090	290,1	1370	12799	3461,7	1445	10575	4490,1
24	74	249	13,0	10	193	17,5	25	477	103,3
25	225	133	33,1	572	301	134,4	545	237	239,9
26	67	2506	51,6	77	3646	429,0	97	3009	1012,1
27	0	3970	216,3	566	3592	367,6	634	4037	746,1
28	113	1966	2,7	217	3033	337,9	251	2130	403,4
29	0	5520	793,3	335	4773	4457,4	666	3337	5035,5
30	107	6653	44,6	1293	7733	6791,5	352	5906	9152,3
31	0	7795	23,6	1014	7570	5735,4	1162	3536	10375,9
32	7	41362	1,4	466	3941	4711,2	660	4704	9656,5
33	1	2303	2,3	236	2337	1207,9	503	4009	2355,9
34	1932	392	29,9	299	1370	1322,0	275	4009	3975,3
35	0	2700	536,0	475	2503	3416,5	429	2317	5509,4

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 п. 5 и п. 6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Невозможно использовать этот материал для размещения в соц. сетях без согласия автора.

Таблица 13.29. Данные по задымлению в коническом калориметре для материалов для проводов и кабелей серии II (табл. 13.4) при трех мощностях падающего теплового потока

№	Материал	В или НВ	Поток 30 кВт/м ²		Поток 40 кВт/м ²		Поток 50 кВт/м ²	
			ПДВ, м ² /кг	SmkPar, МВт/кг	ПДВ, м ² /кг	SmkPar, МВт/кг	ПДВ, м ² /кг	SmkPar, МВт/кг
36	PVC WC FRR A	В	1089	199	1240	278	1415	241
37	PVC WC FRR A 2	В	1018	145	1187	202	1258	198
38	PVC WC FR 2	В	1278	288	1411	294	1588	387
39	PVC WC FRR A 3	В	1842	816	1627	160	1654	458
40	PVC WC	В	1078	208	1665	471	1668	416
41	CSPE	НВ	289	40	406	62	2511	877
42	PTFE	НВ	66		9	4		1
43	LDPE	НВ	525	456	511	594	488	740
44	EVA AOT+	НВ	367	94	384	100	364	101
45	EPR AOT++	НВ	242	48	336	98	411	141
46	EVA AOT++	НВ	307	58	390	88	358	69
47	EVA AOT Si	НВ	515	260	328	180	479	175
48	ECA AOT Perox	НВ	87	8	59	10	198	89
58	VTE Cab	В	160	8	246	21	320	82

Таблица 13.30. Данные по задымлению в коническом калориметре для облицовочных материалов серии III (табл. 13.9) при четырех мощностях падающего теплового потока

№ материала	ТДВ (-)	Пиковая СВД, л/с		ПДВ, м ² /кг
		SmkFct, МВт/м ²	Поток 20 кВт/м ²	
57 В	691	9,98	11	279,17
58 НВ	871	6,58	45	122,80
59 В	199	0,92	2	84,95
60 В	115	0,86	0,4	27,66
61 НВ	1988	16,40	16	129,69
62 НВ	2128	22,46	124	881,28
68 НВ	225	2,51	4	58,22
Поток 25 кВт/м ²				
57 В	1241	9,62	85	420,45
58 НВ	688	2,85	78	101,28
59 В	148	0,50	8	27,88
60 В	59	0,89	2	17,15
61 НВ	1569	14,01	1	82,50
62 НВ	4284	88,51	599	1221,50
68 НВ	682	10,61	49	205,55

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

13.5. Свойства при нагреве и соответствующие методы испытаний

513

Таблица 13.30 (окончание)

№ материала	ТДВ (-)	Пиковая СВД, л/с	<i>SmkFct</i> , МВт/м ²	ПДВ, м ² /кг
Поток 20 кВт/м ²				
57 В	1618	26,15	886	457,50
58 НВ	859	6,95	121	54,91
59 В	826	6,56	24	81,22
60 В	124	2,82	6	86,86
61 НВ	1612	8,21	159	455,85
62 НВ	4941	50,41	1290	1089,50
63 НВ	1617	18,99	145	849,60
Поток 70 кВт/м ²				
57 В	2171	42,66	577	560,10
58 НВ	645	4,11	869	89,64
59 В	1074	11,65	90	241,45
60 В	409	4,11	80	112,70
61 НВ	2072	14,40	499	498,80
62 НВ	5878	78,07	1945	1174,00
63 НВ	2232	88,21	885	482,28

Таблица 13.31. Данные по задымлению в коническом калориметре для материалов для проводов и кабелей серии IV (табл. 13.10) при двух мощностях падающего теплового потока

№	Сокращение	В или НВ	Тепловой поток, кВт/м ²	ПДВ, кг/м ²	ТДВ (-)	<i>SmkFct</i> , МВт/м ²	Пиковая СВД, л/с
64	<i>XLPO Hydr</i>	НВ	25	0,086	888	6,7	1,21
66	<i>CPE Fill</i>	НВ	25	0,487	2076	50,1	5,25
69	<i>PEI</i>	НВ	25	0,864	56	0,1	0,22
71	<i>PPIm</i>	НВ	25	0,174	848	2,8	1,05
78	<i>XLPO Min Fill</i>	НВ	25	0,085	148	1,1	0,65
74	<i>XLPO ATH 1</i>	НВ	25	0,284	1817	8,5	2,51
79	<i>PVDF</i>	НВ	25	0,076	509	0,8	0,68
80	<i>PTFE</i>	НВ	25	0,278	122	0,2	0,35
81	<i>PVC Flex</i>	В	25	0,102	448	2,8	1,85
82	<i>PE</i>	НВ	25	0,152	899	9,2	4,28
84	<i>EVA PO</i>	НВ	25	0,424	1642	68,9	7,62
86	<i>XLPOBr</i>	НВ	25	0,958	5000	5,9	26,08
87	<i>PVC Flex 2</i>	В	25	0,767	4488	168,8	9,44
88	<i>PVC Flex 3</i>	В	25	0,050	178	2,7	1,14
64	<i>XLPO Hydr</i>	НВ	50	0,200	1807	82,5	1,85
65	<i>HDPE/Cl</i>	НВ	50	1,118	6688	846,4	11,05
66	<i>CPE Fill</i>	НВ	50	0,562	8407	146,0	6,09

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.1, п.6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Настоящая публикация подготовлена по формуле без предоставления информации о результатах испытаний и/или о состоянии материалов. Все материалы, представленные в публикации, являются объектами авторского права и/или интеллектуальной собственности.

Таблица 13.31 (окончание)

№	Сокращение	В или НВ	Тепловой поток, кВт/м ²	ПВД, кг/м ²	ТДВ (-)	SmkFct, МВт/м ²	Пиковая СВД, л/с
67	EVA AOT	НВ	50	0,896	2898	46,1	4,29
68	PPO/PS	НВ	50	1,881	8285	2746,8	81,16
69	PEI	НВ	50	0,202	862	81,2	4,47
70	PEI/Si	НВ	50	1,096	5186	291,6	11,85
71	PPiπ	НВ	50	0,281	851	7,6	1,42
72	PO Fill	НВ	50	0,847	1959	22,8	2,87
78	XLPO Min Fill	НВ	50	0,104	549	28,4	1,69
74	XLPO AOT1	НВ	50	0,849	2164	88,8	5,06
75	XLPO AOT2	НВ	50	0,296	1782	78,0	2,91
76	EVA Min Fill	НВ	50	0,268	1488	167,0	4,18
77	PO Min Fill	НВ	50	0,108	517	28,6	1,17
78	XLPE/C1	НВ	50	0,967	6189	1544,5	17,79
79	PVDF	НВ	50	0,061	540	8,1	3,24
80	PTFE	НВ	50	0,040	481	5,8	1,88
81	PVC Flex	В	50	0,144	786	18,4	2,91
82	PE	НВ	50	0,686	2480	746,5	9,05
88	DFIR	НВ	50	0,044	870	11,0	1,85
84	EVA PO	НВ	50	0,446	2298	1761,6	18,82
85	NYLON2	НВ	50	0,258	1884	875,6	9,56
86	XLPO Br	НВ	50	0,978	6188	2167,5	27,08
87	PVC Flex 2	В	50	0,920	5540	582,7	18,82
88	PVC Flex 3	В	50	0,107	609	16,0	1,80

13.6. Ингибирование горения и подавление дыма

Выделение тепла любым материалом, включая материалы на основе ПВХ, можно уменьшить добавлением в состав смеси ингибиторов горения. Таким образом, разрабатываются эластичные материалы на основе ПВХ, которые имеют чрезвычайно низкое выделение тепла, как показано, например, в табл. 13.32 и 13.33 для облицовочных материалов и материалов для кабелей, применяемых внутри помещений, на основе ПВХ.

Следующие добавки присутствуют в составах, указанных в табл. 13.32 и 13.33:

- Тригидрат оксида алюминия (AOT)
- Октамолибденат аммония (OMA)
- Оксид сурьмы (Sb₂O₃)
- Карбонат кальция (CaCO₃)
- Хлорированный парафин (ClPar)
- Диоктилфталат (ДОФ)

Таблица 13.32. Свойства материалов на основе ПВХ с рецептурами для облицовочных материалов, содержащих различные системы ингибиторов горения (конический калориметр при 50 кВт/м²; толщина образца 6 мм)

Добавки	Пиковая СВТ, кВт/м ²	Средняя СВД, кВт/м ²	ПВД, мг/г	ТВД (-)	$SmkFct_i$, МВт/м ²	Тепл. комб., МДж/кг
ДОФ 40 + Са 20 (осн. материал)	228	146	1198	71	16,2	16,9
ДОФ 30 + Са 20 + Sb ₂ O ₃ 8	167	116	876	68	10,5	14,0
ДОФ 40 + Са 20 + Sb ₂ O ₃ 8	191	127	1011	73	13,9	11,2
ДОФ 50 + Са 20 + Sb ₂ O ₃ 8	208	132	1070	76	15,4	13,0
ДОФ 40 + MgOH 20 + Sb ₂ O ₃ 8	135	104	842	48	6,5	10,8
ИДДФФ 40 + MgOH 20	90	88	775	34	3,4	11,9
ИДДФФ 35 + MgOH 20	91	89	723	36	3,9	11,3
ИДДФФ 40 + MgCO ₃ 30	102	84	695	36	3,7	9,8
ИДДФФ 40 + MgCO ₃ 30 (альтерн. ПВХ)	94	79	661	30	2,8	10,7
ЭГДФФ 40 + MgOH 20	102	83	719	32	4,0	11,7
ТАФ 40 + MgOH 20	99	81	834	44	4,3	9,9
ТАФ 50 + MgOH 20	99	82	805	41	4,0	10,1
ТИПФФ 40 + MgOH 20	107	85	872	48	5,1	9,3
ТИПФФ 50 + MgOH 20	109	90	908	52	5,6	9,6
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + ClPar 30	95	77	596	33	3,2	8,5
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + ClPar 20	91	73	640	34	4,0	8,3
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + ClPar 10	81	69	692	33	2,7	8,8
ИДДФФ 40 + ZS 10	199	102	855	56	8,9	10,5
ИДДФФ 40 + ZS 30	165	101	861	53	8,7	13,0
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + OMA 10	105	80	574	26	2,8	10,6
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + OMA 30	83	63	375	14	1,2	11,0
ИДДФФ 40 + MgOH 20 + OMA 50	98	67	301	12	1,2	10,4

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Электронная книга является интеллектуальной собственностью автора. Размещение в сети Интернет и создание копий без письменного разрешения автора является нарушением авторских прав. <http://www.e-library.ru>

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения автора и издателя. Электронная книга является интеллектуальной собственностью автора.

- 2-Этилгексилдифенилфосфат (ЭГДФФ)
- изодецилдифенилфосфат (ИДДФФ)
- комплекс карбоната магния ($MgCO_3$)
- гидроксид магния ($MgOH$)
- триарилфосфат (ТАФ)
- триизопропилфенилфосфат (ТИПФФ)
- гидроксистаннат цинка (ZnH)
- станнат цинка ($ZnSn$)
- сульфид цинка (ZnS)

Таблица 13.33. Свойства материалов на основе ПВХ с рецептурами для кабелей, применяемых внутри помещений, содержащих различные системы ингибиторов горения (конический калориметр при 40 кВт/м²; толщина образца 3 мм)

Добавки	Пиковая СВТ, кВт/м ²	Средняя СВД, кВт/м ²	ПВД, м ² /г	ТВД, (-)	$SmkFct$, МВт/м ²	Тепл. комб., МДж/кг
Неогнезащищенный ПВХ ПК с ДОФ	288	170	1665	6000	1000	15,7
ИДДФФ 30	161	47	788	3339	477	12,9
ИДДФФ 30+ АОТ 30	132	76	777	2944	278	11,5
ИДДФФ 30+ АОТ 30 + Sb_2O_3 10	134	64	538	2315	235	12,0
ИДДФФ 30+ АОТ 30 + ZnH 10	158	83	555	1617	158	10,7
ИДДФФ 30+ АОТ 30 + $ZnSn$ 10	128	80	719	2485	214	10,8
ИДДФФ 30+ АОТ 30 + ОМА 10	127	94	488	1449	116	11,4
ИДДФФ 30+ АОТ 30 + ОМА 5 + $ZnSn$ 5	117	76	565	1758	136	11,4

Наиболее интересные новые эластичные (пластифицированные) типы компаундов на основе ПВХ — это смеси, применяемые для облицовки кабелей, используемых внутри помещений. В табл. 13.33 и 13.34 приведены некоторые свойства выделения тепла для нескольких (экспериментальных) материалов, поскольку данные по большинству коммерческих материалов недоступны для общего использования.

Ясно, что эти эластичные (пластифицированные) материалы на основе ПВХ работают как жесткий ПВХ, а иногда и лучше.

Таблица 13.34. Свойства экспериментальных материалов на основе ПВХ для облицовки кабелей, применяемых внутри помещений (конический калориметр, две мощности теплового потока; толщина образца 6 мм)

	Тепловой поток, кВт/м ²	Время воспламенения, с	Пиковая СВТ, кВт/м ²	ТВТ, МДж/м ²	Средняя Э СВТ, кВт/м ²	ПВД, м ² /г
Plenum X1	40	175	60,2	28	37,5	57
Plenum X2	40	51	32,4	19	18,2	195
Plenum X3	40	44	75,0	38	50,7	132
Plenum X4	40	64	62,5	35	41,6	108
Plenum X5	40	72	46,2	24	24,1	79
Plenum X6	40	73	65,5	32	43,5	89
Plenum X7	40	65	93,8	53	58,6	135
Plenum X8	40	65	68,9	36	53,1	103
Plenum X9	40	62	60,1	37	36,6	67
Plenum X10	40	65	50,4	37	34,6	115
Plenum X11	40	73	64,8	34	50,1	136
Plenum X1	70	24	126,2	79	85,8	166
Plenum X2	70	15	68,5	44	47,0	93
Plenum X3	70	16	127,3	82	93,9	339
Plenum X4	70	23	120,6	82	76,9	246
Plenum X5	70	20	117,9	86	77,0	209
Plenum X6	70	24	104,1	78	76,9	191
Plenum X7	70	21	132,2	87	86,6	262
Plenum X8	70	19	119,2	85	83,6	276
Plenum X9	70	20	99,5	85	79,5	262
Plenum X10	70	19	101,6	83	71,4	290
Plenum X11	70	20	124,7	84	83,2	285

13.6.1. Токсичность дыма

Большинство смертей при пожарах являются результатом вдыхания дыма и продуктов горения, а не последствиями ожогов. В течение многих лет различные организации пытались разработать методы испытаний и руководящие документы по ограничению токсичности дыма, но дискуссии по интерпретации результатов или требований по использованию подопытных животных продолжаются до сих пор. Сейчас многими специалистами по пожарам принимаются следующие позиции [92–99]:

1. Большинство смертей при пожаре происходит, когда пожар становится крупномасштабным. Действительно, американская статистика указывает на то, что такие пожары приводят к более чем в шесть раз большему количеству смертей, чем все остальные пожары. Это иллюстрируется статистикой Национальной

ассоциации пожарной безопасности США по пожарам в период с 1986 по 1990 г. (табл. 13.35 [100, 101]).

Таблица 13.35. Статистика средних ежегодных смертей вследствие пожаров в Соединенных Штатах в период с 1986 по 1990 г.

Позиции	Количество смертей от пожаров	Процент от общего количества
<i>Пожары при круговом развитии горения</i>		
Гражданские лица, погибшие только от вдыхания дыма	621	78,8
Гражданские лица, погибшие только от ожогов	125	58,1
Гражданские лица, погибшие от комбинации вдыхания дыма и ожогов	2406	83,8
Комбинация всех вышеупомянутых позиций	3152	80,9
<i>Другие данные, представленные для сравнения</i>		
Общее число смертей гражданских лиц при пожарах в помещениях	3896	
Общее число смертей гражданских лиц при пожарах в помещениях, связанных с поджогами	670	17,2
Общее число смертей гражданских лиц при пожарах	5896	

- Концентрации угарного газа в атмосферах пожаров с круговым развитием горения (пожарах, которые с наибольшей вероятностью вызывают смерть) определяются геометрическими параметрами и доступностью кислорода, но практически не подвержены воздействию химических структур топлив.
- Выходы СО в полномасштабных пожарах с круговым развитием горения приблизительно равны 0,2 г/г, что может быть пересчитано в соответствующую токсичность, равную 25 мг/л [98, 99]. Этот согласованный выход СО иллюстрируется серией из 24 исследований, чьи результаты приведены в табл. 13.36 [102–107].

Таблица 13.36. Выходы угарного газа при пожарах

Материал	Выход	Ссылка	Организация
Фанерные стены, потолки из древесно-волоконистых плит	0,35	Бадник, 1978	Министерство жилищного строительства и городского развития (МЖСГР)
Огнеупорные фанерные стены, потолки из древесно-волоконистых плит	0,42	Бадник, 1978	МЖСГР

Таблица 13.36 (окончание)

Материал	Выход	Ссылка	Организация
Фанерные стены без потолка	0,10	Бадник, 1978	МЖСГР
Кресло с мягкой обивкой, кровать, огнеупорные фанерные стены	0,86	Бадник и др., 1978	МЖСГР
Фанерные стены, кровать	0,81	Бадник и др., 1978	МЖСГР
Фанерные стены, деревянные брусья, целлюлозная потолочная плитка	0,29	Левин и Нельсон, 1990	НИСТ
Неогнеупорный стул, ТВ-установка, кабели и т. д.	0,22	Бабраукас и др., 1988	FRCA
Огнеупорный стул, ТВ установка, кабели и т. д.	0,28	Бабраукас и др., 1988	FRCA
Стены из ПММА	0,28	НИСТ, неопубликовано	НИСТ
Деревянные брусски	0,15	Готтак и др., 1992	VPI
Эластичный пенополиуретан	0,25	Готтак и др., 1992	VPI
ПММА	0,80	Готтак и др., 1992	VPI
Гексан	0,28	Готтак и др., 1992	VPI
Пропан	0,28	Бейлер, 1986	Гарвард
Пропен	0,20	Бейлер, 1986	Гарвард
Гексаны	0,20	Бейлер, 1986	Гарвард
Толуол	0,11	Бейлер, 1986	Гарвард
Метанол	0,24	Бейлер, 1986	Гарвард
Этанол	0,22	Бейлер, 1986	Гарвард
Изопропанол	0,17	Бейлер, 1986	Гарвард
Ацетон	0,80	Бейлер, 1986	Гарвард
Полиэтилен	0,18	Бейлер, 1986	Гарвард
ПММА	0,19	Бейлер, 1986	Гарвард
Сосна	0,14	Бейлер, 1986	Гарвард
Средний выход CO	0,286	24 случая	5 исследований

4. Значения токсической активности, полученные наиболее подходящим испытанием на токсичность дыма (теплоизлучательное испытание НИСТ, использующее крыс как подопытных животных, но только для подтверждения, стандартизованное по *ASTM E 1678* [108] и *NFPA 269* [109]), были хорошо обоснованы по отношению к токсичности при полномасштабных пожарах. Диапазон токсической активности дыма почти для всех материалов (включая ПВХ) так мал, что он теряется в сравнении с диапазонами токсических активностей обычных ядов [41]. Следовательно, весь дым чрезвычайно токсичен, практически вне зависимости от того, какой материал горит.

5. Следовательно, любая токсическая активность ($LC50$) выше 8 мг/л будет включена в токсичность атмосферы и не имеет последствий. Таким образом, значение 8 или выше будет преобразовано к 8 мг/л для отчетности. Более того, поэтому почти все обычные материалы имеют практически одинаковую токсичность дыма; их совместная пожарная угроза не является функцией токсической активности дыма.
6. Всестороннее комплексное изучение смертей от пожаров (или не от пожаров) показывает, что их сопровождает вдыхание угарного газа [97, 98, 102].

13.6.2. Моделирование пожаров и оценка опасности пожара

Пожарная безопасность обычно достигается, когда используемые материалы отвечают некоторым заданным целям безопасности. Однако достигнуть этого можно только комбинируя различные свойства материалов и рассчитывая их свойства на основе конкретных моделей пожара. Расчеты, основанные на глубоком понимании огня и его окружения, проводятся по полевым и зонным моделям. С другой стороны, в настоящее время уже существуют корреляционные модели пожаров [например, 110] и продолжают появляться новые, которые используют результаты пожарных испытаний, полученных на установках по технике пожарной безопасности, и предсказывают последствия полномасштабных пожаров.

Большинство методик, наиболее часто используемых в требованиях пожарной безопасности (стандартные испытания по воспламеняемости), были разработаны много лет назад и поэтому имеют некоторые недостатки при применении к современным материалам. Типичным примером являются термопласты и проблема их плавления. Поскольку ПВХ обычно не расплавляется при воздействии пламени, он демонстрирует худшие результаты при традиционных испытаниях, чем другие термопласты, что приводит к неправильным выводам при их интерпретации.

Это отразилось на разработке методов (часть из которых является национальными стандартами и указаниями, например, для перевозок железнодорожным транспортом [111], оборудования помещений здравоохранения [112], а также предотвращения кругового развития горения [113]), где рассматриваются все характерные свойства и целые сценарии пожаров в противоположность критериям типа «прошел/не прошел», основанных на индивидуальных испытаниях.

Литература

1. ASTM E 176, Standard Terminology of Fire Standards, E176, Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
2. Beyler, C. L. and Hirschler, M. M., «Thermal Decomposition of Polymers», Section 1, pp. 1/110–1/131, in SFPE Handbook of Fire Protection Engineering, 3rd ed., Soc. Fire Prot. Engrs, Boston, MA (2002). Editor P. J. DiNenno.
3. Cullis, C. F. and Hirschler, M. M., «The significance of thermoanalytical measurements in the assessment of polymer flammability», Polymer (1983) 24, pp. 834–840.
4. Hirschler, M. M., «Thermal analysis and flammability of polymers: Effect of halogen-metal additive systems», Europ. Polymer J., (1983) 19, pp. 121–129.

5. Hirschler, M. M., «Flammability and Fire Performance of Polymers», in: Brady, R. F. (Ed.), *Comprehensive Desk Reference of Polymer Characterization and Analysis*, (2003) Chapter 26, pp. 700–738, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
6. Hirschler, M. M., «Effect of oxygen on the thermal decomposition of poly(vinylidene fluoride)», *Europ. Polymer J.* (1982) 18, pp. 463–467.
7. Hirschler, M. M., «Thermal decomposition (STA and DSC) of poly (vinyl chloride) compounds under a variety of atmospheres and heating rates», *Europ. Polymer J.* (1986) 22, pp. 153–160.
8. Weil, E. D., Hansen, R. N., and Patel, N., in: Nelson, G. L. (Ed.), *Fire and Polymers: Hazards Identification and Prevention*, ACS Symposium Series 425 (1990) Chapter 8, pp. 97–108, Developed from Symp. at 197th ACS Mtg (1989) April 9–14, Dallas, TX, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
9. Montaudo, G. and Puglisi, C., *Polymer Degradation and Stability* (1991) 33, pp. 229–262.
10. Hirschler, M. M., «Evolution of Hydrogen Chloride Following Thermal Decomposition of Poly(Vinyl Chloride)», in Lewin, M., (Ed.), *Proc. Sixteenth BCC Conf. Flame Retardancy of Polymeric Materials* (2005) May 23–25, Stamford, CT, Publ. Bus. Comm. Co., Norwalk, CT.
11. Starnes, Jr., W. H. and Girois, S., in: Pethrick, R. A. (Ed.), *Polymer Yearbook*, (1995) 12, p. 105, Gordon & Breach Publ.
12. Starnes, Jr., W. H. and Edelson, D., *Macromolecules* (1979) 12, p. 797.
13. Edelson, D., Lum, R. M., Reents Jr., W. D., Starnes Jr., W. H. and Westcott, Jr., L. D., *Proc. Nineteenth (Int.) Symp. on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1982), pp. 807–814.
14. Minsker, K. S., Klesov, S. V., Yanborisov, V. M., Berlin, A. A., and Zaikov, G. E., *Polymer Degradation and Stability* (1986) 16, pp. 99–133.
15. Simon, P., et al., «Kinetics of polymer degradation involving the splitting off of small molecules. Parts 1–7», *Polymer Degradation and Stability* (1992) 29, pp. 155, 253, 263; (1992) 35, pp. 45, 157, 249; and (1992) 36, p. 85.
16. Jeng, J. P., Terranova, S. A., Bonaplata, E., Goldsmith, K., Williams, D. M., Wojciechowski, B. J., and Starnes, Jr., W. H., *Amer. Chem. Soc. Symposium Series No. 599*, (1995), p. 118, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
17. Pike, R. D., Starnes, Jr., W. H., Jeng, J. P., Bryant, W. S., Kourtezi, P., Adams, C. W., Bunge, S. D., Rang, Y. M., Kim, A. S., Kim, J. H., Macko, J. A., and O'Brien, C. P., *Macromolecules* (1997) 30, p. 6957.
18. Starnes, Jr., W. H., Frantz, S., and Chung, H. T., *Polymer Degradation and Stability* (1997) 56, p. 103.
19. Chandler, L. A. and Hirschler, M. M., «Further chlorination of poly(vinyl chloride): effects of flammability and smoke production tendency», *Europ. Polymer.* (1987) 23, pp. 677–683.
20. Van Krevelen, D. W., «Thermal Decomposition, Chapter 21» and «Product Properties: Environmental Behavior and Failure, Chapter 26», in *Properties of Polymers*, 3rd ed., (1990), pp. 641–653 and pp. 725–743, Elsevier, Amsterdam.
21. Van Krevelen, D. W., *Polymer* (1975) 16, pp. 615–620.
22. Cullis, C. F. and Hirschler, M. M., *The Combustion of Organic Polymers* (1981) Oxford University Press, Oxford, UK.
23. Weil, E. D., Hirschler, M. M., Patel, N. G., Said, M. M., and Shakir, S., «Oxygen Index: correlations to other fire tests», *Fire and Materials* (1992) 16, pp. 159–167.
24. Lyon, R. E. and Walters, R. N., «Microscale Heat Release Rate of Polymers», in Grayson, S. J. (Ed.), *Proc. 5th Int. Fire and Materials Conf.* (1998) pp. 195–203, Feb. 23–24, San Antonio, TX, Interscience Commun., London, UK.
25. Camino, G. and Costa, L., *Polymer Degradation and Stability* (1989) 20, pp. 271–294.
26. Bertelli, G., Costa, L., Fenza, S., Marchetti, F. E., Camino, G., and Locatelli, R., *Polymer Degradation and Stability* (1989) 20, pp. 295–314.
27. Bourbigot, S., Le Bras, M., Delobel, R., Breant, P., and Tremillon, J. M., *Polymer Degradation and Stability* (1996) 53, p. 275.
28. Horrocks, A. R. and Kandola, B. K., «The Use of Intumescent to Render Flame-Retardant Cotton Fibers More Reactive», in Lewin, M. (Ed.), *Proc. Eighth BCC Conf. Flame Retardancy of Polymeric Materials* (1997) June 2–4, Stamford, CT, Publ. Bus. Comm. Co., Norwalk, CT.
29. Hirschler, M. M., «Survey of American Test Methods Associated with Fire Performance of Materials and Products», *Polymer Degradation and Stability* (1996) 56, pp. 333–343.
30. ASTM E 2102, «Standard Test Method for Screening Purposes for Measurement of Mass Loss and Ignitability Using a Conical Radiant Heater», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Неполная защита данных является нарушением законодательства в области защиты персональных данных и может повлечь за собой гражданско-правовую, административную и/или уголовную ответственность (ТК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

31. ASTM D 1929, «Standard Test Method for Ignition Properties of Plastics», Annual Book of ASTM Standards, 8.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
32. ISO 5657 – Reaction to fire tests- Ignitability of building products using a radiant heat source: Reaction to fire tests – Ignitability of building products using a radiant heat source, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
33. IEC 60695-2-2 Fire hazard testing – Part 2: Test methods – Section 2: Needle-flame test, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
34. IEC 60695-2-10 – Fire Hazard testing – Part 2-10: Glowing/hot-wire based test methods – Glow-wire apparatus and common test procedure, International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland.
35. ASTM E 1354, «Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products Using an Oxygen Consumption Calorimeter» Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
36. Hirschler, M. M., «Heat release from plastic materials», Chapter 12a, in Babrauskas, V. and Grayson, S. J. (Eds.), Heat Release in Fires, (1992), pp. 375-422, Elsevier, London, UK.
37. ASTM E 906, «Standard Test Method for Heat and Visible Smoke Release Rates for Materials and Products», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
38. ASTM E 1321, «Standard Test Method for Determining Material Ignition and Flame Spread (LIFT)», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
39. Hilado, C. J., Flammability Handbook of Plastics, 3rd ed. (1982), Technomic Publishing, Lancaster, PA.
40. Landrock, A. H., Handbook of Plastics Flammability and Combustion Toxicology – Principles, Materials, Testing, Safety, & Smoke Inhalation Effects (1983), Noyes, Park Ridge, NJ.
41. Hirschler, M. M., «Fire hazard and toxic potency of the smoke from burning materials», J. Fire Sciences, (1987) 5, pp. 289-307.
42. Barnes, M. A., Briggs, P. J., Hirschler, M. M., Matheson, A. F., and O'Neill, T. J., «A Comparative Study of the Fire Performance of Materials for Cable Applications. Part I. Tests on Materials and Insulated Wires», Fire and Materials (1996) 20, pp. 1-16.
43. Barnes, M. A., Briggs, P. J., Hirschler, M. M., Matheson, A. F., and O'Neill, T. J., «A Comparative Study of the Fire Performance of Halogenated and Non-Halogenated Materials for Cable Applications. Part II. Tests on Cables», Fire and Materials (1996) 20, pp. 17-37.
44. ASTM D 2863, «Standard Test Method for Measuring the Minimum Oxygen Concentration to Support Candle-like Combustion of Plastics (Oxygen Index)», Annual Book of ASTM Standards, 8.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
45. ISO 4589-3, Plastics – Determination of burning behavior by oxygen index – Part 3: Elevated-temperature test, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
46. UL 94, Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories, Northbrook, IL.
47. ASTM E 84, «Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Materials», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
48. ASTM E 162, «Standard Test Method for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Heat Energy Source», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
49. ASTM D 3675, «Standard Test Method for Surface Flammability of Flexible Cellular Materials Using a Radiant Heat Energy Source», Annual Book of ASTM Standards, 8.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
50. Steiner, A. J., Research Bulletin No. 32 (1944), Underwriters Laboratories.
51. NFPA 262, Standard Method of Test for Flame Travel and Smoke of Wires and Cables for Use in Air-Handling Spaces, National Fire Protection Association, Quincy, MA.
52. Belles, D. W., Fisher, F. L., and Williamson, R. B., Fire J. (1988) 82(1), pp. 24-30, 74.
53. Quintiere, J. G. and Harkleroad, M., «New Concepts for Measuring Flame Spread Properties», NBSIR 84 (1984), p. 2943, US National Bureau Standards, Gaithersburg, MD.
54. Cleary, T. G. and Quintiere, J. G., «A Framework for Utilizing Fire Property Tests», NISTIR 91-4619 (1991), US National Inst. Stands & Technology, Gaithersburg, MD.

55. Babrauskas, V., «Effective Measurement Techniques for Heat, Smoke and Toxic Fire Gases», Int. Conf. – FIRE: control the Heat-Reduce the Hazard (1988), October 24–25, Fire Research Station London, UK, № 4.
56. Babrauskas, V. and Grayson, S. J., Heat Release in Fires (1992), Elsevier, London, UK.
57. CBUF Report, «Fire Safety of Upholstered Furniture – the final report on the CBUF research programme», Sundstrom, B. (Ed.), EUR 16477 EN, European Commission, Measurements and Testing Report, Contract No. 3478/1/0/196/11-BCR-DK(80) (1995), Interscience Communications, London, UK.
58. Hirschler, M. M., «Analysis of and Potential Correlations Between Fire Tests for Electrical Cables, and How to Use This Information for Fire Hazard Assessment», Fire Technology (1997) 33, pp. 291–315.
59. Babrauskas, V. and Peacock, R. D., «Heat Release Rate: The Single Most Important Variable in Fire Hazard», Fire Safety J. (1992) 18, pp. 255–272.
60. Smith, E. E., «Heat Release Rate of Building Materials», in Robertson, A. F. (Ed.), Ignition, Heat Release and Noncombustibility of Materials, ASTM STP 502 (1972), p. 119, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
61. Hirschler, M. M., «The measurement of smoke in rate of heat release equipment in a manner related to fire hazard», Fire Safety J., (1991) 17, pp. 239–258.
62. Babrauskas, V., «Development of the Cone Calorimeter. A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption», NBSIR 82-2611 (1982) National Bureau of Standards.
63. Babrauskas, V., «Bench-Scale Methods for Prediction of Full-Scale Fire Behavior of Furnishings and Wall Linings», Technology Report 84-10 (1984), Society of Fire Protection Engineers, Boston.
64. Babrauskas, V., «Upholstered Furniture Room Fire Measurements, Comparison with Furniture Calorimeter Data, and Flashover Prediction», J. Fire Sciences (1984) 2, pp. 5–19.
65. Babrauskas, V. and Krasny, J. F., «Prediction of Upholstered Chair Heat Release Rates from Bench-Scale Measurements», in Harmathy, T. Z. (Ed.), Fire Safety Science and Engineering, ASTM STP 882 (1985), p. 268, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
66. Hirschler, M. M., «Tools Available to Predict Full Scale Fire Performance of Furniture», in Nelson, G. L. (Ed.), Fire and Polymers II. Materials and Tests for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 599 (1995), 1995.30 Ch. 36, pp. 593–608, Developed from ACS Symp. in 208th ACS Natl. Mtg. (1994), Aug. 21–25, Amer. Chem. Soc, Washington, DC.
67. Lyon, R. E., «Fire-Safe Aircraft Cabin Materials», in Nelson, G. L. (Ed.), Fire and Polymers II. Materials and Tests for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 599 (1995), 1995.30 Ch. 36, pp. 618–638, Developed from ACS Symp. in 208th ACS Natl. Mtg. (1994), Aug. 21–25, Amer. Chem. Soc, Washington, DC.
68. ASTM E 1597 «Standard Test Method for Fire Testing of Upholstered Seating Furniture», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
69. ASTM E 1590 «Standard Test Method for Fire Testing of Mattresses», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
70. ASTM E 1822 «Standard Test Method for Fire Testing of Real Scale Stacked Chairs», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
71. ASTM D 5424, «Standard Test Method for Smoke Obscuration Testing of Insulating Materials Contained in Electrical or Optical Fiber Cables When Burning in a Vertical Configuration», Annual Book of ASTM Standards, 10.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
72. ASTM D 5537, «Standard Test Method for Heat Release, Flame Spread and Mass Loss Testing of Insulating Materials Contained in Electrical or Optical Fiber Cables When Burning in a Vertical Cable Tray Configuration» Annual Book of ASTM Standards, 10.02, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
73. UL 1975, Standard for Fire Tests for Foamed Plastics Used for Decorative Purposes, Underwriters Laboratories, Northbrook, IL.
74. NFPA 265, Standard Methods of Fire Test for Evaluating Room Fire Growth Contribution of Textile Wall Coverings, National Fire Protection Association, Quincy, MA.
75. NFPA 286, Standard Methods of Fire Test for Evaluating Room Fire Growth Contribution of Interior Finish, National Fire Protection Association, Quincy, MA.
76. ASTM E 2257, «Standard Test Method for Room Fire Test of Wall and Ceiling Materials and Assemblies», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.

77. ISO 9705, Room Fire Test in Full Scale for Surface Products, International Organization for Standardization, Geneva, Switzerland.
78. Hirschler, M. M., «Use of Heat Release Rate to Predict Whether Individual Furnishings Would Cause Self Propagating Fires», *Fire Safety J.*, (1999) 32, pp. 273-296.
79. Sarkos, C. P. and Hill, R. G., «Evaluation of Aircraft Interior Panels Under Full-Scale Cabin Fire Test Conditions», AIAA-85-0393, AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting (1985) Reno, Nevada.
80. Wickstrom, U., (Prog. Manager), Proc. Int. EUREFIC Seminar (1991), Sept. 11-12, Copenhagen, Denmark, Interscience Commun., London, UK.
81. ASTM E 662 «Standard Test Method for Specific Optical Density of Smoke Generated by Solid Materials», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
82. Babrauskas, V., «Applications of Predictive Smoke Measurements», *J. Fire and Flammability* (1981) 12, p. 51-64.
83. Quintiere, J. G., *Fire and Materials* (1982) 6, p. 145.
84. Babrauskas, V., «Use of the Cone Calorimeter for Smoke Prediction Measurements», in SPE RETEC conference on PVC: The Issues (1987), p. 41 Atlantic City.
85. Hirschler, M. M., Plenary Lecture, «Smoke in fires: obscuration and toxicity», Kirshenbaum, G. S. and Lewin, M. (Eds.), Business Communications Company Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials, (1990), pp. 70-82, May 15-17, Norwalk, CT.
86. Hirschler, M. M., «How to measure smoke obscuration in a manner relevant to fire hazard assessment: Use of heat release calorimetry test equipment», *J. Fire Sciences* (1991) 9, pp. 183-222.
87. Breden, L. H. and Meisters, M., *J. Fire and Flammability*, (1976) 7, p. 234.
88. Hirschler, M. M., «Smoke and heat release and ignitability as measures of fire hazard from burning of carpet tiles», *Fire Safety J.* (1992) 18, pp. 305-324.
89. Hirschler, M. M. and Janssens, M. L., «Smoke Obscuration Measurements in the NFPA 265 Room-Corner Test», Grayson, S. J. (Ed.), Proc. 6th Fire and Materials Conf. (1999), pp. 179-198, Feb. 22-23, San Antonio, TX; Interscience Commun., London, UK.
90. Hirschler, M. M., «Fire Performance of Organic Polymers, Thermal Decomposition, and Chemical Composition», in *Fire and Polymers, Materials and Solutions for Hazard Prevention*, ACS Symposium Series 797, G. L. Nelson and C. A. Wilkie (Eds.), pp. 293-306, American Chemical Society, Washington, DC.
91. Jin, T., *J. Fire Flammability*, (1981) 12, pp. 130-142.
92. Babrauskas, V., Harris, R. H., Gann, R. G., Levin, B. C., Lee, B. T., Peacock, R. D., Paabo, M., Twilley, W., Yoklavich, M. F. and Clark, H. M., «Fire Hazard Comparison of Fire-Retarded and Non-Fire-Retarded Products», NBS Special Publ. 749 (1988), National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD.
93. Mulholland, G. W., in W. M. Pitts (Ed.), «Executive Summary for the Workshop on Developing a Predictive Capability for CO Formation in Fires», NISTIR 89-4093 (1989), p. 25, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
94. Babrauskas, V., Harris, R. H., Braun, E., Levin, B. C., Paabo, M., and Gann, R. G., «The Role of Bench-Scale Data in Assessing Real-Scale Fire Toxicity», NIST Tech. Note # 1284 (1991), National Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD.
95. Hirschler, M. M., «General principles of fire hazard and the role of smoke toxicity», in Nelson, G. L. (Ed.), «Fire and Polymers: Hazards Identification and Prevention», ACS Symposium Series 425 (1990) Chapter 28, p. 462-478, Amer. Chem. Soc., Washington, D.C.
96. Babrauskas, V., Levin, B. C., Gann, R. G., Paabo, M., Harris, R. H., Peacock, R. D., and Yusa, S., «Toxic Potency Measurement for Fire Hazard Analysis», NIST Special Publication # 827 (1991) National Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD.
97. Debanne, S. M., Hirschler, M. M., and Nelson, G. L., «The importance of carbon monoxide in the toxicity of fire atmospheres» in Hirschler, M. M. (Ed.), *Fire Hazard and Fire Risk Assessment*, ASTM STP 1150, (1992), pp. 9-23, Amer. Soc. Testing and Materials, Philadelphia, PA.
98. Hirschler, M. M., Debanne, S. M., Larsen, J. B., and Nelson, G. L., *Carbon Monoxide and Human Lethality – Fire and Non-Fire Studies*, Hirschler, M. M. (Ed.-in-chief), (1993) Elsevier, London, UK.
99. Hirschler, M. M., «Fire Retardance, Smoke Toxicity and Fire Hazard», in Proc. Flame Retardants 94, British Plastics Federation (1994), Jan. 26-27, pp. 225-37, Interscience Communications, London, UK.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.п. 6), административную (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нормативные акты, документы, материалы, опубликованные в журнале «Пожарная безопасность»

100. Gann, G., Babrauskas, V., Peacock, R. D., and Hall, J. R., *Fire and Materials* (1994) 18, pp. 193–199.
101. Hall, J. R., *The US Fire Problem Overview Report – Leading Causes and Other Patterns and Trends* (1998) March, National Fire Protection Association, Quincy, MA.
102. Hirschler, M. M., «The role of carbon monoxide in the toxicity of fire atmospheres», in Hilado, C. J. (Ed.), *Proc. 19th Int. Conf. on Fire Safety* (1994) Jan. 10–14, pp. 163–184, Product Safety Corp., San Francisco, CA.
103. Budnick, E. K., «Mobile Home Living Room Fire Studies», NBSIR 78–1530 (1978) National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD.
104. Budnick, E. K., Klein, D. P., and O’Laughlin, R. J., «Mobile Home Bedroom Fire Studies: The Role of Interior Finish», NBSIR 78–1531 (1978), National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD.
105. Levine, R. S. and Nelson, H. E., «Full Scale Simulation of a Fatal Fire and Comparison of Results with two Multiroom Models», NISTIR 90–4269 (1990) National Inst. Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
106. Gottuk, D. T., Roby, R. J., Peatross, M. J., and Beyler, C. L., *J. Fire Protection Engng.* (1992) 4, pp. 133–150.
107. Beyler, C. L., *Fire Safety J.* (1986) 10, pp. 47–56.
108. ASTM E 1678, «Standard Test Method for Measuring Smoke Toxicity for Use in Fire Hazard Analysis», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
109. NFPA 269, Standard Test Method for Developing Toxic Potency data for Use in Fire Hazard Modeling, Natl. Fire Protection Association, Quincy, MA.
110. Karlsson, B., *Fire Safety J.* (1994) 23, pp. 365–386.
111. ASTM E 2061, «Standard Guide for Fire Hazard Assessment of Rail Transportation Vehicles», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
112. ASTM E 2280, «Standard Guide for Fire Hazard Assessment of the Effect of Upholstered Seating Furniture Within Patient Rooms of Health Care Facilities», Annual Book of ASTM Standards 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
113. NFPA 555, Guide on Methods for Evaluating Potential for Room Flashover, National Fire Protection Association, Quincy, MA.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Настоящее издание является частью проекта «Профессия» и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издателя. Издатель несет ответственность за содержание и достоверность информации, опубликованной в данном издании.

Приложение 1. Определения пожарной безопасности

Следующие определения были дословно переписаны из *ASTM E 176* [1], если не указано иное:

Обугливать:	Формировать карбонизированный остаток в процессе пиролиза или неполного сгорания.
Уголь:	Твердый карбонизированный остаток, образуемый в процессе пиролиза или неполного сгорания.
Горение:	Химический процесс окисления, происходящий со скоростью, достаточно высокой для обеспечения подъема температуры и светового излучения в виде жара или пламени.
Простота тушения:	Способность гасить горение, возникающее на материале, продукте или агрегате.
Пожар:	Разрушительное горение, проявляющееся в действии одного или всех следующих факторов: световое излучение, пламя, тепло и дым.
Пожароопасность:	Способность пожара нанести вред людям или собственности. <i>Примечание:</i> пожар может представлять для людей, животных или собственности один или несколько типов опасности. Эти опасности связаны с окружающей средой и характеристиками материалов, продуктов или агрегатов, полученных при испытаниях на огнестойкость, выключающих, но не ограниченных простотой воспламенения, распространением пламени, скоростью выделения тепла, выработкой дыма и задымленностью, токсичностью продуктов горения и простотой тушения.
Поведение при пожаре:	Реакция материала, продукта или агрегата на конкретный пожар помимо пожарных испытаний, использующих контролируемые условия (отличных от характеристик откликов при пожарных испытаниях). <i>Примечание:</i> политика <i>astm</i> по пожарным стандартам проводит различие между откликом материалов, продуктов или агрегатов на тепло и пламя при контролируемых условиях, что является характеристикой отклика на пожарные испытания, и при реальных условиях пожара, что называется поведением при пожаре. Поведение при пожаре зависит от случая или окружающей среды и не может быть измерено. Принимая во внимание ограниченную доступность данных по поведению при пожаре, отклик на одно или более пожарное испытание, соответственно распознаваемый как представляющий условия конечного применения, обычно используется как средство предсказания поведения при пожаре материала, продукта или агрегата.
Пожаростойкость:	Способность материала, продукта или агрегата противостоять пожару или защищать от него в течение некоторого времени (в противоположность пределу огнестойкости). <i>Примечание:</i> при приложении к элементам зданий, пожаростойкость характеризуется способностью ограничить пожар или продолжать выполнение установленной структурной функции, или и то, и другое. Более конкретные примеры этой способности включают сохранение стабильности (грузоподъемность), целостность или термозащиту. Как только определена мера времени для пожаростойкости, результатом становится предел огнестойкости в часах.

Предел огнестойкости:	Мера времени, в течение которого материал, продукт или агрегат продолжает демонстрировать огнестойкость при определенных условиях воздействия (в противоположность пожаростойкости). <i>Примечание:</i> данный термин определяется, поскольку он употребляется в кодексах. В приложениях к элементам зданий он обычно измеряется методами и по критериям, определенным в <i>ASTM E119</i> или <i>ASTM E1509</i> .
Риск возникновения пожара:	Оценка ожидаемых потерь от пожара, в которых совмещены возможность ущерба в соответствии с различными потенциальными сценариями пожаров и вероятности возникновения этих сценариев. <i>Примечание:</i> риск может быть определен как вероятность возникновения определенного типа пожара, а тип пожара может быть определен целиком или частично степенью потенциального вреда, связанного с ним, или как возможность вреда, взвешенная при соответствующих вероятностях. Несмотря на то, что он определен, никакая шкала не дает ни единого значения приемлемого риска. Разные люди, которым представлен один и тот же ситуационный риск, могут иметь разные точки зрения на его допустимость.
Сценарий развития пожара:	Подробное описание условий, включая условия окружающей среды, одной или более стадий, начиная с воспламенения до завершения горения в конкретном пожаре или при полномасштабной имитации. <i>Примечание:</i> условия, описывающие сценарий или группу сценариев развития пожара, необходимы для испытаний, анализа или оценки в пределах обозначенных интересов. Обычно это те условия, которые могут привести к значительным изменениям в результатах. Необходимая степень детализации зависит от предполагаемого использования сценария. Условия окружающей среды могут быть включены в определения сценария, но не являются обязательными. Обычно сценарии пожаров определяют условия на их ранних стадиях, но в то же время позволяют проводить анализ условий и на более поздних стадиях.
Характеристика отклика при испытании на огнестойкость:	Характеристика отклика материала, продукта или агрегата на описанный источник тепла или пламени при регулируемых условиях пожара. Такие характеристики отклика могут включать, но не ограничиваются простотой воспламенения, распространением пламени, выделением тепла, потерей массы, образованием дыма, пределом огнестойкости и токсической способности дыма. <i>Примечание:</i> характеристика отклика при испытании на огнестойкость может подвергаться влиянию переменных факторов, таких как интенсивность источника воспламенения, вентиляция, конфигурация изделия или замкнутого помещения, влажность или концентрация кислорода. Это не собственное свойство, как, например, удельное тепло, удельная теплопроводность или теплота сгорания, для которых значение не зависит от переменных испытания. Характеристика отклика при испытании на огнестойкость может быть описана в одном из следующих смыслов. Например, образование дыма можно описать как дымовую непрозрачность, изменение непрозрачности во времени или вес дыма. Нет никакой принудительной количественной корреляции между значениями характеристики отклика при испытании на огнестойкость для различных материалов, продуктов или агрегатов, полученных разными методами или испытанных при разных наборах условий для определенного метода.

входит за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца авторских прав. © Издательство Юстиции

Пламя:	Горячая, обычно светящаяся газовая зона, испытывающая горение. <i>Примечание:</i> светимость пламени часто вызвана присутствием раскаленных частичек материи, взвешенных в горячих газах.
Распространение пламени:	Развитие пламени от источника воспламенения.
Круговой огонь:	Быстрый переход к состоянию полного вовлечения в процесс горения поверхности горючих материалов внутри замкнутого помещения. <i>Примечание:</i> круговой огонь представляет собой жидкомеханическую нестабильность горения внутри помещения, которая возникает, когда температура поверхности внутреннего помещения и его содержимого быстро поднимается, производя горючие газы и пары, и тепловой поток внутри помещения становится достаточным для нагревания этих газов и паров до температур их воспламенения. При круговом огне объем, занимаемый горячими горючими газами, быстро увеличивается и заканчивается при охвате более 50% объема помещения. Экспериментально было найдено, что круговой огонь возникает, когда температура верхнего газового слоя превышает 600 °С или когда излучательная мощность теплового потока около пола превосходит 20 кВт/м ² . Наглядно круговой огонь часто представляет собой переход от пламенного горения нескольких поверхностей к пламенному горению во всем объеме помещения.
Скорость выделения тепла:	Теплота, выделяемая из образца в единицу времени.
Воспламенение:	Начало горения. <i>Примечание:</i> свидетельством горения являются светимость, пламя, детонация или взрыв. Горение может быть постоянным или временным. Температура вспышки: минимальная температура, при которой при определенных условиях испытаний достаточное количество горючих газов выбрасывается и воспламеняется мгновенно при приложении небольшого внешнего контрольного пламени (содержится в <i>ASTM D1929</i>) [51]. Температура воспламенения: минимальная температура, при которой установившееся горение материала может быть инициировано при строго определенных условиях испытания. <i>Примечание:</i> тогда как явление горения может быть временным или постоянным, в практике пожарных испытаний температура воспламенения достигается, когда горение продолжается после удаления источника пилотного пламени. Воспламенение от контрольного источника пламени: воспламенение горючих газов или паров пилотным источником пламени. Контрольный источник воспламенения: дискретный источник энергии, например такой, как пламя, искра, электрическая дуга или нить накаливания. Самовоспламенение: минимальная температура, при которой свойства саморазогревания образца приводят к воспламенению, или воспламенение возникает само собой при определенных условиях испытаний, в присутствии любого дополнительного поджигающего источника пламени (содержится в <i>ASTM D 1929</i>) [51]. Воспламенение без контрольного источника: воспламенение, вызываемое одним или более источниками энергии в отсутствие контрольного источника воспламенения.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

электронная версия документа является частью системы «Профессия» и не может быть воспроизведена в печатном виде без письменного разрешения ЦОП «Профессия»

Настоящий документ является частью системы «Профессия» и не может быть воспроизведен в печатном виде без письменного разрешения ЦОП «Профессия»

Принцип потребления кислорода:	Выражение взаимосвязи между объемом кислорода, потребляемого во время горения, и выделяемым теплом.
Дым:	Взвешенные в воздухе частицы твердых и жидких веществ и газов, выделившихся, когда материал подвергся пиролизу или горению.
Задымленность:	Снижение светопропускания дымом, измеряемое как затухание света.
Токсичность дыма:	Склонность дыма производить неблагоприятные биохимические или физиологические эффекты.
Токсическая активность:	<p>При приложении к вдыханию дыма или составляющих его газов представляет собой количественное выражение, связывающее концентрацию и время выдержки с конкретной степенью неблагоприятного физиологического отклика, например смерть, при воздействии на людей или животных.</p> <p><i>Примечание:</i> токсическая активность дыма от любого материала, продукта или агрегата имеет отношение к составу дыма, который, в свою очередь, зависит от условий, при которых дым выделяется.</p>

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

уникальное произведение для размещения в составе ЭБС № 2011620088 по адресу www.e-books.ru. Нарушение авторских прав

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца авторских прав. Электронная книга является

Приложение 2. Значение основных пожарных свойств для конического калориметра

Пиковая СВТ:	Пиковое значение на кривой скорости выделения тепла от времени в кВт/м ² . Скорость выделения тепла измеряется по принципу потребления кислорода.
ТВ:	Время до воспламенения (время воспламенения), при любом потоке, в секундах. Время воспламенения определяется визуально и выводится как время до постоянного горения, равное, как минимум, 10 с. Если в течение 1 ч не наблюдается воспламенения, для расчетов время воспламенения приравнивается к 10 000 с.
ОВТ:	Общее количество тепла, выделяемое образцом при завершении испытания, в МДж/м ² . Оно рассчитывается по зависимости скорости выделения тепла от времени. Каждый отдельный отчет включает среднее значение по всему испытанию. Стандартный отчет включает только абсолютную величину, измеряемую в кДж, по отношению к площади поверхности образца.
FPI:	Отношение времени воспламенения к пиковой скорости выделения тепла (с·м ² /кВт). Этот параметр представляется индикатором склонности к круговому горению, поскольку он соотносится со временем достижения кругового горения.
Т Гор:	Эффективная теплота горения, МДж/кг. Отчет содержит среднее значение по всему испытанию (наиболее значимое число) и пиковое мгновенное значение.
3 Мин СВТ:	Средняя скорость выделения тепла в период между воспламенением и 3 мин после воспламенения, кВт/м ² . Если образец не воспламенился, эта величина принимается равной нулю.
Ср. СВТ:	Средняя скорость выделения тепла в течение всего испытания, кВт/м ² .
SmkFct:	Дымовой фактор, МВт/м ² , является произведением пиковой скорости выделения тепла. Было показано, что этот фактор может служить индикатором относительной склонности материалов к генерации дыма при полномасштабных испытаниях. В отчетах приведены пиковые, средние и 5 мин значения.
Пиковая СВД:	Пиковое значение скорости выделения дыма от времени, л/с. Скорость выделения дыма является произведением коэффициента тушения и объемной скорости воздушного потока, деленного на площадь поверхности образца и длину светового пробега (с соответствующими корреляциями).
ОВД:	Общее количество дыма, выделяемое образцом, при окончании испытания (безразмерная величина). Эта величина вычисляется, как ОВТ, из кривой СВД от времени.
Ср. ПВД:	Средняя площадь тушения, м ² /кг.
SmkPar:	Дымовой параметр, пиковое, среднее и 5 мин значения, МВт/кг, представляет собой произведение удельной площади тушения и пиковой скорости выделения тепла и может быть использован как первоочередной параметр предсказания полномасштабной задымленности.

14. РАЗРУШЕНИЕ ПВХ ПОД ВЛИЯНИЕМ АТМОСФЕРНЫХ ВОЗДЕЙСТВИЙ

Эльвира Рабинович

14.1. Введение

С 1950-х гг. компаунды на основе ПВХ широко применяются в изделиях и материалах, предназначенных для эксплуатации вне помещений. Области применения включают стеновые и напольные покрытия, оконные и дверные проемы, ограждения, уличную мебель, садовые шланги, парниковые пленки и другие изделия. Смесь на основе ПВХ может быть составлена таким образом, чтобы получить хорошую устойчивость к влиянию атмосферных воздействий, т. е. сохранить цвет, физические свойства и стабильность размеров. Для обеспечения приемлемых характеристик при долгосрочной эксплуатации изделий из ПВХ вне помещений требуется хорошее понимание механизмов разрушения ПВХ и влияния добавок к смеси и технологических параметров переработки на сохранение свойств материала.

14.2. Механизм атмосферного воздействия

Компаунды на основе ПВХ для наружного применения подвергаются разнообразным атмосферным воздействиям. Солнце, циклическое изменение температуры, дождь, снег и жара — все эти факторы воздействуют на долгосрочные характеристики изделий, изготовленных из ПВХ. С течением времени белые смеси на основе ПВХ желтеют, а затем выцветают практически до начального цвета, в то время как окрашенные составы блекнут. Твердость в случае жестких ПВХ и эластичность в случае пластифицированных также могут быть подвержены отрицательному влиянию при наружной эксплуатации.

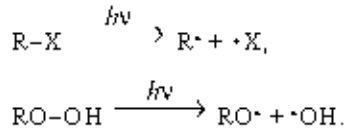
При абсорбировании химической структурой солнечный свет, особенно его ультрафиолетовый (УФ) диапазон, имеющий длину волны от 290 до 400 нм, является достаточным для разрыва большинства химических связей в полимерах. К тому же видимый свет с длиной волны 400–500 нм также имеет энергию повреждающей мощности, особенно для более слабых химических структур, таких как двойные связи, сопряженные двойные связи и разветвленные структуры [1]. Важными химическими структурами, которые способны абсорбировать солнечный свет, приводящий к дальнейшему повреждению, являются сопряженные двойные связи и диоксид титана (TiO_2), которые будут в дальнейшем рассмотрены более подробно.

Разрыв химической связи приводит к образованию свободных радикалов, которые инициируют процессы разрушения в полимере. Механизм атмосферного воздействия в жестких ПВХ хорошо рассмотрен в работах [1–10].

Для начала разрушения изделия свет должен поглощаться предельными структурами. Нагретый ПВХ стремится образовать пожелтевшие структуры, что связано с возникновением сопряженных двойных связей. Эти сопряженные двойные связи разрушаются под действием тепла и радикалов, присутствующих в процессе полимеризации, что вызвано нагревом ПВХ-смолы для сушки, нагревом в течение смешения или нагревом в процессе плавления [1]. TiO_2 является сильным абсорбентом в УФ-диапазоне. Как будет рассмотрено позднее, абсорбция света TiO_2 приводит к повреждению полимера, контактирующего с ним.

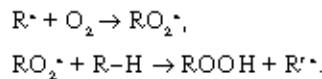
Следующей стадией разрушения ПВХ является разрыв связи светом и образование свободных радикалов с последующим автоокислением.

Инициирование:

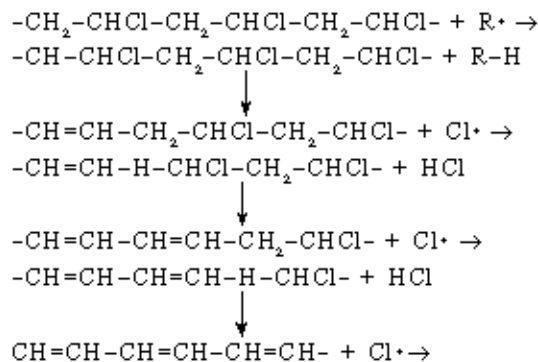


Стадия продолжения автоокисления включает присоединение кислорода к свободным радикалам с образованием пероксирадикалов, которые отнимают водород от полимера и образуют гидропероксиды. Как показано на ранее обсужденной стадии иницирования, эти гидропероксиды генерируют свободные радикалы. Следовательно, возникает автоускорение реакции окисления.

Продолжение:



Вдобавок к окислению ПВХ теряет HCl. Это выражается в образовании более сопряженных двойных связей. Радикал хлора вовлекается в реакцию деполимеризации [2, 3].



[более неуправляемое сопряжение и т. д.]

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

судебных и неправомерно для их размещения в составе © ВС РФ № 201102008 по адресу www.katbook.ru. Нарушение авторских прав

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельца интеллектуальных прав. Электронная книга является

Эти сопряженные двойные связи поглощают свет. Поскольку число сопряженных двойных связей в ряду увеличивается, поглощение света смещается в сторону больших длин волн [4]. Когда число двойных связей равняется восьми или больше, поглощение происходит в синем диапазоне видимого спектра и, таким образом, полимер пожелтеет.

Известно, что ПВХ со временем желтеет, а затем выцветает (рис. 14.1). Выцветание связано с окислением [1]. Гидроксильные радикалы, продукты окисления, присоединяются к двойным связям в цепях разрыва длинной последовательности сопряженных двойных связей (которые вызывают пожелтение) на более короткие последовательности, которые не поглощают в видимом спектре и поэтому являются бесцветными и теряют желтизну. Ниже приведен пример такой реакции:

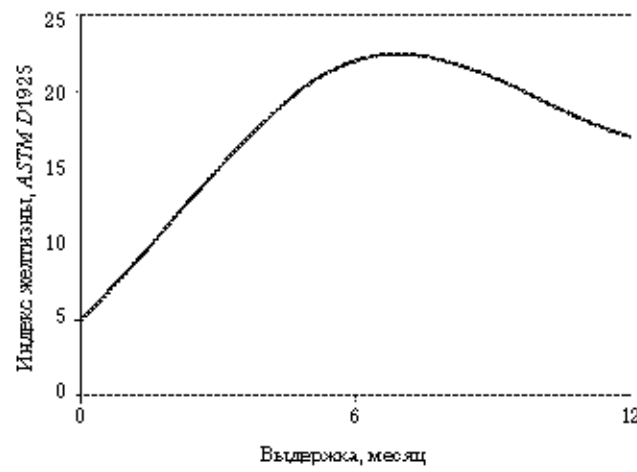
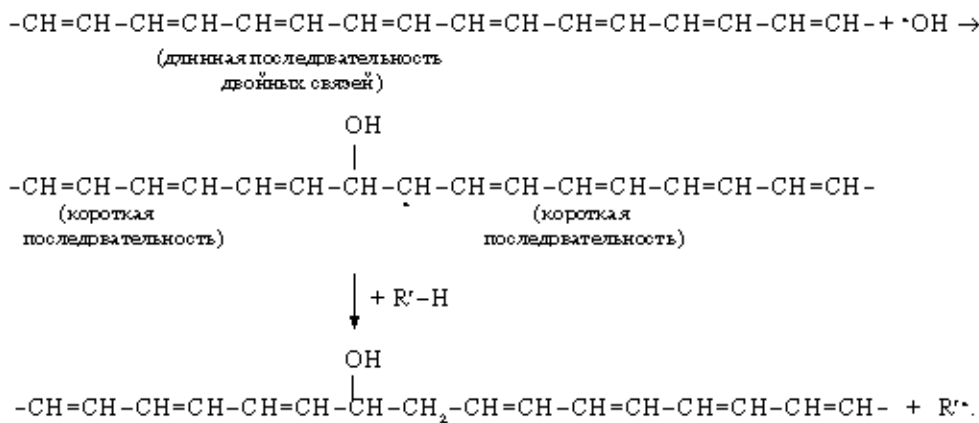
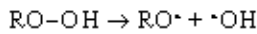


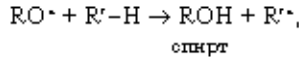
Рис. 14.1. Пожелтение с последующим обесцвечиванием жесткого ПВХ, содержащего 5 частей TiO₂ (Аризона, США)

выцветает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), авторско-патентную и/или уполномоченность (ГК РФ Ст.146 лишены свободы на срок до 6 лет)

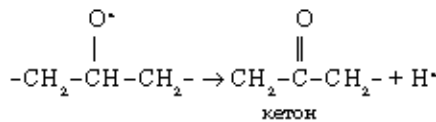
Индекс желтизны является длиной волны, которую не может быть воспринята в какой-либо форме без повреждения структуры материала. Это означает, что индекс желтизны является мерой повреждения материала.

эту работу можно использовать для размещения в работе © БС © № 2011162008 по адресу www.kitbook.ru. Название авторское право

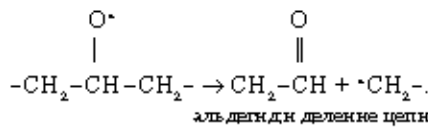
Другими продуктами окисления являются спирты, кетоны и альдегиды, а также деление цепи [5–7]. Реакции приведены ниже:



где [RO]



и



Упомянутые выше продукты реакции являются водовосприимчивыми или водорастворимыми. Они теряют адгезию к поверхности в случае дождя, что приводит к образованию микротрещин или эрозии поверхности (рис. 14.2). При разрушении на поверхности матрицы, связывающей ПВХ, на поверхность выходят TiO_2 и наполнители, используемые в компаундах для изготовления изделий наружного применения. Это выражается в образовании белого порошка (меление). Из-за возникновения микротрещин и деления цепей поверхность становится хрупкой [8]. В то время как жесткий ПВХ для уличного применения теряет пластичность и ударопрочность, остальные физические свойства меняются незначительно (табл. 14.1).

Небольшое увеличение в прочности и модуле упругости в основном происходило благодаря физическому старению полимера, включая молекулярную релаксацию, уплотнение и увеличение T_g [8, 11]. В случае эластичного ПВХ может произойти потеря пластификатора, которая имеет отрицательное воздействие на механические свойства при растяжении, такие как повышенная жесткость, повышенная или пониженная прочность на разрыв при недостижении течения и уменьшенное удлинение.

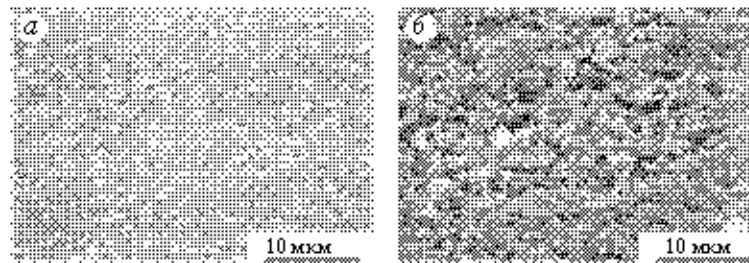


Рис. 14.2. Микрофотография поверхности ПВХ, сделанная сканирующим электронным микроскопом: а) до воздействия атмосферных явлений и б) после 2 лет эксплуатации во Флориде (США)

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Электронная книга защищена от копирования и воспроизведения в соответствии с действующим законодательством РФ.

Таблица 14.1. Сохранение физических свойств смесей на основе жесткого ПВХ для уличного применения

Место эксплуатации, США	Время эксплуатации (месяцы)	Прочность при изгибе	Модуль упругости при изгибе	Прочность на разрыв	Модуль упругости при растяжении	Прочность при падении стрелы
Аризона	12	100	90	108	99	88
	24	102	107	108	106	72
	60	105	107	105	106	64
Огайо	12	108	100	102	107	86
	24	108	102	101	108	81
	60	105	99	108	108	54
Флорида	12	102	101	99	105	86
	24	104	108	99	108	72
	60	100	98	100	108	91

Кроме того, эластичный ПВХ более подвержен атакам микроорганизмов и налипанию грязи, чем жесткий ПВХ.

14.3. Сравнение влияния атмосферных явлений на ПВХ и другие полимеры

Следующие полимеры с большей вероятностью разрушаются быстрее ПВХ по причине более низкой энергии диссоциации связей в их основной структуре, чем в основной структуре ПВХ: АВС-пластик, полиэфиры, полиметилметакрилат/бутадиен/стирол (МБС), полистирол высокой ударной прочности (ВПС), полистирол (ПС), поли(акрилат/стирол/акрилонитрил) (АСА) и поли(стирол/акрилонитрил)/поли(этилен/пропилен/диеновый мономер) (САН/ЭПДМ). Слабые связи в этих структурах представляют собой: а) аллильные С–С связи (АВС, МБС и ВПС), б) α -Н атом, следующий за простой эфирной связью (полиэфиры) и в) t -[C–Н] связи, следующие за ароматическим циклом (АВС, МБС, ВПС, ПС, АСА и САН/ЭПДМ). Следующие полимеры, похожие на ПВХ, имеют более прочные связи: хлорированный полиэтилен (ХПЭ), хлорированный ПВХ (ХПВХ), полипропилен (ПП), линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Следующие полимеры имеют более прочные связи, но более расположены к гидролизу, чем ПВХ, особенно при кислотных дождях: полиамиды (Nylon®), поликарбонат (ПК), полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилаты (акрилы), полиэфиры и полиэтилентерефталат (ПЭТФ) [12]. Примеры сравнительных эксплуатационных характеристик этих полимеров приведены на рис. 14.3–14.5. АВС-пластик имеет более низкую начальную ударопрочность и значительно меньшую степень сохранения ударопрочности, чем жесткий ПВХ (см. рис. 14.3), что вызвано более низкой пластичностью и слабыми связями по сравнению с ПВХ. Белые акрилы демонстрируют великолепное сохранение цвета (пониженное пожелтение) по сравнению с жестким ПВХ [13] в солнечном климате Аризоны из-за более высокой стойкости к УФ-излучению (табл. 14.2).

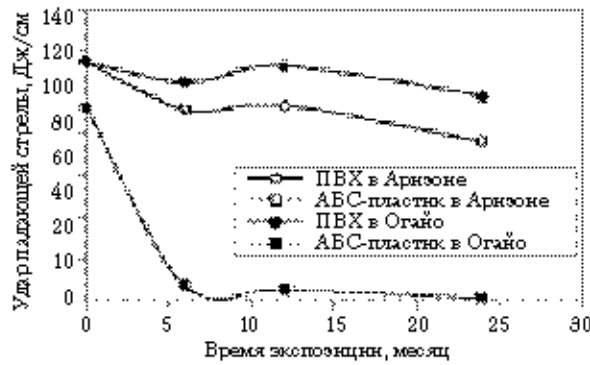


Рис. 14.3. Ударная прочность белого ПВХ и белого АБС-пластика, содержащих 15 частей TiO_2 (ASTM D4226, метод А, стрела Н.250)



Рис. 14.4. Смещение цвета серого винила и серого акрила в климатах Аризоны и Огайо

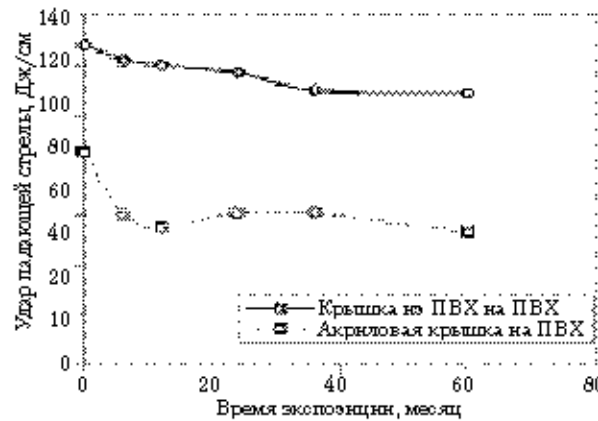


Рис. 14.5. Ударная прочность серой крышки из ПВХ на ПВХ и серой акриловой крышки на ПВХ, выдержанных в Огайо (ASTM D4226, стрела Н.250)

Таблица 14.2. Сравнение ПВХ, АСА и акрилов по погодному изменению цвета

Цвет состава	Тип полимера	Изменение цвета, ΔE (Хантер L, a, b)					
		Аризона		Флорида		Пенсильвания	
		1 год	2 года	1 год	2 года	1 год	2 года
Белый	Жесткий ПВХ	10,8	7,0	1,7	3,9	2,6	2,5
Белый	АСА на ПВХ	9,4	7,7	3,8	5,7	3,9	5,5
Белый	Акрил на ПВХ	0,9	1,2	0,4	2,8	1,2	1,0
Серый	Жесткий ПВХ	3,4	1,7	4,7	4,9	5,9	7,9
Серый	АСА на ПВХ	1,9	1,4	0,5	0,8	0,7	1,0
Серый	Акрил на ПВХ	0,7	3,9	1,2	2,0	0,4	3,0

С другой стороны, в северных районах окрашенные акрилы могут демонстрировать более низкое сохранение цвета по сравнению с ПВХ из-за гидролиза через влажность и дожди (рис. 14.4), и из акрилов получают более хрупкие изделия (рис. 4.5).

14.4. Методы испытаний устойчивости к воздействию атмосферных явлений

14.4.1. Подвержение внешнему воздействию вне помещений

Наиболее распространенное испытание устойчивости к воздействию атмосферных явлений, применяемое к ПВХ, проводится в соответствии с *ASTM D1435*. Поверхности образцов наклонены под углом 45° и обращены к югу. Благодаря более высокой температуре образцы на подкладке имеют тенденцию к обесцвечиванию или становятся более желтыми, чем образцы, закрепленные без подкладки [14]. Более высокая температура вызвана работой подкладки в качестве термоизоляции, поэтому солнце вызывает большее нагревание. Испытание также может проводиться под другими углами к горизонту, даже при 5° (практически горизонтальное расположение) и 90° (вертикальное расположение). Выбор зависит от требований конечного применения; однако выдержка при 45° используется наиболее часто.

Обычно испытания проводятся в разных местах и включают такие области, как Аризона (высокий уровень УФ-излучения, жаркий, сухой климат), Флорида (высокий уровень УФ-излучения, жаркий, влажный климат), а также климатические зоны северных промышленных штатов, таких как Кентукки, Огайо и Нью-Джерси. Климат Аризоны приводит к максимальному пожелтению и охрупчиванию, в то время как климат в северных промышленных районах вызывает максимальное обесцвечивание и меление составов не белого цвета из-за каталитической функции кислотных дождей.

Испытания вне помещений могут быть ускорены с использованием *EMMA* (*Equatorial Mount With Mirrors For Acceleration*, прибор для оценки светостарения) или *EMM AQUA* (прибор для оценки старения в присутствии влаги). В этих тестах солнечный свет концентрируется на образце с помощью системы зеркал, а установка автоматически поворачивает и наклоняет образец, следуя за солнцем так, чтобы поверхность образца была перпендикулярна направлению падения солнечных лучей. Несмотря на то что эти испытания были признаны применимыми для таких по-

лимеров, как ПММА или полиолефины [15], соотношение с обычной экспозицией при 45° достигалось с трудом и не во всех случаях [16]. Эти испытания не признали применимыми к образцам ПВХ вероятно потому, что они вызывают большее пожелтение и потемнение, чем в естественных природных условиях.

14.4.2. Ускоренная лабораторная экспозиция

Наиболее часто применяемым лабораторным испытанием изделий из ПВХ, предназначенных для наружной эксплуатации, является *QUV* – ускоренное разрушение в результате атмосферных воздействий (*ASTM G53*). В этом испытании используются лампы дневного света и влажность, имитирующие экспозицию в уличных условиях. Пригодными считаются лампы *UVB-313*, *FS-40*, *UVA-340* и *UVA-351*.

Распределение спектральной энергии от ламп *UVB-313* и *FS-40* имеет максимум при 313 нм. Обе лампы были признаны слишком жесткими, вызывающими слишком значительное пожелтение и дающими результаты, не соответствующие уличным экспозициям даже в Аризоне [17].

Лампа *UVA-340*, имеющая максимальную энергию при 340 нм, является менее жесткой и обеспечивает лучшую корреляцию с результатами уличных тестов, чем лампы *UVB* [17, 18]. Однако даже эта лампа не обеспечивает достаточно хорошей корреляции и может давать ложные результаты для предсказания уличных эксплуатационных характеристик в любых климатических условиях и для полного набора рецептур на основе ПВХ и их цветов. Эта лампа и испытание подходят для получения сравнимых данных по материалам и продуктам, но не для предсказания характеристик в реальных условиях эксплуатации.

Лампа *UVA-351* является наименее сильной и обычно используется для оценки эксплуатационных свойств материалов внутри помещений или за стеклом.

Другим ускоренным испытанием ПВХ на влияние атмосферных воздействий, преимущественно при применениях в машинах, является тест с ксеноновой дуговой лампой (*ASTM G28*). Жесткость этого испытания зависит от комбинации внутренних и внешних фильтров, но наиболее распространенными их комбинациями являются боросиликат/боросиликатные или кварцевые/боросиликатные фильтры [18]. Это испытание позволяет применять водяное орошение. Оно известно как менее жесткое и с пониженным ускорением старения, чем другие ускоренные испытания, что происходит благодаря более близкому совпадению с солнечным спектром, и поэтому требует более долгого времени для проведения испытания, чем другие методы. Кроме того, промышленные исследования показали, что результаты могут не всегда соответствовать уличным испытаниям. Поэтому следует аккуратно подходить к интерпретации данных.

Угольную дуговую лампу (*ASTM G23*) использовали для ускоренных испытаний воздействия атмосферных явлений очень давно. Недостаток этого метода в том, что излучение от такой лампы включает в себя очень коротковолновую УФ-часть спектра, которая реальна только для открытого космоса и поэтому может вызвать разрушение, никак не связанное с естественным [18]. Это жесткое разрушение может привести к ошибочным результатам [19]; поэтому данное испытание для ПВХ больше не используется.

14.4.3. Стандарты на основе испытаний на воздействие атмосферных явлений

Лучшим способом для предсказания характеристик изделия при реальных условиях эксплуатации является экспозиция вне помещения. Поэтому все стандарты строительной промышленности, например, для облицовки (*ASTM D3679*), окон (*ASTM D4226*, *AAMA 303*), напольных покрытий (*AAMA 306*) и ограждений (*ASTM F964*), требуют или рекомендуют проведение этого теста во всех трех ранее упомянутых климатах. Минимальное время экспозиции варьируется, но обычно составляет 2 года.

Для проверки сохранения цвета и других свойств образцы отбираются каждые 6 месяцев. Цвет обычно снимается с вымытых образцов с использованием контрольного устройства, осветителя С с включенными зеркальными компонентами. Изменение цвета измеряется путем сравнения цветов выдержанных и невыдержанных образцов и выражается величинами ΔL , Δa , Δb и ΔE . Иногда отмечается изменение индекса пожелтения (ΔYI , *ASTM D1925*). ΔL представляет собой изменение светлоты/темноты; Δa является изменением в красно-зеленом диапазоне; Δb — изменением в желто-синем диапазоне; ΔE — это векторная сумма ΔL , Δa и Δb .

Сохранение физических свойств обычно включает в себя прочность, измеренную в ходе теста с падающей стрелой (*ASTM D4226*). Однако в автомобильной промышленности и/или для эластичных ПВХ измеряется степень сохранения и других свойств, включая прочность на разрыв, модуль эластичности, удлинение и температуру охрупчивания.

Визуальные наблюдения проводятся в целях оценки количества оседающей грязи и стойкости материала к развитию грибка и плесени. Это особенно актуально для эластичных ПВХ, поскольку пластификаторы и некоторые смазки, используемые в них, позволяют или способствуют таким поверхностным изменениям.

14.5. Факторы, воздействующие на эксплуатационные свойства ПВХ при работе вне помещений

Изделия для наружного применения должны соответствовать трем главным требованиям:

- + стабильности цвета с течением времени;
- + сохранению выносливости или других физических свойств;
- + стабильности размеров.

Рассмотрим факторы, влияющие на каждое из этих свойств.

14.5.1. Стабильность цвета

На стабильность цвета влияет рецептура смеси (компаунда); в основном, но не обязательно — стабилизаторы, красители и наполнители.

14.5.1.1. Стабилизаторы

В компаундах, подверженных воздействиям атмосферных явлений, стабилизаторы выполняют двойную функцию: они используются для защиты ПВХ от теплового разрушения, предотвращая образование полиеновых последовательностей и карбонильных групп, которые часто ответственны за поглощение УФ-излучения. Кроме того, они помогают сохранять хорошую устойчивость к атмосферным явлениям посредством удаления хлорида водорода и обладая некоторыми свойствами антиоксидантов. К сожалению, хороший тепловой стабилизатор не всегда является хорошим стабилизатором УФ-излучения.

Стабилизаторы из малеиново-кислого/карбоксилированного олова обеспечивают отличную устойчивость к воздействию атмосферных явлений, что является основным свойством меркаптидов олова (табл. 14.3) и других стабилизаторов, но в общем случае ведет к низкой тепловой стабильности. Эти стабилизирующие агенты находят применение в рецептурах как светлых, так и темных ПВХ-смесей. Практический опыт предполагает, что стабилизаторы на основе малеата олова могут выделять малеаты, которые в некоторых случаях являются недопустимыми слезоточивыми веществами.

Таблица 14.3. Сравнение устойчивости цвета к атмосферным явлениям при использовании стабилизаторов из малеата и меркаптида олова в жестком ПВХ

Цвет состава	Тип стабилизатора	Количество стабилизатора (частей на 100 частей)	Изменение цвета ΔE (Хантер L, a, b)					
			Аризона		Флорида		Пенсильвания	
			1 год	2 года	1 год	2 года	1 год	2 года
Белый	Меркаптид олова	1,5	10,8	7	1,7	3,9	2,6	2,5
Белый	Малеат олова	3,0	7,0	6,2	0,4	1,2	0,8	0,8
Серый	Меркаптид олова	1,5	3,4	1,7	4,7	4,9	5,9	7,9
Серый	Малеат олова	3,0	1,8	1,0	0,6	0,6	1,7	3,1

Стабилизаторы из меркаптидов органического олова, в основном метилолово и бутилолово, обычно используются в компаундах на основе ПВХ, применяемых в изделиях, которые предназначены для работы вне помещений. Они обеспечивают отличную тепловую стабильность. Меркаптиды органического олова поглощают хлористый водород, обменивая лабильные атомы хлора для менее легкого удаления меркаптогрупп, восстановления поврежденных центров ПВХ и имеют некоторые антиокислительные свойства [20, 21, 22]. Однако эти стабилизаторы не обеспечивают достаточную стабильность при УФ-облучении. Считается, что этот недостаток вызывается меркаптогруппами, которые в соответствии с данными авторов могут реагировать с сульфоксидами и сульфонами, а также ускорять разрушение ПВХ, приводя к сопряженной полиеновой структуре [23]. Недостаток также может быть вызван антиокислительной функцией и собственными продуктами разложения [22], которые приводят к более сильному пожелтению и потемнению.

Стабилизаторы Ba/Cd, Ba/Zn и Ca/Zn обеспечивают достаточно хорошую устойчивость к атмосферным явлениям, но при этом значительно низкую тепловую ста-

бильность, что требует стабилизаторов, таких как эпоксидные смолы и фосфаты. В Европе Ва/Cd используются вместе со свинцовыми стабилизаторами в рецептурах жестких ПВХ для изготовления изделий наружного применения. Использование кадмия и свинца сокращается по экологическим соображениям. Смешанные карбоксилаты металлов также используются в эластичных ПВХ для наружного применения.

При разработке изделий для наружного применения следует рассматривать не только тип, но и количество стабилизатора. Обычно более высокие количества стабилизаторов (1–1,5 части на 100 частей полимера) применяются в смесях для наружного применения; для внутреннего применения — 0,6–1 часть на 100 частей полимера. Основная причина заключается в том, что в устойчивых к атмосферным явлениям составах стабилизатор должен не только предотвращать разрушение в процессе переработки, но и обеспечивать достаточную остаточную стабильность для того, чтобы выдерживать любые погодные условия. Как будет рассмотрено ниже, ПВХ, который был практически разрушен в ходе переработки, не устойчив к воздействию атмосферных условий. Пример благоприятного сочетания количества стабилизатора с хорошей устойчивостью цвета к атмосферным явлениям желто-коричневого жесткого ПВХ приведен в табл. 14.4.

Однако избыточное количество меркаптидов олова может выразиться в отложенном окислении, и поэтому они оказывают вредное воздействие на устойчивость цвета белых составов к атмосферным явлениям (табл. 14.5). В данном случае предпочтительно фотоокисление для воздействия на обесцвечивание [22].

Таблица 14.4. Воздействие количества стабилизатора на сохранение цвета желто-коричневого жесткого ПВХ, выдержанного в течение 6 месяцев в Огайо (содержание TiO_2 — 15 частей)

Стабилизатор из меркаптида олова (частей на 100 частей полимера)	Изменение цвета ΔE (Хантер L, a, b)
1,6	4
0,8	6
0,6	7

Таблица 14.5. Влияние количества стабилизатора на сохранение цвета белого жесткого ПВХ, содержащего 5 частей TiO_2 , выдержанного в течение 500 ч при воздействии КУФ

Стабилизатор из меркаптида олова (частей на 100 частей полимера)	Изменение цвета ΔE (Хантер L, a, b)
0,5	-5,0
1	-11,0
2	-18,0

С другой стороны, задержка окисления цветных ПВХ с использованием более высокой концентрации стабилизатора предпочтительна, поскольку она понижает выцветание и меление поверхности цветных ПВХ.

В дополнение к тепловым стабилизаторам используются поглотители УФ и световые стабилизаторы, иногда добавляемые для улучшения устойчивости к атмосферным явлениям, особенно в чисто эластичных ПВХ-смеськах для пленок, применяемых в парниках и других уличных объектах. В этих случаях сами по себе затрудненные аминные стабилизаторы света (в количестве 0,1–0,15 частей) или в сочетании с энзотриазольными поглотителями ультрафиолета (в количестве 0,2–0,25 частей) проявляли активность при обеспечении хорошего цвета и сохранении относительного удлинения при растяжении в прозрачных пленках из эластичного ПВХ [24]. Поглотители УФ также используются в изделиях из прозрачных и жестких ПВХ, что требует хорошего сохранения цвета и ударопрочности. Наконец, они также используются в смеськах на основе жесткого ПВХ темного цвета для наружного применения.

14.5.12. Красители

Красители оказывают основное влияние на устойчивость цвета к воздействию атмосферных явлений. Здесь мы рассмотрим лишь некоторые аспекты данного вопроса.

Диоксид титана, являющийся белым красителем, — великолепная защита от ультрафиолета, полностью поглощает во всем УФ-диапазоне [1]. Поэтому помимо применения в качестве белого пигмента и замутнителя, TiO_2 широко используется в изделиях из ПВХ [9] для их защиты от УФ-излучения. Воздействие TiO_2 и его концентрации на устойчивость цвета к действию атмосферных явлений [9] приведены на рис. 14.6 и 14.7. Как видно из этих данных и подтверждено в специальных исследованиях [20, 25], увеличение концентрации TiO_2 приводит к небольшому изменению цвета и лучшей устойчивости к атмосферным явлениям как белых, так и окрашенных смесей.

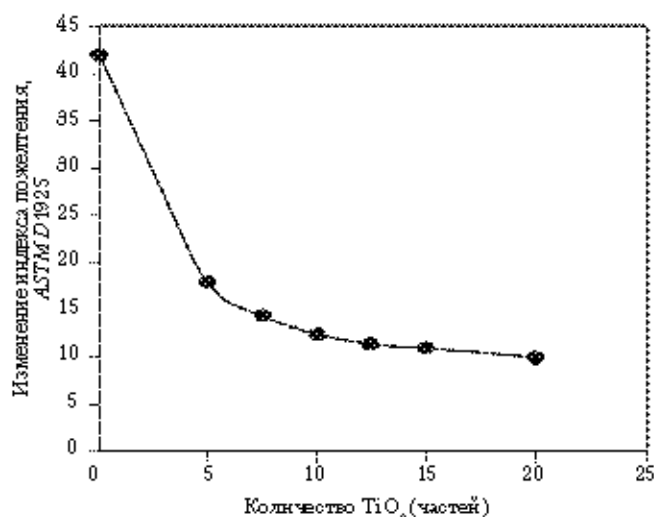


Рис. 14.6. Воздействие концентрации TiO_2 на устойчивость цвета белого жесткого ПВХ к воздействию атмосферных явлений, выдержанного в течение 6 месяцев в Аризоне

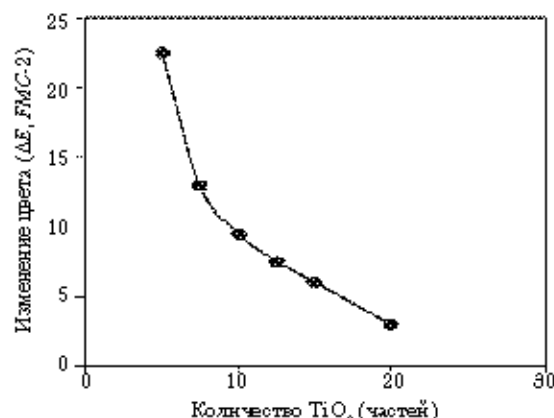


Рис. 14.7. Воздействие концентрации TiO_2 на устойчивость к атмосферным воздействиям цвета пастельно-зеленого жесткого ПВХ, выдержанного в течение 1 года в Аризоне

Некоторые исследователи также сообщали о том, что увеличение концентрации TiO_2 с 2 до 12 частей улучшает устойчивость глянца [26], тогда как другие утверждают, что слишком большое количество TiO_2 , по крайней мере в жестком ПВХ, стабилизированном малеатом дибутилолова, вызывает снижение глянца. Было определено оптимальное количество TiO_2 , равное 10 частям на 100 частей полимера [26].

Являясь отличным поглотителем УФ-излучения, TiO_2 известен и как катализатор окисления в присутствии света [27, 28]. Об этом фотокаталитическом эффекте сообщалось как о реакции между электронными дырками на поверхности TiO_2 в этом возбужденном состоянии с OH^- , формируя OH^\cdot радикал [10]. Как было показано ранее, этот радикал участвует в фотоокислении ПВХ, образуя водорастворимые и в одочувствительные структуры. По этой причине меление и обесцвечивание посредством эрозии лучше выражены во влажных климатах, таких как Флорида, Нью-Джерси и Огайо, чем в сухом климате Аризоны.

Наблюдалось полное фоторазрушение в верхнем, поверхностном слое толщиной 1 мкм ПВХ-смесей, содержащих достаточное количество TiO_2 , тогда как сердцевина оставалась защищена благодаря высокой непрозрачности TiO_2 для УФ и видимого света [10].

Кроме уровня наполнителя, также очень важен тип TiO_2 , поскольку от этого зависит скорость окисления. Анатазный кристаллический TiO_2 без покрытия на частицах дает наивысшую скорость окисления. Рутильный кристаллический TiO_2 с покрытием из оксида алюминия дает среднюю скорость окисления. Немеленный рутильный TiO_2 с покрытием на основе двуоксида кремния имеет наименьшую скорость окисления [1, 10]. В табл. 14.6 четко видно, что меленный анатазный или рутильный типы TiO_2 губительны для сохранения цвета небелого ПВХ, но благоприятны для сохранения цвета белого ПВХ. Это происходит потому, что увеличенная скорость фотоокисления вызывает более быстрое обесцвечивание и поэтому меньшую желтизну в белом, но в то же время большее выгорание и меление окрашенного ПВХ.

С практической точки зрения рутильовая форма TiO_2 в основном используется в составах ПВХ белого цвета, поскольку анатазная форма вызывает слишком сильное

меление и эрозию, что может привести к мучнистым полосам на прилегающем материале или другой поверхности. Однако для небелых цветов ПВХ должен использоваться немеляющий рутиловый TiO_2 , поскольку он предотвращает обесцвечивание, эрозию и выцветание, приводя к наименьшей потере цвета [9, 25].

Тип TiO_2 влияет не только на сохранение цвета, но и глянца. При всех одинаковых переменных немеляющий рутиловый TiO_2 обеспечивает лучшее сохранение блеска, чем рутиловый или анатазный тип TiO_2 (рис. 14.8).

Таблица 14.6. Влияние типа TiO_2 на устойчивость к атмосферным явлениям цвета жесткого ПВХ

Тип TiO_2	Изменение цвета после 1 года (Аризона)	
	Белый цвет, 10 частей TiO_2 ΔY	Голубой цвет, 15 частей TiO_2 $\Delta E (FMC-2)$
Анатазный	0,75	62,1
Рутиловый	3,5	34,6
Немеляющий рутиловый	5,0	14,1

Помимо TiO_2 на устойчивость цвета к атмосферным явлениям сильно влияют другие красители. В непрозрачных тонирующих материалах для наружных работ смешанные неорганические оксиды металлов обеспечивают лучшую устойчивость цвета, чем органические красители. Следует аккуратно использовать красители, содержащие железо, потому что свободное железо может ускорить разрушение ПВХ, таким образом вызывая большее обесцвечивание [29, 30]. Поэтому красители, содержащие свободное железо, необходимо исключить из составов, разработанных для изделий наружного применения. Технический углерод в качестве пигмента очень выгоден при обеспечении хорошей устойчивости к атмосферным явлениям эластичных ПВХ [31].

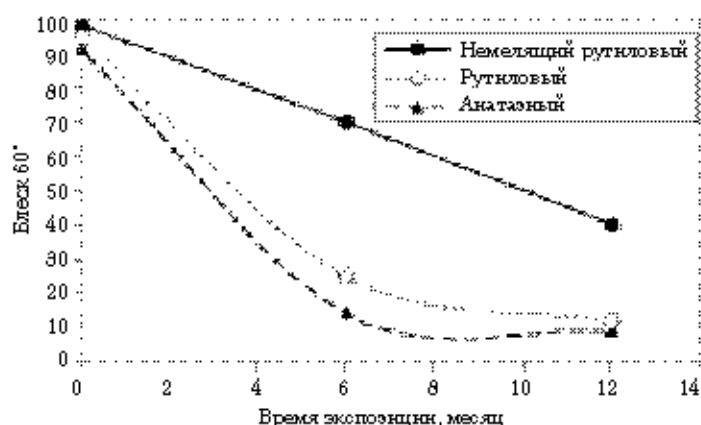


Рис. 14.8. Влияние типа TiO_2 на сохранение блеска жесткого ПВХ, выдержанного в Аризоне

14.5.1.3. Влияние карбоната кальция на устойчивость к воздействию атмосферных явлений

Карбонат кальция (CaCO_3) — наполнитель, который обычно используется для снижения стоимости полимерного материала и повышения прочности расплава. В последние годы в специальной литературе появились сведения о том, что карбонат кальция влияет и на устойчивость жесткого ПВХ к атмосферным явлениям [32, 33]. Этот вывод был основан на исследованиях ПВХ-смесей белого цвета. Стабилизирующее действие карбоната кальция объяснялось повышенным световым рассеянием на частицах соответствующего размера (0,8 мкм) и однородной сферической структуры [33]. Дополнительным объяснением небольшого стабилизирующего эффекта было то, что карбонат кальция разрушает некоторые молекулы хлористого кальция и образует CaCl_2 , работая как стабилизатор. Тем не менее считается, что этот эффект слишком мал для того, чтобы считать карбонат кальция эффективным фотостабилизатором для ПВХ [10]. Однако в отличие от белого ПВХ, опыт испытаний цветных ПВХ-смесей указывает на отсутствие эффекта (при низких концентрациях в 0–4%) или вредного воздействия (в случае больших количеств) карбоната кальция на устойчивость цвета. Карбонат кальция более водорастворим, чем TiO_2 , который в свою очередь увеличивает эрозию поверхности и меление путем вымывания продуктов окисления ПВХ и самого карбоната кальция. Поэтому составы белого цвета оказываются менее желтыми и менее обесцвеченными [34] (табл. 14.7), тогда как небелые составы теряют цвет. Другие наполнители, например тальк и слюда, считаются влияющими на устойчивость цвета ПВХ по аналогии с карбонатом кальция.

Таблица 14.7. Влияние карбоната кальция на максимальное изменение цвета белого жесткого ПВХ при выдержке в течение 2 лет

Количество наполнителя (частей на 100 частей полимера)	Изменение цвета ΔE (Хантер L, a, b)	
	Аризона	Флорида
0	8,2	5,4
5	7,2	3,4
10	7,8	3,5

Другие переменные составляющие рецептур, такие как технологические добавки, эластификаторы и смазки, могут оказывать некоторое влияние на устойчивость цвета к атмосферным воздействиям, но по сравнению с добавками, описанными выше, этот эффект незначителен.

14.5.1.4. Влияние условий переработки на устойчивость цвета к воздействию атмосферных явлений

На устойчивость цвета влияют не только рецептура смеси, но и технологические параметры переработки. Чем больше тепловая динамика и степень теплового разложения состава, тем больше в ходе переработки возникает сопряженных двойных связей, и происходит более быстрое и значительное обесцвечивание ПВХ. В табл. 14.8

показано, что рост температуры переработки и/или продолжительности цикла приводит к более значительным изменениям в цвете изделий из ПВХ при эксплуатации вне помещений.

Таблица 14.8. Влияние тепловой динамики на устойчивость цвета синего жесткого ПВХ, выдержанного в течение 6 месяцев в Огайо

Температура переработки расплава, °С	Время переработки, мин	Изменение цвета $\Delta E (FMC-2)$
185	25	2
185	74	18
185	98	38
210	4	5
210	14	33

Таким образом, компаунды для изделий, работающих вне помещений, должны перерабатываться при меньших тепловых воздействиях, включая температуру плавления и время выдержки при высоких температурах, чем составы изделий, эксплуатация которых происходит в закрытых помещениях [35] (рис. 14.9). Это означает, что если состав перерабатывается при повышенных температурах, для сохранения хорошей устойчивости к атмосферным изделиям время переработки (цикла) должно быть меньше.

Поскольку перемолотый материал имеет более значительную историю тепловой обработки, чем материал первичного изготовления [36, 37], нужно с осторожностью использовать его в производстве изделий для наружного применения. Одним из путей его правильного использования является добавление соответствующего количества перемолотого материала, но не более 20%, к материалу первичного изготовления. Другим путем использования перемолотого материала является его применение в производстве изделий, эксплуатация которых будет осуществляться в помещении. Для предотвращения неравномерного износа под влиянием атмосферных воздействий в таких областях применения, как облицовка домов или окон-



Рис. 14.9. Влияние времени и температуры переработки на устойчивость к атмосферным воздействиям

ные рамы, профили, произведенные с использованием перемолотого материала, не должны комбинироваться с профилями, изготовленными исключительно из материала первичного изготовления. Для предотвращения начального разрушения и последующего обесцвечивания перерабатывающее оборудование должно быть хорошо отрегулировано, чтобы избежать застоя и горения.

14.5.2. Сохранение ударной прочности

Существуют два пути для сохранения хорошей ударпрочности изделий из ПВХ. Основным методом является использование специальных добавок и таких условий переработки, которые увеличивают сопротивление развитию трещин. Второй метод представляет собой сокращение поверхностной эрозии ПВХ во время эксплуатации вне помещений. В этом случае меньшая эрозия приведет к лучшему сохранению ударпрочности. Оба метода включают в себя оптимизацию рецептуры состава и параметров переработки. Основными ингредиентами смеси, действующими на сохранение ударпрочности, являются смола ПВХ, эластификаторы, тепловые стабилизаторы, наполнители, TiO_2 и, до некоторой степени, смазки.

14.5.2.1. Смола ПВХ

При правильном плавлении смолы с более высокой молекулярной массой демонстрируют лучшее сохранение ударпрочности, чем смолы с меньшей молекулярной массой благодаря сопротивлению развитию трещин [38]. Сравнительные данные приведены в табл. 14.9. Более связанные макромолекулы из ПВХ с большей молекулярной массой или из лучшего расплава должны быть «разбиты» или удалены, как элементарные волокна во время развития трещин, обеспечивая большее сопротивление.

Таблица 14.9. Влияние молекулярной массы смолы на сохранение ударпрочности жесткого ПВХ

Характеристическая вязкость смолы ПВХ	Ударное испытание с падающей стрелой, <i>ASTM D4226</i> , стрела <i>H.250</i> , метод <i>A</i> , Дж/см				
	Первичная невыдержанная смола	Аризона		Флорида	
		1 год	2 года	1 год	2 года
1,1	166	131	92	144	153
0,68	135	13	22	87	44

14.5.2.2. Эластификатор

Большое влияние на сохранение ударпрочности оказывает выбор типа эластификатора. Обычно эластификаторы классифицируются как устойчивые к воздействию атмосферных явлений и неустойчивые к ним. Акриловые модификаторы, например, на основе полибутилкарилатного каучука и ХПЭ, рассматриваются как материалы, повышающие устойчивость к атмосферным воздействиям, и используются в смесях на основе ПВХ, поскольку имеют самые хорошие эксплуатационные свойства по сравнению со многими другими модификаторами.

Также рассмотренные ранее модификаторы АБС и МБС считаются неустойчивыми к атмосферным явлениям, поскольку изделия из смесей с ними окисляются при работе вне помещений, материал подвергается расщеплению цепей, а сами добавки прекращают свое действие в качестве эластификаторов. Это приводит к низкому сопротивлению развитию трещин и, соответственно, к хрупкости и потере ударопрочности [25, 38] (табл. 14.10–14.11).

Таблица 14.10. Влияние типа модификатора на сохранение ударопрочности жесткого ПВХ

Модификатор	Ударное испытание с падающей стрелой, ASTM D4226, стрела H.250, метод А, Дж/см				
	Начальный невыдержанный состав	Аризона		Флорида	
		1 год	2 года	1 год	2 года
Без модификатора	157	57	31	122	74
Акриловый	166	181	92	144	158
АБС	158	22	9	18	18

Таблица 14.11. Влияние типа эластификатора на сохранение ударопрочности жесткого ПВХ (7 частей TiO₂, 10 частей эластификатора, стабилизировано оловом)

Модификатор	Процент сохранения ударной прочности образца под нагрузкой при выдерживании в Аризоне по сравнению с невыдержанным образцом	
	1 год	2 года
Без модификатора	56	19
Акриловый	59	37
АБС	18	9
МБС	17	15

14.5.2.3. Стабилизатор

Стабилизаторы также могут быть важны, поскольку они предотвращают разрушение во время переработки и обеспечивают остаточную стабильность ПВХ. Это необходимо для минимизации процессов разрушения в ходе эксплуатации вне помещений и, таким образом, способствует минимизации эрозии поверхности и потере ударной прочности. Примеры сравнения работы стабилизаторов по сохранению ударной прочности приведены в табл. 14.12 и 14.13.

Было установлено, что добавление УФ-поглотителей, таких как бензотриазол и бензофенон, к содержащему TiO₂ жесткому ПВХ не приводит к дополнительной устойчивости к воздействию атмосферных явлений, и поэтому в них нет необходимости для большинства применений [25].

14.5.2.4. Наполнитель

Добавление наполнителей, таких как карбонат кальция, тальк, слюда, стекловолокно и древесное волокно, в основном приводит к снижению ударной прочности и увеличению хрупкости до и после выдержки под УФ-светом. Однако влияние на-

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать материалы и технологии, которые могут нанести вред окружающей среде, здоровью человека или безопасности. Все материалы и технологии должны быть безопасными для окружающей среды и здоровья человека.

Таблица 14.12. Влияние типа стабилизатора на сохранение ударной прочности жесткого ПВХ под нагрузкой (10 частей модификатора КПЭ, 7 частей TiO_2)

Стабилизатор (плюс 3 части на 100 частей полимера)	Процент сохранения ударной прочности образца под нагрузкой при выдерживании в Аризоне по сравнению с невыдержанным образцом	
	2 года	
	1 год	2 года
Свинец	60	88
Малеат олова	84	98
Меркапид олова	59	87
Va/Cd/эпоксид/фосфит	18	22

Таблица 14.13. Влияние типа стабилизатора на сохранение ударной прочности жесткого ПВХ (ударное испытание с падающей стрелой)

Тип стабилизатора	Количество стабилизатора	Ударное испытание с падающей стрелой, ASTM D4226, Дж/см						
		Начальная	Аризона		Флорида		Пенсильвания	
			1 год	2 года	1 год	2 года	1 год	2 года
Меркапид олова	1,5	122	108	99	120	114	122	118
Малеат олова	3,0	127	135	65	127	118	109	131

полнителя на ударную прочность зависит от его концентрации и размера частиц. Обычно, чем больше размер частиц наполнителя (диаметр 1–1,5 мкм) и выше их концентрация, тем ниже ударная прочность и способность к пластической деформации смеси на основе ПВХ. С другой стороны, сообщалось о том, что очень маленькие частицы, например, диаметром 0,07–0,1 мкм способны не только обеспечивать, но и даже слегка улучшать ударные свойства по сравнению с ненаполненными составами [34] (табл. 14.14).

Таблица 14.14. Влияние $CaCO_3$ -наполнителя на сохранение ударной прочности жесткого ПВХ, выдержанного на улице в течение 2 лет

Количество наполнителя, частей на 100 частей полимера	Размер частиц наполнителя, мкм	Ударное испытание с падающей стрелой, Дж/см		
		Невыдержанный образец	Аризона	Флорида
0		122	70	101
5	0,5	118	52	92
10	0,5	111	48	92
5	0,07	127	87	109
10	0,07	118	92	105

Для предотвращения проблем с низкой ударной прочностью и сохранения ударной прочности при эксплуатации в смеси, предназначенные для производства изделий для наружного применения, обычно вводится менее 8–10 частей наполнителя из карбоната кальция, имеющего размер частиц менее 1,5 мкм.

14.5.2.5. Условия переработки смеси

Сохранение ударной прочности зависит не только от рецептуры, но также и от условий переработки.

Более высокая температура переработки приводит к более высокой ударной прочности и лучшей способности к пластической деформации до и после выдержки в атмосферных условиях [38, 39] (табл. 14.15).

Обычно тиснение снижает степень сохранения ударной прочности жесткого ПВХ, поскольку ПВХ чувствителен к царапинам, а тиснение создает их на поверхности. Пример неблагоприятного влияния тиснения на сохранение ударной прочности приведен в табл. 14.16. Поэтому, если на образец нанесено тиснение, рисунок должен быть глубоким и не иметь острых углов [38].

Таблица 14.15. Влияние температуры переработки на сохранение ударной прочности жесткого ПВХ

Температура экструзии расплава, °С	Невыдержанный образец	Ударная прочность, Дж/см			
		Образец, выдержанный в Аризоне		Образец, выдержанный во Флориде	
		12 месяцев	24 месяца	12 месяцев	24 месяца
188	140	85	18	181	181
199	185	185	96	185	185

Таблица 14.16. Влияние тиснения на ударную прочность и ее сохранение для жесткого ПВХ

Фактура поверхности	Невыдержанный образец	Ударная прочность (Дж/см)			
		Образец, выдержанный в Аризоне		Образец, выдержанный во Флориде	
		12 месяцев	24 месяца	12 месяцев	24 месяца
Нетисненная	140	158	96	140	144
Тисненная	185	79	17	114	81

Стабилизаторы, наполнители и условия переработки также влияют на эксплуатационные свойства при работе изделий из эластичного ПВХ вне помещений. Кроме того, значительную роль в устойчивости к атмосферным воздействиям играет выбор пластификатора и его концентрации. Установлено, что менее летучие, высокомолекулярные пластификаторы обеспечивают более продолжительный период эксплуатации. Оптимальный уровень пластификатора был определен в количестве приблизительно 35 частей. Установлено, что большая толщина пленки из пластифицированного ПВХ обеспечивает лучшую устойчивость к атмосферным явлениям [31].

14.5.3. Стабильность геометрических размеров

Стабильность геометрических размеров является одним из наиболее важных свойств изделий. Она влияет не только на внешний вид, но и на эксплуатационные характеристики: коробление, инфильтрацию воздуха, проникновение воды

и т. д. Это также может вызвать вздутие материала. В оконных профилях секция, подверженная воздействию солнечного света и нагреваемая им, имеет тенденцию к расширению. Но этого не происходит, поскольку другая, внутренняя секция, не нагревается и не дает наружной секции расширяться, создавая сжимающие напряжения [40]. Во-вторых, в окнах, вставленных в кирпичную или бетонную кладку, расширение не может происходить быстро. Наконец, неравномерные внутренние напряжения в профиле, приводящие к неравномерному или избыточному сокращению при нагревании на солнце или от парникового эффекта в оконных блоках из двух или трех стекол, также могут вызвать выгиб профиля. Периодическое вдавливание и вспучивание облицовки из ПВХ (например, стеновых панелей) происходит благодаря большему тепловому расширению материала в центре изделия, чем по краям. Чем больше разница в температуре этих участков, тем больше predisposition к периодическому вдавливанию и вспучиванию [40, 41]. Поэтому на стабильность размеров могут влиять множество факторов, включая свойства материала, конструкцию изделия, условия переработки, внешние воздействия, вызванные неправильным монтажом, или другие причины: температура внешней среды, ее влажность и пр. В дальнейшем мы рассмотрим переменные факторы, которые производитель может контролировать.

14.5.3.1. Свойства материала

Основным свойством материала, влияющим на стабильность размеров, является коэффициент теплового линейного расширения (КТЛР). При увеличении КТЛР тепловые напряжения в изделии, выдерживаемом на солнечном свете, также увеличиваются, и продукт больше расположен к искривлению (табл. 14.17). В этом случае чем меньше фактор защищенности от напряжения, тем больше склонность к искривлению. В табл. 14.17 также показано, что температура допустимой деформации (*Heat Distortion Temperature, HDT*) не имеет такого большого влияния на устойчивость против вспучивания ПВХ, как КТЛР [40]. Однако этот фактор стал важным для таких применений, как штапики для крепления стекла, которые могут искривиться и перекокситься при высоких температурах, поскольку в них существует дополнительное напряжение, налагаемое воздействием на герметик.

Нагревание материала солнечным светом выше температуры атмосферного воздуха (теплонакопление) является еще одним важным фактором, влияющим на стабильность размеров, поскольку он может значительно увеличить тепловые напряжения (рис. 14.10).

Теплонакопление является фактором, зависящим от нескольких причин:

- Система красителей, используемых для получения необходимого цвета: чем больше поглощение солнечной энергии длинноволновой области инфракрасного спектра (1000–2500 нм), тем больше будет теплонакопление. Пигментом, обеспечивающим максимальное теплонакопление, является технический углерод [42, 43] (табл. 14.18–14.19 и рис. 14.11).
- Ориентация при выдержке: например, горизонтальная экспозиция приводит к более высокому теплонакоплению (приблизительно на 22%), чем вертикальная [43]. Это вызвано относительной разницей в конвекции тепла в воздухе при этих ориентациях.

Таблица 14.17. Сопротивление вспучиванию пластиков в оконных профилях

Материал	КТЛР, см/см·°С	HDT, °С	Предел безопасности (дополнительное напряжение, вызывающее вспучивание)	
			Белый, МПа	Коричневый, МПа
Жесткий ПВХ	$6,7 \cdot 10^{-5}$	68	6,0	3,5
Высокотемпературный ПВХ	$6,8 \cdot 10^{-5}$	74	6,9	5,0
АСА	$8,8 \cdot 10^{-5}$	77	4,0	2,0
ПВХ, усиленный стекловолокном	$9,0 \cdot 10^{-5}$	78	18	15

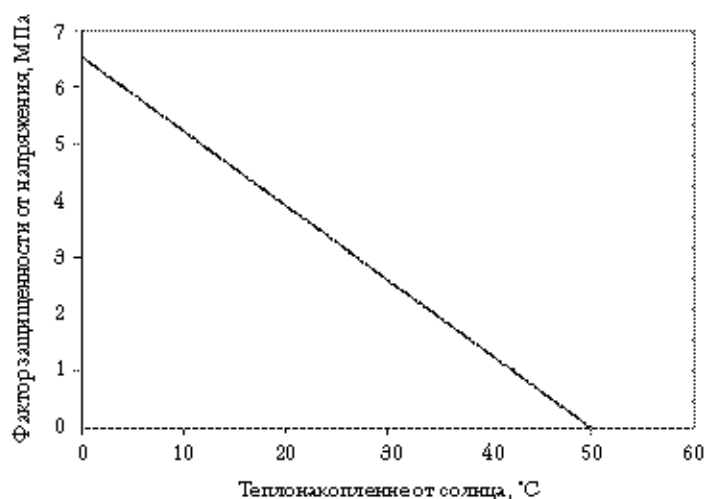


Рис. 14.10. Фактор защищенности от напряжения как функция теплонакопления для оконных профилей

- Ветер, облачность и влажность или частицы в атмосфере (пыльная дымка) снижают теплонакопление.
- В отличие от поверхностной температуры панели, теплонакопление не зависит от температуры окружающего воздуха.

Из-за влияния теплонакопления на стабильность геометрических размеров цвет изделий для внешнего применения обычно ограничивается пастельными тонами светлой или средней насыщенности. Смешанные оксиды металлов, обычно используемые в этих применениях, обеспечивают относительно низкое теплонакопление. Однако различия до сих пор существуют по причине химических изменений. Технический углерод рекомендуется не использовать в жестких ПВХ для наружного применения, в которых проблемой может стать вспучивание, а если он все же применяется, его концентрация должна быть очень низкой. С помощью лабораторного метода испытаний *ASTM D4803* можно легко оценить ожидаемое теплонакопление материала.

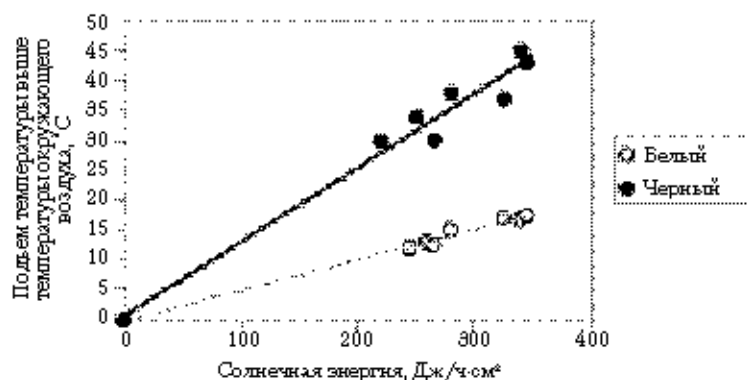


Рис. 14.11. Подъем температуры выше температуры окружающего воздуха для черного и белого жесткого ПВХ, выдержанного в Аризоне

Таблица 14.18. Влияние технического углерода на теплонакопление жесткого ПВХ, содержащего 5 частей TiO₂

Количество технического углерода, частей	Процент отражательной способности при длине волны 700–1000 нм	Максимальное теплонакопление при вертикальной выдержке
0	90	21
0,01	50	30
0,05	27	35
0,1	20	37
0,5	6	40
1	4	40
2,5	NA	41

Таблица 14.19. Влияние цвета и поддержки на теплонакопление жестким ПВХ

Дата	Температура окружающего воздуха	Ориентация и поддержка	Подъем температуры выше температуры окружающего воздуха, °С		
			Черный	Серый	Белый
Январь, 16	-25	45°:			
		с поддержкой	28	16	13
		без поддержки	17	14	10
Июнь, 7	18	Горизонтально:			
		с поддержкой	26	13	10
		без поддержки	17	12	9

14.5.3.2. Влияние конструкции изделия

Вероятность коробления изделия в значительной степени зависит от его конструкции. Как видно из табл. 14.20, с увеличением толщины профиля и уменьшением его ширины стабильность размеров возрастает благодаря увеличению сопротивления влупчиванию.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данные для размещения в работе без ЦОП «Профессия» без письменного согласия владельца данных. В противном случае ответственность за нарушение законодательства об информации, о персональных данных, о защите персональных данных, о государственной тайне несет нарушитель.

Таблица 14.20. Влияние ширины и толщины подоконника, выдерживаемого на солнце, на сопротивление вспучиванию

Толщина, см	Ширина, см	Коэффициент надежности (дополнительное напряжение, вызывающее вспучивание), МПа	
		Белый	Коричневый
0,18	10,2	-0,5 вспучивания	-1,0 вспучивания
0,18	7,6	0,3	-0,5 вспучивания
0,18	5,1	2,0	1,1
0,22	7,6	1,0	0,3
0,25	7,6	2,0	1,1

Отрицательный запас надежности при напряжении означает, что тепловое напряжение в профиле превосходит предельное напряжение вспучивания (сопротивление вспучиванию), вызывая дефект профиля. Поэтому для повышения стабильности размеров изделий для наружного применения толщина стенок профиля, выдерживаемого на солнце, должна быть увеличена, а его ширина уменьшена. Для оконных профилей, особенно темных цветов, в профиль должны быть введены ребра и/или металлические вставки. Полые части профиля, содержащие ребра, представляют собой способ увеличения эффективной толщины для сопротивления вспучиванию. Стеновая панель для сохранения размеров должна быть разделена, если это позволяет конструкция, на как можно более узкие секции [41].

14.6. Современные тенденции в промышленности

Первые разработки смесей жесткого ПВХ для изделий, работающих вне помещений, основывались на высоком содержании TiO_2 (15 частей) и не использовали карбонат кальция в качестве наполнителя [45]. Однако успехи в смешении и некоторые преимущества карбоната кальция, включая снижение стоимости, более высокую прочность расплава и более легкую переработку, привели к разработке новых компаундов с высоким содержанием этой добавки.

Типичные рецептуры компаундов для производства изделий, работающих вне помещений, приведены в табл. 14.21. Следует обратить внимание на то, что все базовые рецептуры весьма похожи. Все они сделаны на основе ПВХ-смолы средней молекулярной массы, содержат акриловую технологическую добавку и эластификатор, а также схожие наборы смазок, которые меняются преимущественно для того, чтобы соответствовать индивидуальным технологическим требованиям.

Однако в рецептурах имеются некоторые важные различия, заслуживающие отдельного обсуждения.

- Типичными стабилизаторами с оловом являются меркаптиды метил- или бутилолова.
- Акриловые технологические добавки различаются по молекулярной массе или вязкости. Наиболее распространены технологические добавки средней молекулярной массы, но все больше и больше рецептур основываются на комбинации технологических добавок с высокой (1 часть) и низкой (0,5 частей) молекулярной массой.

Таблица 14.21. Примеры типичных рецептов жестких ПВХ для наружных применений

Ингредиенты составов	Оконный профиль	Подложка стеновых панелей	Наружный слой оконных профилей, стеновых панелей
Смола ПВХ (характеристическая вязкость 0,92)	100 частей	100 частей	100 частей
Стабилизатор из меркаптида олова	0,6–1,5	0,9–1,0	1,0–1,2
Акриловая технологическая добавка	1,0–2,0	0,5	0,5
Акриловый эластификатор	4,0–6,0	4,0–5,0	5,0–6,0
Стеарат кальция	0,8–1,5	1,0–1,4	1,3
Парафиновый воск	0–1,0	0,5–0,9	1
Амидный воск или сложный эфир жирной кислоты	0–2,0	0–1,5	
Окисленный ПЭ	0,1–0,2	0,1–0,2	0,1
TiO ₂	8,0–10,0	1	10
CaCO ₃ с размером частиц 0,07–1,0 мкм	3,0–5,0	10	0–3,0

- Наиболее типичными эластификаторами являются акрилы, но модификаторы из ХПЭ также имеют промышленное применение в оконных профилях и облицовке. Количество эластификатора приблизительно одинаково для обоих типов.
- Типичная рецептура в качестве базовой смазки содержит стеарат кальция, парафиновый воск и окисленный полиэтилен, который может иметь различные молекулярные массы. Обычно продукт более низкой молекулярной массы является лучше смазывающим, тогда как окисленный ПЭ высокой молекулярной массы может улучшить плавление ПВХ.
- Было доказано, что смазки эфирного или амидного типа обеспечивают хорошие технологические характеристики. Эти структуры могут менять адгезию смазки к металлической поверхности, таким образом влияя на выход ПВХ из металлических частей. Также эти структуры могут быть более или менее растворимыми в горячем ПВХ, таким образом влияя на температуру обращения фаз от непрерывной фазы смазки к непрерывной фазе ПВХ. Поэтому многие рецептуры содержат эти типы смазок в добавление к основному набору, хотя амидные воски более не используются так часто по причине их неблагоприятного влияния на тепловую стабильность ПВХ.
- Окончательный выбор и оптимизацию смазочной системы следует проводить для получения хорошего отставания от металла, хорошей текучести расплава, хороших параметров плавления и для предотвращения перегрузки экструдера.
- Наибольшее различие в составах наблюдается в количестве TiO₂, большом для твердых профильных материалов и наружных покрытий и очень малом для материалов подложек.

Как видно из табл. 14.21, наиболее строгие требования предъявляются к наружному слою изделий из ПВХ, поскольку именно эта часть подвергается наибольшему

воздействию атмосферных явлений. Для обеспечения приемлемой устойчивости, особенно для цветных составов (бежевых, цвета белой глины, синих, серых и т. д.), типичный состав для наружного слоя не содержит никакого наполнителя.

14.7. Заключение

При правильно составленной рецептуре ПВХ имеет хорошие эксплуатационные свойства при воздействии атмосферных явлений, а также полностью соответствует требованиям, предъявляемым к изделиям, работающим вне помещений. Рецептура смеси, условия переработки и конструкция изделия влияют на эксплуатационные свойства ПВХ при наружном применении. Для получения лучших результатов все факторы должны быть оптимизированы.

Литература

1. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., J. Vinyl Tech. (1988) 5 (3), p. 91–95.
2. Owen, E. D., Bailey, R. J., J. Poly. Sci. (1972) 10, p. 113–122.
3. Gupta, V. P., St. Pierre, L. E., J. Poly. Sci. (Chem.) (1973) 11, p. 1941–1940.
4. Braun D., Pure and Appl. Chem. (1971) 26 (2), p. 173.
5. Summers, J. W., SPE ANTEC Tech. Papers (1976) XXII, p. 333–335.
6. Scott G., ACS Symp. Ser. (1975) 25, p. 340–366.
7. Scott G., Tahan, M., Europ. Poly. J. (1975) 11, p. 535–539.
8. Rabinovitch, E. B., Summers, J. W., Northcott, W. E., J. Vinyl Tech. (1993) 15 (4), p. 214–219.
9. Rabinovitch, E. B., European Poly Paint Colour. (1993), p. 521.
10. Gervat, L., Morel, P., J. Vinyl & Additive Tech. (1996) 2 (1), p. 37–43.
11. Rabinovitch, E. B., Summers J. W., J. Vinyl Tech. (1992) 14(3), p. 126–130.
12. Summers, J. W., Rabinovitch, E. B., SPE Vinyl RETEC (1997) Oct. 14–15, Atlanta GA, p. 194–203.
13. Crabb, C., Schipper, P., SPE ANTEC Tech. Papers (2002) XLVII, p. 3352–3356.
14. Hardcastle H. K., SPE ANTEC Tech. Papers (2002) XLVII, p. 2543–2547.
15. Hardy, W. B., Atlas Sun Spots (1989) 13 (31).
16. Dreger, D. R., Machine Design (1973) 45 (20), p. 61–66.
17. Rabinovitch, E. B.; Butler, R. S., J. Vinyl Tech. (1991) 13 (1), p. 42–46.
18. Brennan, P., Fedor, C., Plastics Compounding (1989) Jan–Feb, p. 44–49.
19. Searle, N. D., Sun Spots (1994) 24 (48), p. 1–4.
20. Wirth H. O., Andreas H., Pure & Appl. Chem. (1977) 49, p. 627–648.
21. Bellenger, V., Verdu, J., Poly. Degradation & Stability (1980–1981) 3, p. 3.
22. Rabinovitch, E. B., Dorsch, J. L., Summers J. W., Quisenberry, J. G., J. Vinyl Tech. (1986) 8 (2), p. 73–79.
23. Brederick, P., J. Vinyl Tech. (1979) 1 (4), p. 218–220.
24. Capocci, G., Zappia, J., SPE ANTEC Tech. Papers (1986) XXXII, p. 1219–1224.
25. Dunn J. L., Heffner, M. H., SPE ANTEC Tech. Papers (1973) XIX, p. 483–488.
26. Ferguson, W. J., Hulme, B. E., International Conference, PVC Processing II, Brighton (1983) April 26–28, p. 17.1–17.7.
27. Irick, G., Jr., J. Appl. Poly. Sci. (1972) 16, p. 2387–2395.
28. Allen N. S., McKelland, J. F., J. Poly. Sci. (Chem.) (1975) 13, p. 2319–2324.
29. Girois, S., SPE ANTEC Tech. Papers (1999) XLV, p. 3604–3608.
30. Geoffrey T. Peake, J. Vinyl & Additive Tech. (1996) 2 (3).
31. Orem, J. H., Kern Sears, J., SPE RETEC (1978) Toronto, Canada, October 24.
32. Burchill, M. T., SPE Vinyl RETEC (1993) Atlanta, GA, p. 155–169.
33. Tapper, M., SPE ANTEC Tech. Papers (1982) XXVIII, p. 560–563.

34. Mathur, K. K., Tapper, M., J. Vinyl Tech. (1983) 5 (4), 173-178.
35. Isner, J. D., Summers, J. W., Poly Eng. and Sci (1978) 18 (11), p. 905-907.
36. Brown, R., J. Vinyl Tech. (1981) 3 (2), p. 125-129.
37. Rabinovitch, E. B., Booth, P. C, SPEANTEC Tech. Papers (1989) XXXV, p. 761-764.
38. Summers, J. W., SPE ANTEC Tech. Papers (1976) XXII, p. 333.
39. Summers, J. W., Isner, J. D., Rabinovitch, E. B., Poly Eng. and Sci. (1980) 20 (2), p. 155-159.
40. Rabinovitch, E. B., J. Vinyl Tech. (1988) 10 (1), p. 14-20.
41. Summers, J. D., Brown, R. J. SPEANTEC Tech. Papers (1979) XXV, p. 403-405.
42. Yamasaki, R. S., Blaza, A., Materiaux et Constructions (1976) 9 (52), p. 231-242.
43. Rabinovitch, E. B., Quisenberry, J. G., Summers, J. W., J. Vinyl Tech. (1983) 5 (3), p. 110-115.
44. Rabinovitch, E. B., Quisenberry, J. G., J. Vinyl Tech. (1989) 10 (4), p. 200-204.
45. M. Kiefer, M., J. Vinyl Tech. (1983) 5 (2), p. 57-62.

15. ПЕРЕРАБОТКА ПВХ

Джеймс Л. Трон

15.1. Введение

«Парадокс заключается в том, что поливинилхлорид, один из наименее стабильных из коммерчески доступных полимеров, с точки зрения объемов его потребления является одним из наиболее важных пластиков».

Дж. А. Брайдсон [1]

Успех превращения нестабильного по своей природе полимера в полезные продукты в большой степени зависит от соответствующего выбора вспомогательных веществ и химических добавок, включающих термостабилизаторы, пластификаторы, наполнители, смазки, пигменты, технологические добавки, эластификаторы.

За счет правильного выбора этих добавок можно получать разнообразные изделия: от жестких конструкций с высокой ударной прочностью до эластичных, резиноподобных материалов, обладающих высокими значениями удлинения при разрыве.

Еще одной причиной коммерческого успеха ПВХ является то, что смеси на основе этого материала характеризуются отличным соотношением цена/качество для разных областей их применения. Такие эксплуатационные характеристики, как устойчивость к действию атмосферных явлений, огнеупорность, электротехнические свойства и химическая устойчивость (в частности к маслам, водным жидкостям, моющим средствам и углеводородам) достигаются при умеренных затратах на производство.

Для переработки пластмасс существует в основном около двух десятков различных способов [2]. Половину из них в той или иной форме используют для переработки ПВХ. Изделия на основе первичного ПВХ производятся следующими способами:

- раздувное формование;
- каландрование;
- экструзия листов;
- экструзия профильных изделий;
- экструзия проводки и кабелей;
- термоформование;
- литье под давлением.

Для переработки ПВХ также используют:

- отливку;
- экструзию пленок с раздувом рукава;
- ротационное литье;
- компрессионное формование;
- литьевое прессование.

В общем случае, промышленное внедрение компаунда зависит от его способности сохранять необходимые свойства в результате длительных технологических процессов. Неизменность цвета материала и отсутствие черных пятен на поверхности изделия — основное, на что обращают внимание при выборе смеси.

Непластифицированный ПВХ обладает ограниченной термической стабильностью и невысокой прочностью на разрыв при сцеплении с металлическими поверхностями. При термическом разрушении обычно выделяется HCl. Существуют свидетельства, что выделяющаяся кислота ускоряет разрушение по автокаталитическому механизму. В процессе любой технологической переработки полимера всегда присутствует некоторое количество кислорода. Кислород вызывает деструкцию цепей и их сшивку. Сшивание увеличивает вязкость расплава и затрудняет процесс его очистки от продуктов термического распада. Более того, кислород ускоряет формирование цвета.

Когда говорят о технологических свойствах ПВХ, смеси на его основе обычно классифицируют как жесткий и пластифицированный (эластичный) материал. Жесткий ПВХ часто называют непластифицированным ПВХ. Такой ПВХ обычно характеризуется ограниченным содержанием добавок (пластификаторов, смазок и наполнителей) и обычно имеет высокую молекулярную массу*. Формы пластифицированных ПВХ-смесей варьируются от полужестких компаундов до жидкостей, растворов и паст. Многие наполнители и волокна хорошо совместимы с ПВХ даже при очень высоких уровнях нагрузки. Также ПВХ совместим со многими полимерами, такими как АБС-пластик и ПММА. Поскольку ПВХ обладает блестящей стойкостью к действию химических реагентов, но низкой температурой стеклования, для термоустойчивых применений был специально разработан хлорированный ПВХ.

Настоящая глава посвящена производству изделий из основных типов ПВХ-смесей. Хотелось бы остановиться только на традиционных и наиболее распространенных компаундах, однако современные темпы разработки и вывода на рынок новых продуктов ставят справедливость такого подхода под сомнение. Кроме того, некоторые виды ПВХ-смесей не могут быть переработаны на стандартном оборудовании. Пластифицированный ПВХ может быть переработан ротационным литьем, а жесткий ПВХ — нет.

Литературу по переработке ПВХ можно разделить на две основные категории. Множество работ и монографий описывают общие характеристики переработки

* На практике ПВХ принято классифицировать в соответствии с величиной константы Фикенчера, а не среднечисленной или средневесовой молекулярной массой. Величина этой константы зависит от растворителя, используемого для определения относительной или характеристической вязкости ПВХ. Наиболее достоверными стандартизированными методами определения молекулярной массы ПВХ являются *ASTM D1248* и *ISO R174*.

пластмасс. Часть из них уделяет особое внимание переработке ПВХ. Достаточное количество работ посвящено исключительно особенностям переработки ПВХ. Наибольший интерес представляют работы Леонарда И. Насса [128], И. Льюиса Гомеса [12] и Р. Х. Берджеса [96].

15.2. Производство изделий на основе жесткого ПВХ

15.2.1. Экструзия

В процессе экструзии порошок или гранулы ПВХ непрерывно нагреваются и пластицируются до состояния расплава, затем продавливаются под давлением через экструзионную головку для получения изделий (пленок, листов, оболочек, профилей). ПВХ можно перерабатывать в экструдерах различной конструкции, включая одношнековые и двухшнековые.

15.2.1.1. Одношнековый экструдер*

Одношнековый экструдер является наиболее распространенным оборудованием для переработки ПВХ (рис. 15.1). Как правило, экструдер состоит из нескольких основных и ряда вспомогательных элементов. Шнек является проталкивающим устройством, которое перемещает полимер вдоль материального (рабочего) цилиндра. Цилиндр снабжен нагревателями и может быть оборудован вентиляционными отверстиями. Расплав полимера продавливается через нагреваемую экструзионную головку соответствующей формы для получения необходимого продукта.

Шнек вращается с помощью электродвигателя постоянного тока, работающего через коробку передач с регулируемыми скоростями. ПВХ и любые добавки подаются в экструдер через загрузочный бункер и воронку, которая направляет порцию материала в цилиндр. Обычно бункер снабжен дополнительным устройством подачи материала.

Стандартный шнек для переработки ПВХ имеет как минимум три зоны. Первая — зона питания, в которой порошок или гранулы материала сжимаются для удаления воздуха. Вторая — это зона сжатия, или плавления, в которой сжатая масса твердого порошка или гранул нагревается и расплавляется. Третья — зона дозирования, через которую прокачивается расплав и в которой давление на расплав полимера увеличивается, чтобы избежать потери диссипативного давления в экструзионной головке.

Как видно из рис. 15.2, центральный вал шнека в зоне питания не изменяется. Он увеличивается в зоне сжатия, и затем практически неизменен в зоне дозирования. Типовые шнеки для одношнековых экструдеров являются однозаходными с углом наклона нарезки $17,6^\circ$ (0,3 радиан).

Обычная насыпная плотность порошка ПВХ 400–600 кг/м³. Насыпная плотность гранул ПВХ равна примерно 600–700 кг/м³. При сжатии материала воздух отводится через воронку. Когда порошок и гранулы сжаты до твердого состояния, ПВХ

* Полный обзор экструзионных процессов, включая описание оборудования, конструкции шнека и экструзионных головок, представлен в книге Раувендаала [8].

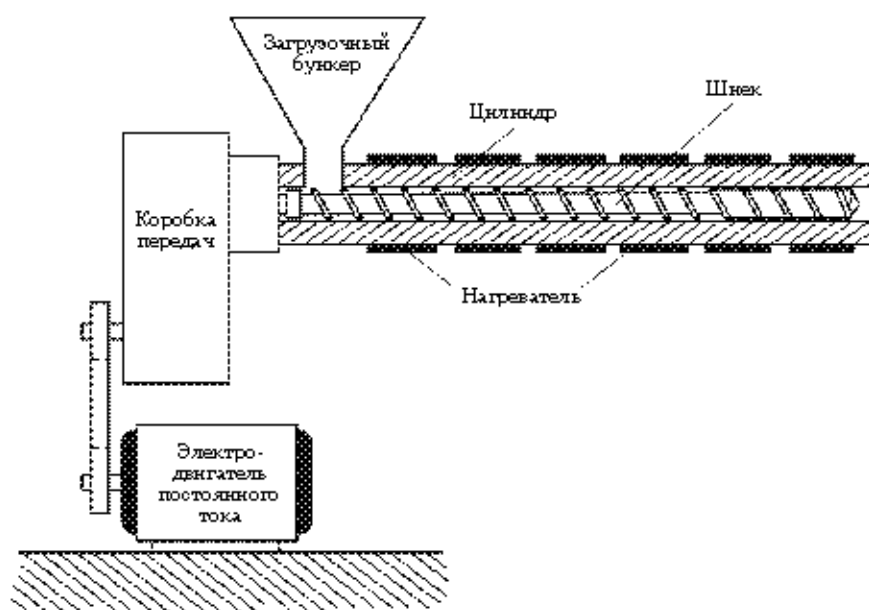


Рис. 15.1. Схематическое изображение одношнекового экструдера

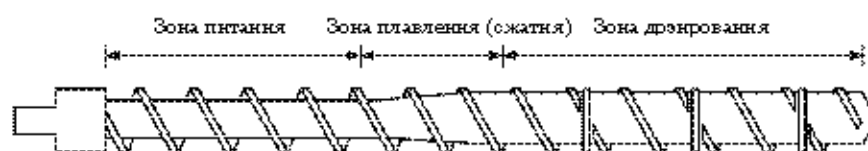


Рис. 15.2. Шнек типовой конструкции

контактирует со стенками нагретого цилиндра и размягчается* до состояния расплава. Плотность расплава ПВХ составляет примерно 1200 кг/м^3 . Следовательно, шнековый коэффициент сжатия ПВХ варьируется от $2 : 1$ до $2,5 : 1$, для порошка необходимо более высокое значение коэффициента сжатия. При работе с порошком низкой насыпной плотности используют цилиндр со специальными канавками на поверхности и/или дополнительные шнековые сегменты, что обеспечивает оптимальную «спрессовку» порошка. Однако экономический эффект от повышения

* Несмотря на то что жесткий ПВХ обладает определенной кристалличностью, он обычно рассматривается как аморфный полимер с температурой стеклования примерно 85°C . Аморфные полимеры не плавятся. Вместо этого они переходят из стеклообразного состояния в каучукоподобное при соответствующих температурах стеклования. Они продолжают размягчаться в ходе дополнительного нагревания вплоть до жидкого состояния. При нормальных температурах технологического процесса аморфные полимеры обычно называют «расплавами». Жесткий ПВХ в данной главе мы также будем называть «расплавом» или «расплавленным».

производительности таким образом будет нивелирован из-за повышенных производственных расходов и дополнительного технического обслуживания шнека.

Сжатая твердая масса полимера («твердая пробка») перемещается вниз по спиральной нарезке шнека за счет трения скольжения со стенками цилиндра. Она скользит вдоль центрального вала шнека и прижимается расплавом ПВХ, пластицированным за счет контакта с нагретым цилиндром к задней лицевой части нарезки.

Нагрев ПВХ имеет три составляющих. Энергия передается полимеру от нагретого цилиндра. Происходит сдвиг между твердой массой материала и стенками цилиндра. Высокая вязкость жесткого ПВХ приводит к быстрому сдвиговому нагреву, вязкому нагреву или вязкой диссипации. Количество сдвигового нагревания аппроксимируется с помощью степенной математической модели [4]:

$$q = \eta \dot{\gamma}^{n+1},$$

где q — количество выделившегося тепла, изменяющегося во времени; η — вязкость; n — коэффициент; $\dot{\gamma}$ — скорость сдвига.

Для жесткого ПВХ в специальной литературе приводится величина коэффициента n , равная 0,67.

Скорость сдвига в шнековом канале рассчитывается по формуле

$$\dot{\gamma} = \pi DN/H,$$

где $\pi = 3,14159$; D — диаметр цилиндра; N — скорость шнека; H — глубина канала.

Количество выделяющегося тепла можно выразить с помощью формулы

$$q = \eta (\pi DN/H)^{n+1}.$$

Как видно, выделение тепла увеличивается при высокой вязкости расплава, большом диаметре цилиндра, высокой скорости шнека и небольшой глубине канала.

Более того, часть расплава полимера продавливается в зазор между цилиндром и витками шнека. За счет сдвига материал здесь также выделяет значительное тепло. В результате температура расплава полимера обычно выше, чем температура цилиндра.

Часть полимера находится в твердой фазе, но большая часть образует рециркулирующий жидкий слой. Твердая фаза разрушается в результате давления слоя расплава и увеличения глубины каналов. По мере того как «твердая пробка» разрушается и растет толщина жидкого слоя, новая порция расплава, попадающая в жидкий слой, изолируется в его центре. В соответствии с расчетами, сделанными с использованием компьютерных моделей, температура расплава в центре жидкого слоя может превысить температуру цилиндра на 100 °C [5]. ПВХ, как и многие другие полимеры, не выдерживает таких высоких температур. В результате в центре жидкого слоя начинается разрушение.

Существует множество вариантов оптимизации процесса пластикации. Для жесткого ПВХ было установлено, что порошковая или гранулированная масса полимера разрушаются достаточно легко. Следовательно, оптимизация направлена на повышение вязкости расплава и нагрев за счет сдвига. Оказалось, что если в конструкции шнека использованы дополнительные элементы (смесители — штифты

или спиральная нарезка) для дистрибутивного смешения расплава, это значительно снижает степень термического распада ПВХ. Различные конструктивные варианты смесителей представлены на рис. 15.3.

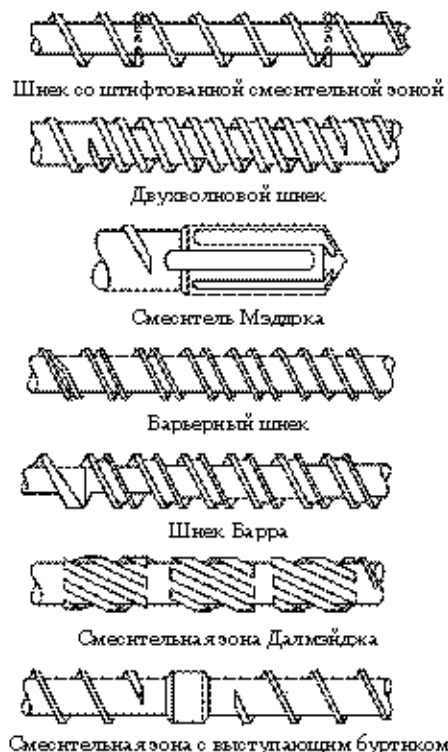


Рис. 15.3. Шнеки с дополнительными конструктивными элементами

Несмотря на то что устройства с высокой скоростью сдвига, такие как смеситель Мэддока [6] или барьерный шнек Мейлlefера [7], улучшают перемешивание расплава, их следует использовать очень осторожно, так как они вносят дополнительное сдвиговое тепло в полимерный расплав. Тем не менее шнек Мейлlefера и другие аналогичные конструкции, например шнек Барра [8] и Кима [9, 10], с успехом использовались для переработки жесткого ПВХ. Однако существует мнение, что барьерные шнеки не обеспечивают улучшенных характеристик плавления по сравнению со стандартными компрессионными шнеками [11]*.

Большинство экструдеров, перерабатывающих жесткий ПВХ, оборудованы дополнительными вентиляционными отверстиями. Если влага, летучие вещества и хлористый водород, образующиеся при распаде ПВХ, не будут удаляться, они могут вызвать образование пузырьков и дефектов на поверхности экструдатов. Если необходима дополнительная вентиляция экструдера, шнеки должны иметь специ-

* С противоположной точки зрения можно ознакомиться в работе Гомеса [12].

альную зону дегазации и быть спроектированы таким образом, чтобы обеспечить возможность декомпрессии перед вентиляционным отверстием (рис. 15.4).



Рис. 15.4. Типичный двухшнековый дегазующий экструзионный шнек

Полимер перед зоной декомпрессии должен быть полностью расплавлен, чтобы обеспечить переход между зоной декомпрессии и верхней частью пластицированной и расплавленной порции в шнеке. Давление расплава в зоне декомпрессии должно быть достаточно низким, чтобы избежать закупоривания вентиляционного отверстия. Для обеспечения максимальной эффективности отвода летучих веществ канал под вентиляционным отверстием должен быть заполнен не более чем на 33%. Вакуум, применяемый к расплаву, должен быть не менее 50 торр (28 мм рт. ст.). Так как дегазация и удаление летучих веществ являются диффузионно-контролируемыми процессами, высокая температура расплава и тонкий слой расплава в канале способствуют наиболее высоким скоростям удаления летучих веществ.

Давление расплава в последней зоне экструдера увеличивается, в первую очередь, за счет вязкого трения о цилиндр. Соотношение длины к диаметру (L/D) для невентилируемых экструдеров варьируется от 20 : 1 до 24 : 1. Стандартные скорости шнека в экструдерах лежат в диапазоне 20–100 об/мин [15].

Современные экструдеры снабжаются электронными датчиками температуры и давления, которые размещены в нескольких критических точках вдоль стенки цилиндра и в головке. В настоящее время для поддержания постоянной скорости экструзии, температуры пластикации и давления также используются компьютеры. Настоятельно рекомендуется, чтобы корпуса оборудования тщательно вентилировались и испытывали положительное давление, для исключения возможности возникновения коррозии, вызываемой газами, выделяющимися из ПВХ. Особенно чувствительны к подобной коррозии медные контакты электрических реле.

15.2.1.2. Двухшнековый экструдер

Существует несколько видов двухшнековых экструдеров [14, 15] (рис. 15.5).

Шнеки вращаются либо в одном направлении, либо в противоположных. Если лопасти спиральной нарезки шнеков соприкасаются — это экструдер с зацепляющимися шнеками, если нет — с незацепляющимися. В экструдерах с однопольно вращающимися шнеками профили лопастей нарезки близко прилегают друг к другу. Если зазор между краем нарезки одного шнека и каналом между лопастями другого относительно мал, такие экструдеры называют самоочищающимися. По существу, такие экструдеры являются поршневыми насосами* и рекомендуются для переработки термически чувствительных полимеров, например жесткого ПВХ [15].

* Так как между цилиндром и спиральной нарезкой остается свободное пространство, полного поршневого вытеснения не происходит.

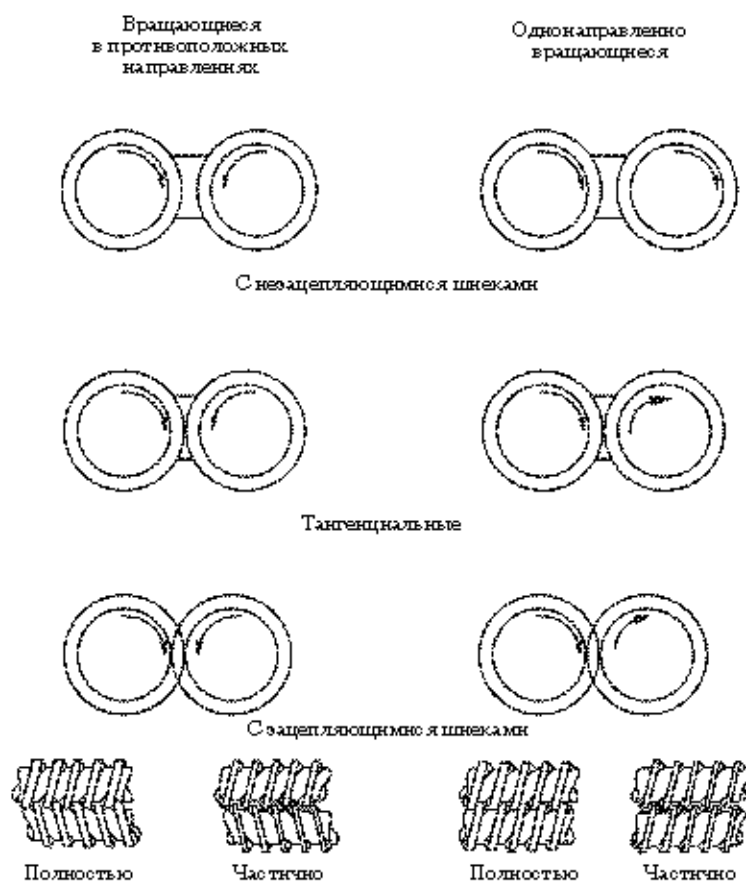


Рис. 15.5. Некоторые виды двухшнековых экструдеров

Для экструзии жесткого ПВХ используют два типа экструдеров с зацепляющимися однонаправленно вращающимися шнеками. На рис. 15.6 представлена конструкция с цилиндрическими шнеками. Конструкция с двумя коническими шнеками представлена на рис. 15.7.



Рис. 15.6. Двухшнековый экструдер с цилиндрическими шнеками

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Печатаемая информация является интеллектуальной собственностью издателя и не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издателя.

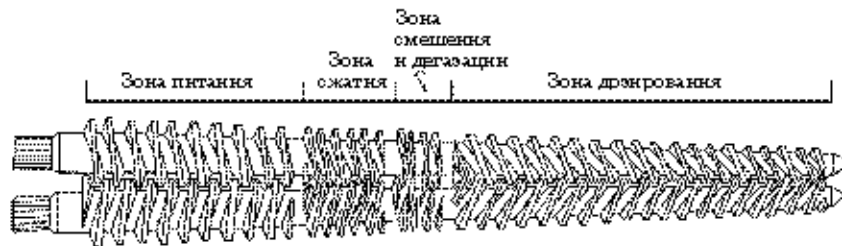


Рис. 15.7. Двухшнековый экструдер с коническими шнеками

Цилиндрические двухшнековые экструдеры — это, как правило, модульная конструкция. Иными словами, шнеки и иногда цилиндр имеют подвижные конструктивные сегменты. Элементы спиральной нарезки, по конфигурации близкие к одношнековой спиральной нарезке, перемещают расплав вниз по цилиндру. Они являются самоочищающимися. Ограничительные или левосторонние элементы обеспечивают противодействие. Смесители перемешивают расплав и также являются самоочищающимися. Смесители могут быть спроектированы таким образом, что будут либо только перемешивать расплав, либо перемешивать и продавливать материал, либо перемешивать с определенными ограничениями. Несколько разновидностей смесителей представлены на рис. 15.8.

Пластифицирующая и смешивающая эффективность двухшнековых экструдеров зависит от правильного в выборе соответствующих элементов. Модульные сегменты цилиндра позволяют вводить добавки, например, наполнители, стабилизаторы и вспенивающие агенты, после того, как пластик будет полностью расплавлен.

В двухшнековых экструдерах реализуется та же последовательность процесса, что и в одношнековых. Материал в виде порошка или гранул загружается в экструдер и сжимается. Жесткий ПВХ затем пластицируется, и расплав перекачивается под давлением к экструзионной головке. Существование зон декомпрессии и дегазации обеспечивается соответствующей конструкцией шнеков. Так как двухшнековые экструдеры с зацепленными вращающимися в противоположных направлениях шнека-

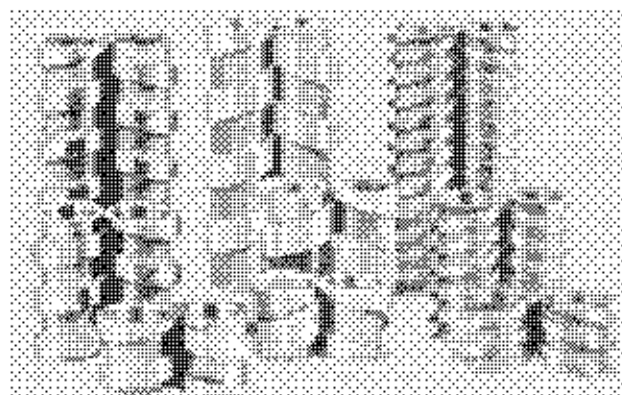


Рис. 15.8. Смесители для двухшнековых экструдеров

ми, по сути, являются поршневыми насосами, скорость шнека и производительность экструдера не взаимосвязаны. В результате двухшнековый экструдер может работать в режиме неполной загрузки, когда спиральная нарезка лишь частично заполнена полимером. Это благоприятно влияет на процесс компаундирования в том смысле, что высокие скорости обеспечивают экстенсивное смешение, не генерируя при этом значительного сдвигового тепла. При экструзии профилей и листов двухшнековые экструдеры обычно работают аналогично одношнековым экструдерам. Типичная частота вращения шнеков при такой экструзии составляет 20–60 об/мин*.

15.2.1.3. Сравнение цилиндрических и конических двухшнековых экструдеров

Модульная конструкция двухшнековых экструдеров с цилиндрическими шнеками позволяет компоновать элементы таким образом, чтобы достичь оптимальных условий протекания процесса. Двухшнековые экструдеры с коническими шнеками модульными не являются. Поэтому при переработке различных полимерных составов двухшнековые экструдеры с цилиндрическими шнеками считаются более универсальными по сравнению с коническими. По мере того как полимер пластицируется, к шнекам прикладываются внешние силы. С увеличением вязкости полимера эти силы растут. В результате к валу и опорным поверхностям прилагаются неравномерные силы. Так как валы конических шнеков более надежны, чем цилиндрических, такая конструкция реже требует технического обслуживания. В то же время модульность конструкции цилиндрических шнеков позволяет снизить время пребывания полимера в экструдере и таким образом снизить термическое разрушение расплава ПВХ. Пока не были разработаны приборы с программным управлением и ЧПУ, стоимость переработки на экструдерах с коническими шнеками была значительно выше, чем на цилиндрических. Конические экструдеры до сих пор дороже в изготовлении по сравнению с цилиндрическими, но разница в стоимости значительно сократилась.

На рис. 15.7 представлена комбинация конических элементов для экструзии неплавленого жесткого ПВХ. Аналогичный набор элементов можно использовать для экструзии ПВХ, наполненного древесной мукой, которая добавляется через воронку.

Продукты разложения жесткого ПВХ агрессивны по отношению к традиционным закаленным сталям, таким как Ст. 4140. Цилиндры экструдеров обычно изготавливаются из стали *Xaloy™*, а наконечники шнеков обычно покрыты специальными никель- или кобальтсодержащими сталями, такими как *Colmonoy™* или *Stellite™*.

Для предотвращения химической реакции, которая приводит к образованию пятен и эрозии, используются два метода. Несмотря на то что хром считается несколько пористым материалом, нанесение нескольких слоев хрома обеспечивает существенную защиту как для шнеков, так и для цилиндра. Часто первое покрытие хромом применяется после нанесения слоя никеля. Хотя никель несколько мягче хрома, он обеспечивает стали однородный, практически непористый защитный

* Максимальную окружную скорость шнека рекомендуют поддерживать на уровне 25 см/с [16].

слой. Начальное хромовое покрытие может быть более 25 мкм по толщине. Как правило, наносят и дополнительные слои, толщина которых может достигать 100 мкм. Хромовое покрытие имеет твердость по Роквеллу 65–70. Современные методы азотирования обеспечивают более высокую химическую защиту, твердость и ударную прочность, чем хром.

15.2.1.4. Движение расплава кэкструзионной головке

При экструзии жесткого ПВХ движение от шнека экструдера ко входу в головку должно быть максимально направленным. Тщательное плавление и соответствие расплава определенным характеристикам будут нарушены, если поток застревает в застойных зонах. Наконечник шнека экструдера должен иметь ту же форму, что и зона плавления экструдера (рис. 15.9).

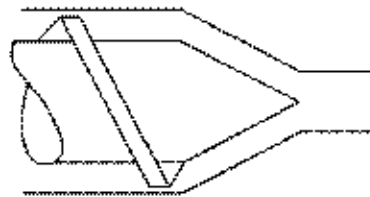


Рис. 15.9. Форма наконечника шнека одношнекового экструдера для переработки жесткого ПВХ

Это не менее важно для наконечников шнеков двухшнековых экструдеров (рис. 15.10). Площадь поперечного сечения канала, через который перемещается поток, между наконечником шнека экструдера и экструзионной головкой должна быть постоянной или уменьшаться.

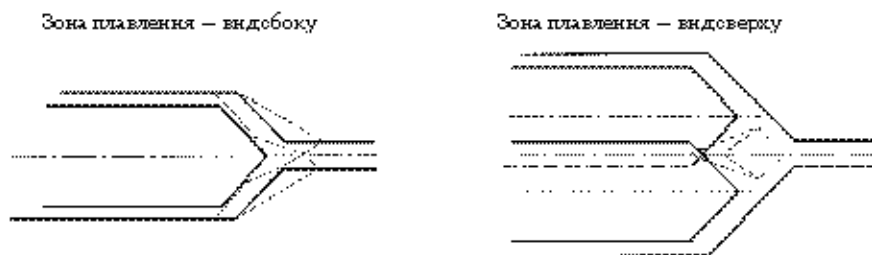


Рис. 15.10. Форма наконечников шнеков двухшнекового экструдера для переработки жесткого ПВХ

Во многих экструзионных системах между наконечником шнека и входным отверстием в головку используются распределительные решетки и фильтры. Распределительные решетки — это толстые стальные пластины, которые размещаются под прямым углом к потоку. В пластине просверлены небольшие отверстия с хорошей пропускной способностью, что исключает образование застойных зон перед входом

в головку. Около половины площади поверхности такой решетки открыто для протекания расплава. Цель использования распределительной решетки — термическая гомогенизация расплава полимера. Ее использование также способствует минимизации скачков давления в экструдере. Фильтры представляют собой тканое, с открытыми отверстиями или проволочное сито, размещенное под прямыми углами к потоку. Около одной трети площади поверхности сита открыто для потока расплава. Величина открытости определяется количеством отверстий фильтра, которое варьируется примерно от 30 до 100 отверстий*. Использование фильтров также позволяет минимизировать скачки потока расплава и давления в экструдере.

Распределительные решетки и фильтры не рекомендуется использовать при экструзии вязких жестких ПВХ с высокой молекулярной массой.

15.2.1.5. Экструдер с шестеренчатым насосом

Экструдер с шестеренчатым насосом — это устройство направленного действия**, содержащее внутри корпуса насоса пару сцепленных зубчатых колес (рис. 15.11).

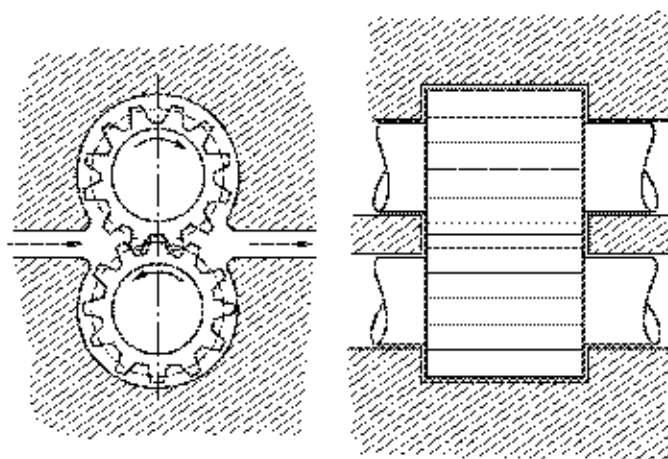


Рис. 15.11. Два вида экструзионного шестеренчатого насоса, демонстрирующие вращение сцепленных зубчатых колес относительно направления потока

Экструзионный шестеренчатый насос иногда рассматривают в качестве очень короткого двухшнекового экструдера [17]. Шестеренчатый насос устанавливается в переходной зоне между наконечником шнека и входным отверстием экструзионной головки. Насос используется в целях минимизации термических градиентов, флуктуаций потока или давления. Шестеренчатый насос сам по себе не может фильтро-

*Проволочное плетеное сито 32 меш (размер отверстия $0,5 \times 0,5$ мм); примерно 35% открытой площади поверхности. Проволочное плетеное сито 100 меш (размер отверстия $0,15 \times 0,15$ мм); около 33% открытой площади поверхности.

** Между зубцами зубчатых колес и корпусом имеется зазор, поэтому полное вытеснение не достигается.

вать или растягивать полимер, но может увеличить давление расплава между экструдером и головкой*. Время пребывания в шестеренчатом насосе обычно меньше по сравнению со временем пребывания в канале шнека и головке. Несмотря на то что шестеренчатый насос является устройством с небольшим сдвигом, полимер, который оказывается между зубцами колеса и корпусом, может подвергаться значительному сдвигу, что может вызвать его деградацию. Зубцы и внутренние поверхности корпуса должны быть коррозионно-устойчивыми. Предпочтительным способом обработки является азотирование. Шестеренчатые насосы обычно вращаются со скоростью 20–40 об/мин. Для обеспечения качественного контроля потока скорости насоса должны точно контролироваться.

15.2.1.6. Общие понятия о конструкции экструзионной головки

Экструзионная головка — это устройство, через которое полимер проходит после выхода из материального цилиндра и где приобретает желаемую форму. Головки, используемые для переработки жесткого ПВХ, являются рассеивающими устройствами. То есть для ньютоновских жидкостей падение давления в головке ΔP прямо пропорционально скорости потока Q через нее [18]:

$$Q_{\text{ньютоновск}} = \Delta P / G_{\text{ньютоновск}}$$

Пропорция для $G_{\text{ньютоновск}}$ является функцией геометрии головки. В качестве простого примера, если головка представляет собой цилиндрический канал с радиусом R и длиной L , а ньютоновская вязкость — μ , то справедливо выражение

$$G_{\text{ньютоновск}} = f(R, L) = 8\mu L / \pi R^4$$

Для данного перепада давления скорость потока ньютоновской жидкости уменьшается пропорционально длине канала и в биквадратной пропорции его радиусу. Для вязкой жидкости, подчиняющейся степенному закону, соотношение между перепадом давления и скоростью потока

$$Q_{\text{степенн}} = (\Delta P^{1/n}) / G_{\text{степенн}}$$

где $G_{\text{степенн}} = ((3n + 1)(2\eta L)^{1/n}) / \pi n R^{2n+1/n}$, n — степенной коэффициент, а η — неньютоновская вязкость**.

Если степенной коэффициент для жесткого ПВХ $n = 2/3$, тогда скорость потока уменьшается пропорционально длине канала в степени 1,5 и радиусу канала в степени 4,5.

Экструзионная головка обычно подогревается для поддержания температуры расплава. Площадь поперечного сечения потока, проходящего через головку, должна быть постоянной или уменьшаться между входным отверстием и выходной щелью головки. Несмотря на то что головка обычно проектируется таким образом, чтобы сократить время пребывания расплава при повышенных температурах, движение

- * Следует отметить, что современные экструдеры способны контролировать скорости потока в пределах $\pm 2\%$ в диапазоне средней пропускной способности. Для таких экструдеров использование шестеренчатых насосов необязательно.
- ** Следует отметить, что при $n = 1$ уравнения сокращаются до ньютоновских уравнений.

в головке от входного отверстия до выходного должно быть более интенсивным. В результате необходимо обратить внимание на то, чтобы не допустить образования застойных областей в канале, в которых задержавшийся полимер может деградировать. Хотя многие матрицы подвергаются азотированию против коррозии, широко используются и хромированные матрицы.

15.2.1.6.1. Экструзия листов

В рамках данного обсуждения листом считают изделие с толщиной более 250 мкм, а пленкой — меньше 250 мкм. Основными способами получения тонких изделий являются каландрование и экструзия. Толстые получают преимущественно экструзией.

15.2.1.6.2. Экструзионная головка для изготовления листов*

Стандартная головка для экструзии листов — это самая простая конструкция. Основным аспектом при экструзии листов является однородность потока от входа в головку до ее выходной щели при постоянной либо уменьшающейся площади поперечного сечения вдоль длины канала. Наиболее распространена головка с конструкцией типа «вешалка» (рис. 15.12).

В старых конструкциях головок для контроля однородности потока использовали заслонки, в современных конструкциях предпочитают использовать гибкие губки на выходе (рис. 15.13).

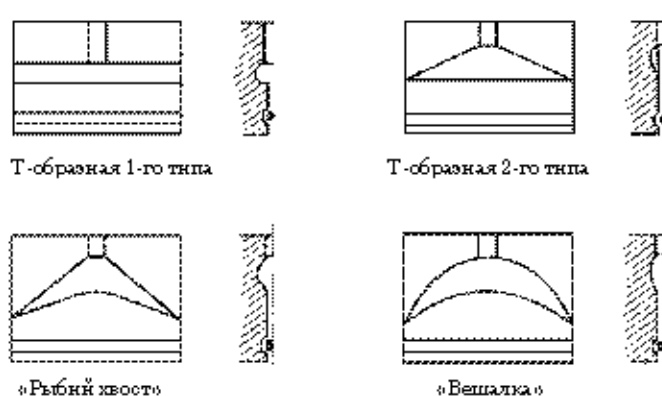


Рис. 15.12. Четыре типа экструзионных головок для получения плоских листов

На головках для получения тонких листов гибкая губка регулируется с помощью термического болта. На головках для получения более толстых листов выходное отверстие регулируется вручную. Конструкция головки должна обеспечивать удобную и легкую разборку инструмента для технического обслуживания и очистки.

Иногда ширину листов регулируют с помощью обрезных ножей или ограничивающих пластин, смонтированных по краям головки, но при переработке высоко-

* Подробный обзор см. в книге Микаэли [19].

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

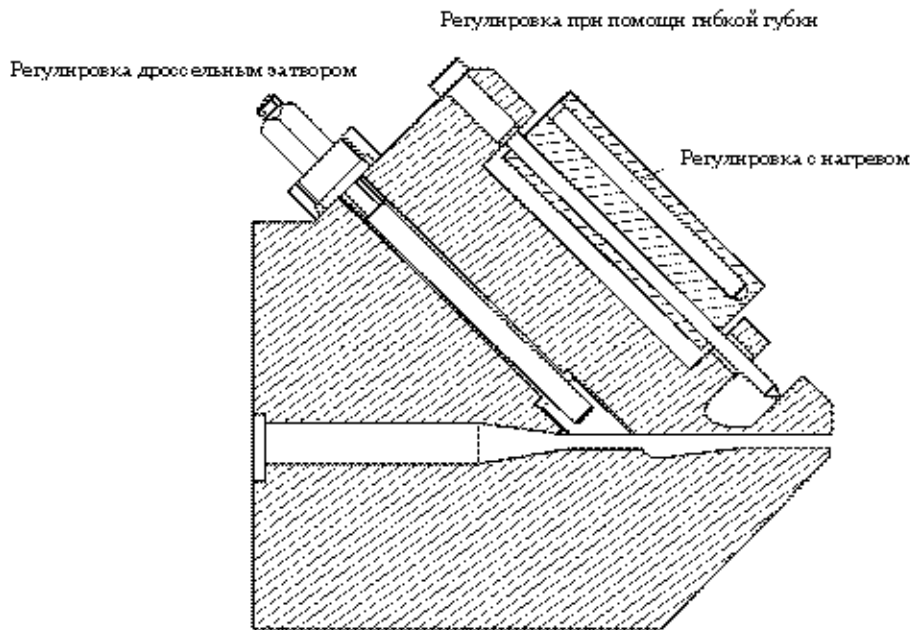


Рис. 15.13. Экструзионная головка с регулировкой толщины листа

вязкого жесткого ПВХ эти устройства использовать не рекомендуется — в данном случае подобные детали могут стать источником деградации.

15.2.1.6.3. Экструзия труб

Производство полых профилей, например, труб, требует наличия в канале головки дорна, в округ которого движется расплав полимера. Дорн обычно изготавливают из азотированной закаленной стали и электрически подогревают для предотвращения застывания потока расплава. Также дорны имеют твердое многослойное хромированное покрытие. Как было отмечено ранее, современные достижения в металлических покрытиях с низким коэффициентом трения, для жесткого ПВХ не используют.

Дорн обычно закрепляют в центре канала потока [15]. В качестве опоры используют дорнодержатели различных типов (чаще всего крестовину со спицами и решетку). Дорнодержатель должен быть достаточно жестким, чтобы удерживать дорн на месте под действием сдвиговых сил расплава полимера. Однако при этом дорнодержатели являются преградами на пути потока расплава и ограничивают канал потока. Кроме того, они разделяют поток.

Постоянно предпринимаются попытки совершенствования дорнодержателей. На рис. 15.14 представлено несколько конструкций, использующихся в головках для переработки жесткого ПВХ. Поток полимера должен соединяться после дорнодержателя таким образом, чтобы не образовывалось даже слабой линии соедине-

Нарушение авторских прав влечет за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 др. 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

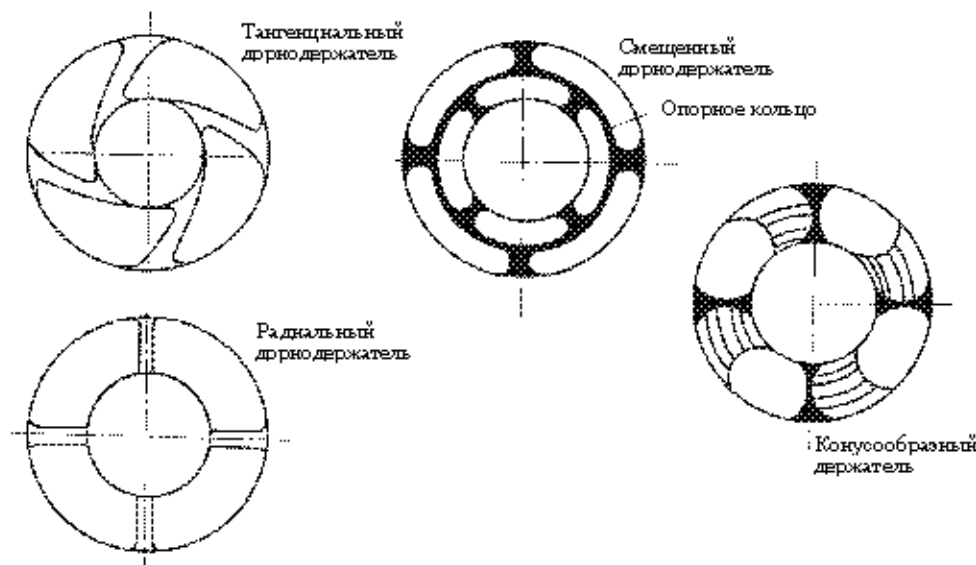


Рис. 15.14. Конструкции крестовин для экструзии жесткого ПВХ

ния (спая). Подобные линии являются потенциальными источниками разрушения, когда в дальнейшем труба будет находиться под давлением. Улучшение соединения потоков расплава достигается за счет поворота конусообразного конца дорнодержателя в сторону от осевого потока, что обуславливает возникновение эффекта вторичного потока в области обычного ламинарного потока. Сужение сразу после дорнодержателя также обуславливает возникновение линии соединения в расплаве. Тем не менее площадь сечения канала должна оставаться суженой для оставшейся длины потока в головке. Если этого не произойдет, могут возникнуть застойные области. Рекомендуется чтобы коэффициент сжатия в головке был равен 1.5 : 1 или более, выходная щель экструзионной головки была пропорциональна половине длины дорнодержателя, а длина направляющей была пропорциональна двум щелям головки экструдера [20].

В большинстве случаев дорнодержатели размещаются в верхней части потока (рис. 15.15). Это позволяет разработчикам головок проектировать такую длину канала потока, которой будет достаточно для преодоления негативных эффектов, вызываемых дорнодержателем. Однако следует следить за тем, чтобы дорн хорошо поддерживался и был соосным по отношению к каналу потока на выходе из головки. Если это условие не будет соблюдаться, толщина стенки экструдата по окружности может получиться неоднородной.

Окончательно калибровка и соосность устанавливаются с помощью кольца на выходе из головки. Регулировка проводится вручную несколькими динамометрическими болтами с резьбой с мелким шагом. Затем экструдат может быть откорректирован в калибровочной матрице, описанной ниже.

Нельзя использовать контент на коммерческих ресурсах без разрешения правообладателя. Если вы обнаружили нарушение, пожалуйста, сообщите нам по адресу info@kitbook.ru

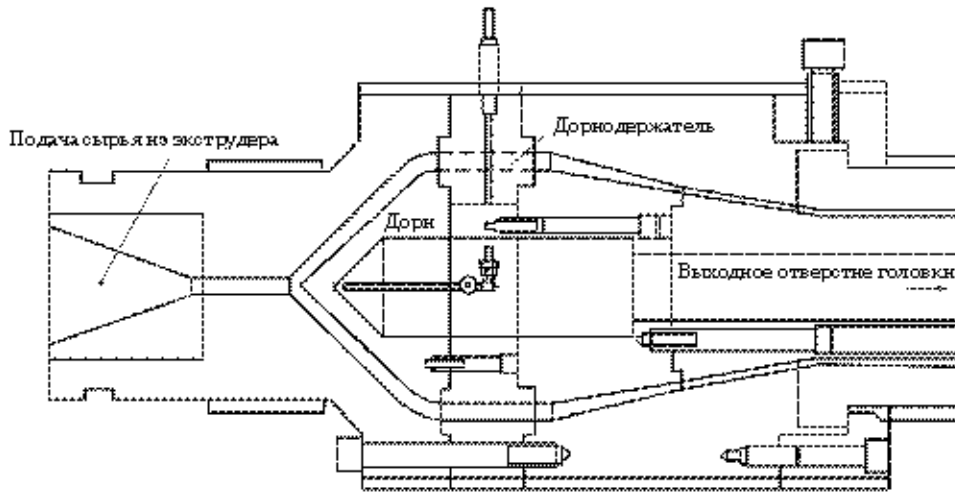


Рис. 15.15. Экструзионная головка для переработки жесткого ПВХ

Головка имеет более сложную конструкцию, когда на выходе необходимо получить несколько экструдатов разного диаметра*. Потoki для каждой индивидуальной головки необходимо балансировать — это делают с помощью ограничителей потока, но без образования застойных зон.

Наличие дорна и дорнодержателя делает очистку головки для экструзии труб методом продувки практически невозможной. Разборка такой экструзионной головки — процесс длительный по времени, но необходимый для снижения количества загрязнений и своевременного технического обслуживания.

15.2.1.6.4. Экструзионные головки для экструзии профилей

Необходимую форму профиль приобретает в канале, выполненном в головке. Как правило, в экструзии используют головки блендового типа, состоящие из набора плит (рис. 15.16).

Степень разбухания экструдата определяет конечные размеры профиля. Так как степень разбухания экструдата зависит от таких переменных, как состав ПВХ,

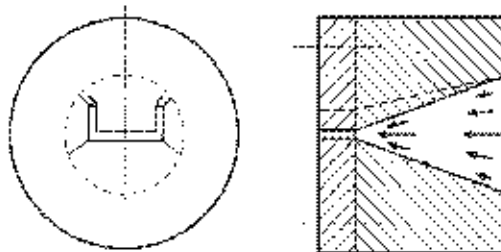


Рис. 15.16. Конструкция головки для экструзии профилей

* Для экструзии нескольких экструдатов маленького диаметра в виде гибких трубок обычно используется эластичный ПВХ.

вязкость и температура расплава, а также от сдвиговой скорости потока в головке, обычно невозможно точно предсказать необходимые размеры плиты. В результате конструкторы головок обычно изготавливают плиту из мягкой стали, и затем обрабатывают ее до тех пор, пока не будут достигнуты конечные размеры профиля. Готовую плиту обычно изготавливают из закаленной стали и покрывают антикоррозионным покрытием. Плиты сложной формы лучше всего изготавливать с использованием станков для электронно-искровой обработки (ЭИО). Вместо постоянной доработки одной плиты станок перепрограммируют и изготавливают новую. Смена материала и параметров переработки обычно требует изменения размеров плит. Обычно при экструзии очень сложных профилей, таких как оконные, рабочие условия переработки и состав материала очень тщательно контролируются. Скорости экструзии в таких случаях невысокие, чтобы снизить степень разбухания экструдата и получить однородный поток на выходе из головки. Конечные размеры профиль получает в калибрующих устройствах.

15.2.1.6.5. Головки для экструзии проводов и кабелей

Одно из первых направлений использования экструзии ПВХ было связано с заменой шеллака и бумаги — изолирующих материалов для проволоки — на пластиковую изоляцию. Жесткий и полужесткий ПВХ используется для покрытия многих типов металлической проволоки, кабелей и трубопроводов для электрической изоляции и защиты от коррозии [21]. Существует два типа матриц для экструзии покрытий. В первом случае экструдируют трубку, обволакивающую проволоку вне корпуса головки. Механизм обволакивания представляет собой комбинацию скорости вытягивания и вакуумирования.

Во втором типе головок процесс покрытия проволоки происходит внутри головки (рис. 15.17). Скорость выхода экструдата синхронизируется со скоростью протягивания проволоки через головку. Проволока входит в верхнюю часть потока в головке через специальное отверстие. Отверстие обычно вакуумируется. Это особенно важно при высоких скоростях подачи проволоки. Расплав разрезается проволокой и обволакивает ее по постоянно уменьшающейся площади поперечного сечения канала. Размер выходного отверстия головки обычно подбирается таким

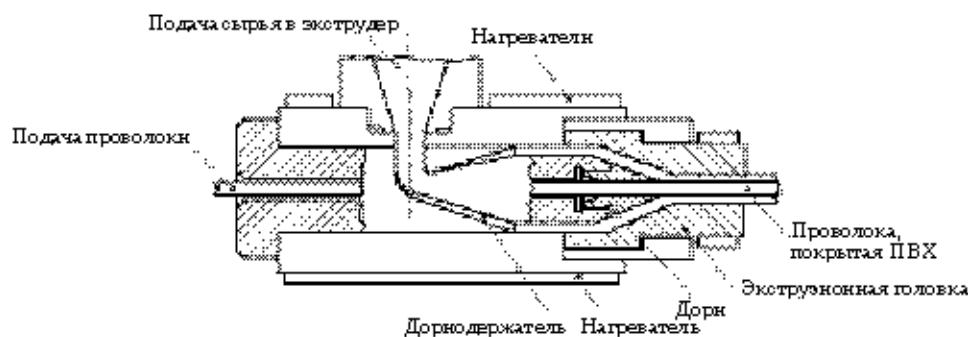


Рис. 15.17. Экструзионная головка для покрытия проволоки и кабеля

образом, чтобы допустить некоторое разбухание экструдата. Конечные размеры достигаются в калибраторе, сразу после выхода из головки. Для обеспечения продолжительного срока службы технологической оснастки рекомендуется использовать хромированные закаленные стали.

Аналогичные головки используются для получения многослойных шлангов (например, тормозных или для сжатого воздуха).

15.2.1.6.6. Головка для экструзии пленки

Пленки толщиной 0,5 мм или менее получают каландрованием, экструзией с использованием кольцевой головки или экструзией с раздувом рукава. Кольцевая экструзионная головка похожа на головки для экструзии труб — в их конструкции также использован дорн. Так как экструдат очень тонкий, для достижения соосности дорн должен быть установлен очень точно. На выходе из головки обычно добавляют плиту для обеспечения дополнительного регулирования величины зазора. Снаружи «труба» из ПВХ охлаждается воздухом через кольцевые зазоры. Для достижения охлаждения внутри «трубы» пленка перед резкой может быть растянута за пределы охлаждающего барабана. С помощью скорости наматывания регулируется растяжение пленки в продольном направлении. Степень раздува регулирует растяжение в поперечном направлении. Обычно степень ориентации жесткого ПВХ невелика. Жесткий ПВХ очень редко доступен в виде двухосноориентированной тонкой пленки; предпочтение отдается полужестким компаундам. Производство пленки из эластичного ПВХ с раздувом рукава подробно описано ниже.

Головки для раздува пленки обычно ориентированы вертикально. Экструдат выходит радиально за счет внутреннего воздушного давления и растягивается при помощи зажимных валков, расположенных над рамой. Существует много вариантов конструкции головок для получения пленок раздувом, но, как правило, все они имеют дорн. Он закреплен с помощью системы очень тонких крестовин, которые также играют роль рассекателей. Вторичный поток помогает повторно соединять расплав полимера. Часто корпус головки также вращается, чтобы скрыть линии сплава. В другой конструкции головки используется винтообразный поток в канале, с зазором между стенками канала и корпусом матрицы, увеличивающимся по мере продвижения полимера к выходу из головки. Дорн закрепляется перед выходом из головки, чтобы таким образом направить расплав полимера в боковое отверстие корпуса.

Время выдержки в большинстве головок для получения пленок раздувом очень велико. В результате температура должна строго контролироваться, чтобы избежать деградации, которая может привести к появлению темных пятен, прожилок и других дефектов в пленке. В свою очередь из жесткого ПВХ таким способом обычно получают двухосноориентированные пленки.

15.2.1.7. Экструзия вспененных изделий*

Из жесткого вспененного ПВХ можно изготовить изделия для самых различных областей применения. Высокоплотная пена характеризуется плотностью 700 кг/м

* Последней публикацией на эту тему является книга [22].

и более. Пена средней плотности — примерно 300 кг/м. Пена низкой плотности — 50 кг/м.

15.2.1.7.1. Пены высокой и средней плотности

Пены высокой плотности и большинство пен средней плотности получают за счет добавки химического вспенивающего агента к полимеру [23]. Наиболее широко используемым вспенивающим реагентом является азодикарбонамид (АЗ). Другие вспенивающие добавки описаны ниже. Количество пены обычно составляет 0,5–2,0% массы полимера. АЗ разлагается при температуре около 190 °С, когда жесткий ПВХ расплавлен. Точная температура зависит от замедляющего или вспомогательного реагента, добавляемого для регулирования температуры разложения. Азот составляет основу большинства газов, выделяющихся при разложении АЗ.

Экструзионное оборудование аналогично тому, которое используется для традиционной переработки ПВХ. Тем не менее головка должна быть сконструирована таким образом, чтобы избежать преждевременного вспенивания внутри головки. Это означает, что падение давления в головке должно быть минимальным, пока полимер не достигнет зоны выхода. Высокое давление расплава обеспечивает сохранение газа, выделяющегося при разложении вспенивающего агента, в расплаве до тех пор, пока полимер не начнет выходить из головки. Благодаря тому что основное расширение пены происходит снаружи, головка обеспечивает однородно образующиеся ячейки.

Для производства пен высокой и средней плотности используются два типа головки. В обоих типах используют калибровочные устройства для обеспечения конечных размеров изделия из вспененного материала.

Экструзионная головка (*Celuka™*, рис. 15.18) продвигает расплав полимера через охлаждающий калибратор. Поперечное сечение дорна снижается в направлении потока, позволяя в центре образовываться пене. В результате образуется профиль с почти твердой оболочкой, внутри которой находится слой пены низкой плотности. В головке второго типа пена расширяется сразу, как только она выходит из головки. Затем материал поступает в калибрующее устройство, где охлаждается и затвердевает (рис. 15.19).

Последние исследования показывают, что структуры с маленькими ячейками могут быть получены при тщательном контроле за добавками ПВХ и физическим вспенивающим агентом (диоксидом углерода высокого давления) [24].

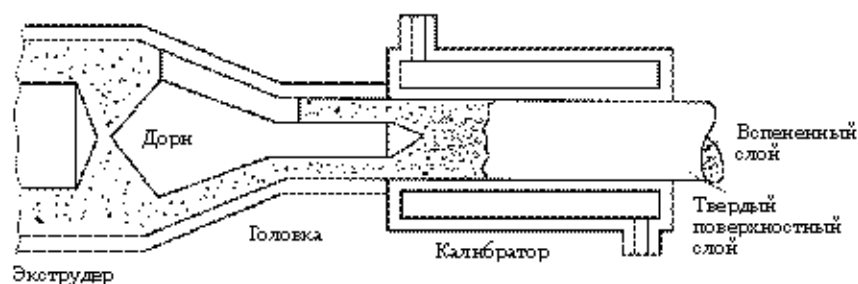


Рис. 15.18. Экструзия с использованием экструзионной головки *Celuka™*

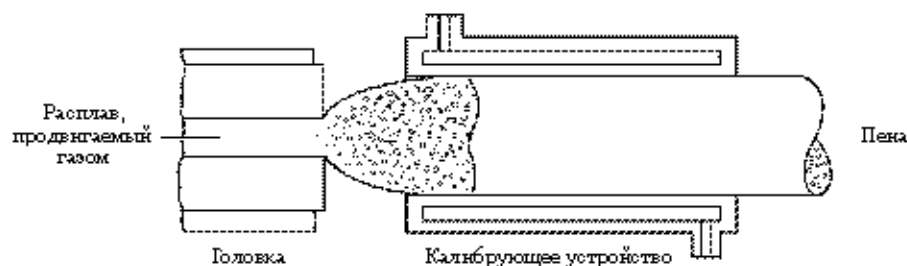


Рис. 15.19. Свободное расширение пены в охлаждающем устройстве, придающем форму

15.2.1.7.2. Пена низкой плотности

Пены из жесткого ПВХ низкой плотности склонны к хрупкости. Несмотря на это, свойственная ПВХ огнестойкость делает этот материал привлекательным с точки зрения его использования в качестве термической изоляции. Последовательная двухшнековая экструзия является общепринятым способом получения пены низкой плотности с использованием физических вспенивающих агентов, таких как ГХФУ*, углеводороды или диоксид углерода [25]. Полимер перерабатывается в первом экструдере. Физический вспенивающий агент вводится под давлением ближе к выходу из него. Затем расплав под давлением перемещается во второй экструдер, где он охлаждается, оставаясь под давлением. Охлаждение необходимо для контроля скорости расширения пор в тот момент, когда давление резко падает на выходе из головки.

Однако считается, что время выдержки ПВХ в такой системе слишком велико. Оптимальные ПВХ-пены низкой плотности были получены с использованием двухшнековых экструдеров для пластификации полимера и одношнекового экструдера для охлаждения расплава в момент введения вспенивающего агента [25]. Физический вспенивающий агент обычно вводится в конце двухшнекового экструдера.

Иногда между вторым экструдером и головкой помещается шестеренчатый насос, который способствует регулированию скорости потока расплава**. Скорость потока через технологическую оснастку является критичным фактором для переработки жесткого ПВХ. Слишком высокие скорости обычно приводят к неравномерному плавлению и плохому смешению со вспенивающим веществом. Низкие скорости способствуют интенсивной деградации, приводящей к обесцвечиванию и выделению HCl. Вообще, размеры ячеек жесткого ПВХ обычно больше, чем в слу-

* ГХФУ – это гидрохлорофтороуглерод. Большинство ГХФУ отрицательно влияют на озоновый слой и являются либо запрещенными, либо их применение ограничено. ГФУ или гидрофтороуглероды, как, например, ГФА 154а или тетрафторозтан, пока не ограничены для применения.

** И вновь, как и ранее, необходимо отметить, что шестеренчатый насос необходимо использовать только когда первый экструдер оснащен устройствами для контроля потока и давления. Так как газ в полимер поступает с постоянной скоростью, контроль потока при переработке вспененного материала более важен.

чае термопластичных пен такой же плотности. Недавно было установлено, что титанаты способны вести себя как стабилизаторы ячеек и, в результате, способствуют формированию мелких ячеек [27].

15.2.1.8. Калибровка и отвод

Калибровочное оборудование упоминалось выше как средство придания профилю конечных размеров. Калибраторы обычно изготавливают из алюминия с системой водяного охлаждения для лучшей теплопередачи. Внутренние поверхности сухих калибраторов пропитаны силиконом или фторполимерами с низким коэффициентом трения. Для смачивания калибратора через узкие щели подается вода, формирующая пленку на поверхности. Вода ведет себя как смазка и среда для передачи тепла. Такие калибраторы более эффективны по сравнению с сухими.

В большинстве случаев за калибрующим оборудованием установлена водяная ванна. Скорость отвода тепла от профиля регулируется скоростью передачи тепла через полимер к охлаждающей жидкости и разностью температур между наружным слоем или сердцевинной профилем и водяной ванной. Скорость передачи тепла обычно пропорциональна квадрату расстояния между сердцевинной профилем (вспененным слоем) или его наружной поверхностью. Линейное уравнение нестационарной теплопроводности описывает передачу тепла от экструдата к охладителю [28]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}$$

где T — температура полимера, $T(\theta, x)$; α — термическая диффузия полимера; $\alpha = k/\rho c_p$; x — расстояние между вспененным и наружным слоем; k — теплопроводность полимера; ρ — плотность; c_p — теплоемкость.

Передача тепла от полимера охладителю задается граничным условием

$$-k \frac{\partial T}{\partial x} \Big|_{x=0} = h(T - T_{\infty})$$

где k — теплопроводность полимера; T_{∞} — температура охладителя; h — коэффициент конвективного теплообмена*.

Вода является, как минимум, в сто раз более эффективным охладителем, по сравнению с воздухом.

Сложные профили могут деформироваться или скручиваться, если не будут равномерно охлаждаться. Внутренние поверхности, которые не контактируют с охладителем, охлаждаются очень медленно.

Обычно экструдат протягивается через калибратор и водяную ванну с помощью транспортера или другого тянущего оборудования. Транспортер синхронизируется с пропускной способностью экструдера. Толстые листы и профили выравниваются по длине линии и автоматически штабелируются и упаковываются. Более тонкие листы, трубки, проводка и кабели обычно наматывают на специальные барабаны. Листы лучше всего наматывать на натяжной барабан, дабы избежать слипания или

* Эти уравнения справедливы как для вспененных, так и для невспененных полимеров. При рассмотрении скоростей охлаждения вспененных полимеров следует рассматривать соответствующие физические свойства.

механической адгезии между слоями. Профили без проблем могут быть намотаны с использованием приводных натяжных валов.

Для получения листов полимерный расплав обычно экструдирован из плоскощелевой головки на центральный валок трехвалкового устройства. Температура валков тщательно регулируется, при переработке жесткого ПВХ валки покрыты хромом. Иногда между верхним и центральным валками оставляют небольшой запас материала, который служит для регулирования конечной толщины листа. Большой запас материала способствует деградации экструдированного полимера, что приводит к образованию гелей, черных пятен, технологических дефектов «елка» на поверхности изделия. Экструзию можно проводить без запаса материала, если используется современное отлаженное оборудование для контроля толщины. Тогда верхний валок становится просто валком для нанесения покрытия.

Если лист должен быть текстурированным, рисунок наносится на центральный валок. На современном оборудовании все три валка движутся независимо. Скорость валкового оборудования синхронизируется с производительностью экструдера с помощью электроники.

По мере того как лист приближается к кромкообрезному станку или резательной машине, он обычно охлаждается воздухом либо окружающим, либо в специальной камере, где воздух движется в направлении, противоположном движению экструзии листа.

15.2.2. Каландрование*

Почти все пленки толщиной около 250 мкм получают каландрованием. Кроме того, на каландрах получают большое количество листов толщиной около 1 мм и значительную часть наполненных и ламинированных листов. Тонкие пленки, полученные каландрованием, как правило, используют в качестве защитной упаковки. Для получения жестких и полужестких упаковок лист часто формируется горячим. Наполненные и ламинированные листы используют в качестве напольных покрытий, облицовки и стеновых панелей. При каландровании листов толщиной более 1 мм возникают проблемы с сырьем и качеством. Толстые листы чаще всего производят ламинированием, а наиболее экономичным способом производства листов такой толщины является листовая экструзия. С другой стороны, при каландровании очень тонких пленок необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать деградации, так как смола вновь соприкасается с нагретыми валками, вызывая пожелтение поверхности и образование геля. Это особенно важно при каландровании прозрачных пленок.

Каландрование ПВХ получило свое развитие из резиновой промышленности. Даже сегодня для некоторых видов листов из ПВХ используют двухвалковые вальцы, аналогичные установке для переработки каучука.

Большинство промышленных вальцов сочетают периодические или непрерывные плавильные или пластифицирующие устройства с каландровым валом или вальцами. Ключом к качественному каландрованию является подача на валки тщательно

* Исчерпывающим источником общей и технической информации по каландрованию является книга [29].

перемешанной и однородно нагретой массы. Задачей пластифицирующего устройства является тщательное соединение компонентов смеси в рабочих условиях для достижения этой цели. Ленточные смесители периодического действия в основном были заменены на высокоинтенсивные смесители периодического действия или на двухшнековые экструзионные смесители с постоянной подачей сырья [30].

Капитальные затраты на двухшнековые экструзионные смесители значительно выше, чем высокоинтенсивные смесители. Тем не менее двухшнековая экструзия обеспечивает непрерывную стабильную подачу пластифицированного полимера на вальцы. Для длительных промышленных процессов важными факторами являются стабильное качество полимера и пропускная способность оборудования. Если к высокоинтенсивным смесителям добавить одношнековый экструдер, это обеспечит более однородный поток и без использования двухшнековых экструдеров.

Обычно материал подается непосредственно в зазор между первой парой валков или в зазор двухвалковых вальцов. Двухвалковые вальцы по сути являются устройством периодического действия (рис. 15.20, слева).

Иногда проводится дополнительная отделка переработанного материала. На этой стадии часто проводят обрезку или повторную шлифовку. Когда пластикация завершена, зазор сужается до величины толщины листа и между двумя валками скапливается горячий материал в виде валика. Обычно лист отрезается вручную и передается в зону охлаждения. Несмотря на то что двухвалковые вальцы обеспечивают быструю переработку материала и цвета, лист периодически подвергается негативному воздействию из-за неоднородности температур и состава смеси.

Кроме двухвалковых вальцов встречаются трех- и пятивалковые, но самыми распространенными являются четырехвалковые (рис. 15.21) [31].

Первые два валка являются подающими (питающими). Материал так же, как и на двухвалковом оборудовании, подается в зазор между ними (рис. 15.20, справа). От питающих валков смесь перемещается непрерывно. В результате пластикация ограничена, в отличие от двухвалковых вальцов периодического действия.

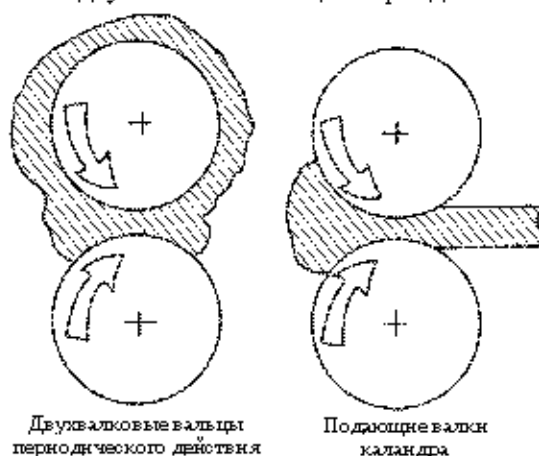


Рис. 15.20. Схематическое изображение двухвалковых вальцов периодического действия (слева) и двух подающих (питающих) валков (справа) каландра

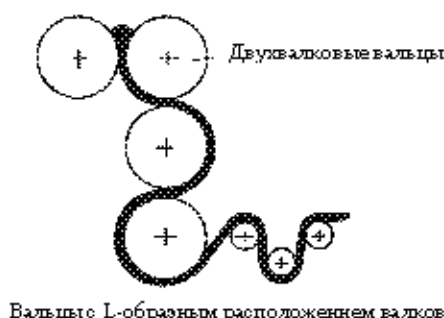


Рис. 15.21. Схематичное изображение валцов

Накопленный запас (в виде валика) полимера над зазором поддерживается на одном уровне в ходе непрерывного процесса пластицирования или пополняется после каждой следующей порции из установки периодического действия, в которой полимер расплавляется. Обычно этот валик полимера в диаметре составляет 15 мм, но его диаметр часто зависит от размера вальцов и частоты разгрузки плавильного устройства. На вальцах, представленных на рис. 15.21, материал продавливается от зазора между питающими валками к третьему валку, и с третьего валка на четвертый. Третий валок называется отделочным. Регулирование размера изделия достигается за счет изменения пространства между валками и регулирования скорости прохода полимера. С помощью вальца съема (рис. 15.21) осуществляется контроль размера и скорости каландрования.

Небольшие валки между питающими и третьим валками, а также между третьим и четвертым валками используются для контроля равномерности листа.

Существует много вариантов вальцов. Наиболее общепринятым вариантом являются вальцы с L-образной формой расположения валков (рис. 15.21). Другие типы вальцов, используемые для переработки жесткого ПВХ, представлены на рис. 15.22.

Диаметры валков варьируются от 300 до 1500 мм. Валки снабжаются либо масляным, либо электрическим обогревом. Обычные температуры валков поддерживаются с точностью до 3 °С (в диапазоне 120–175 °С). Ключом к успешному каландрованию являются надежные валки, опоры, коробка передач и двигатель. Скорости отдельных валков обычно регулируются с помощью компьютера — для поддержания постоянной толщины и ориентации листа. Расстояние между валками, как правило, устанавливается вручную, но для производства высококачественных листов и контроля толщины требуются электронные устройства под управлением компьютера. Толщину листа измеряют калибромеры, полученные данные возвращаются на установку для регулировки зазоров между отделочными валками.

В большинстве случаев, особенно при производстве прозрачных листов, валки, покрытые хромом, тщательно полируются. Если требуется текстурированная или рельефная поверхность, то на третий вал вальцов наносится соответствующий рисунок.

Валок съема обычно не настолько сильно полируется, как остальные валки. Его диаметр варьируется в диапазоне 450–600 мм. Как бы то ни было, очень важно,

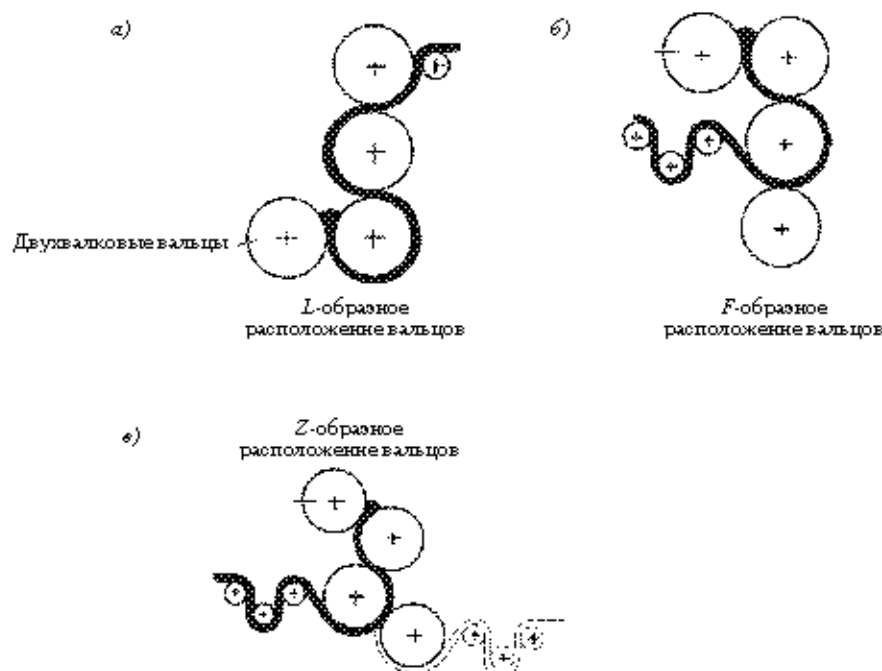


Рис. 15.22. Схематическое изображение вальцов

чтобы валок способствовал «отставанию» листа от поверхности, не давая ему прилипнуть. Поэтому при переработке некоторых компаундов значительное внимание уделяется подбору наносимых на поверхность веществ.

В случае необходимости каландрованный лист направляется в охлаждающую зону до того, как направляется на приемное устройство. Как описано выше, длина охлаждающей зоны в первую очередь зависит от толщины листа. Если толщина листа меньше 1,0 мм, он наматывается на вал примерно до 1 800 кг. Более тонкие листы обычно разрезаются и штабелируются.

15.2.3. Литье под давлением *

Литье под давлением жесткого ПВХ возможно благодаря двум важным достижениям. Первое — это внедрение литьевой машины (термопластавтомата) с возвратно-поступательным движением шнека вообще и разработка средств тщательного мониторинга и контроля технологического процесса, в частности. Второй фактор способствовал улучшению термической стабильности и технологичности переработки жесткого ПВХ. Последнее преимущество достигается, несмотря на снятие с производства очень стойких компаундов, содержащих свинец и другие тяжелые металлы. На сегодняшний день литьем под давлением получают изделия любой сложности и геометрической формы из гранулированного низкомолекулярного жест-

*Общее введение в практику литья под давлением представлено в справочнике [82].

кого ПВХ, содержащего до 500 повторяющихся звеньев в основной цепи ($K = 50$). Особое внимание всегда должно уделяться температуре, времени выдержки под давлением и исключению возникновения застойных зон по пути потока расплава. Возможными областями применения данной технологии являются трубы, фитинги, электрические компоненты, корпуса электронных и бытовых устройств.

15.2.3.1. Термопластавтомат

На рис. 15.23 схематично представлен традиционный термопластавтомат. Он состоит из двигателя, цилиндрического шнека в материальном цилиндре и сопла [33, 34]. Литьевая форма располагается между плитами термопластавтомата. Плита формы, самая близкая к соплу литвевой машины, находится в неподвижном положении в процессе литья. Другая плита, или плиты формы, обычно гидравлически открываются и закрываются. Обычно вращение шнека осуществляется с помощью электрического мотора, а перемещается — гидравлической системой. Термопластавтоматы с электроприводом эксплуатируются в чистых производственных помещениях, где не допускается загрязнение масла гидравлической системы*, при высокоскоростном производстве.

В процессе работы гранулы ПВХ засыпают в зону питания шнека. Вращающийся шнек пластицирует материал, который находится перед шнеком. Затем шнек движется, продвигая расплав полимера через сопло термопластавтомата в формующую полость литвевой формы. После определенного периода, который зависит от скорости охлаждения полимера в литвевой форме, шнек вновь начинает вращаться, продвигая и пластицируя новую дозу материала.

Шнек имеет те же характеристики, что и шнек одношнекового экструдера. Полимер подается в материальный цилиндр через загрузочную воронку в зону питания шнека. В зоне сжатия шнека полимер пластицируется, расплав под действием давления прокачивается в зону дозирования шнека. Обычно зона шнека, перемещающая материал в состоянии твердой фазы, составляет примерно половину всей длины шнека. Зона плавления или сжатия составляет примерно 1/4 длины шнека и зона

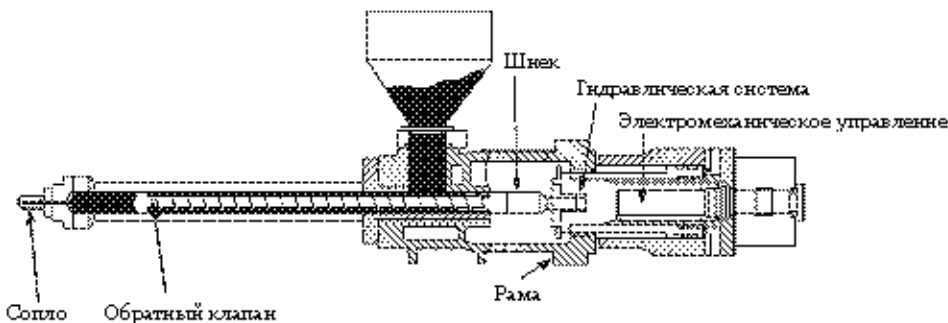


Рис. 15.23. Схематичное изображение термопластавтомата

* Большинство современных термопластавтоматов работают в помещениях чистоты «10 000» (Стандарт 209; «10 000» означает, что в кубическом футе воздуха помещения содержится 10 000 частиц размером менее 0,5 мкм (85 000 частиц в м³).

дозирования расплава — $1/4$ длины. Степень сжатия в литье под давлением примерно такая же, как и в одношнековой экструзии. Для высоковязкого жесткого ПВХ степень сжатия варьируется от $1,75 : 1$ до $2,25 : 1$. Для наполненного или модифицированного ПВХ степени сжатия могут быть выше: от $2,25 : 1$ до $2,75 : 1$, при том, что наиболее распространено значение $2,5 : 1$. Большинство термопластавтоматов с соотношением длины шнека к диаметру цилиндра от $16 : 1$ до $24 : 1$ подходят для литья под давлением жесткого ПВХ. Обычные скорости шнека равны $30-50$ об/мин.

Шнеки в литье под давлением отличаются от шнеков одношнековых экструдеров тем, что у них нет обратного вращения. Шнек возвращается в исходное положение, которое определяется объемом ПВХ или бывает короче для того, чтобы заполнить полости литейной формы и рабочей системы. В идеале объем материала, необходимый для каждого цикла литья, должен составлять примерно $50-75\%$ от емкости машины. Если доза материала меньше, чем 50% емкости машины, может произойти термическая деградация. Если объем превышает 75% емкости машины, в литевую форму могут попасть нерасплавленные гранулы.

Для поддержания давления расплава при вращении шнека к нему прикладываются соответствующие силы. Усилие, называемое противодавлением, и скорость шнека регулируют величину вязкой энергии или теплоты сдвига, выделяемой расплавом. Высокая скорость шнека и высокое противодавление приводят к высокой температуре расплава. Так как расплав ПВХ является в некоторой степени сжимающимся [35], повышенное противодавление приводит к увеличению массы загруженного материала при том же объеме (рис. 15.24).

Чтобы снизить вероятность деградации, температура литья под давлением обычно ниже 200 °С и зависит от количества пластификатора в составе. Давление литья, равное $1,8$ МПа, должно обеспечить хороший баланс между остаточным напряжением в отлитых изделиях и отчасти их прочностью, износом оборудования, экономически приемлемым временем цикла и термической деградацией полимера.

Шнек для переработки жесткого ПВХ должен иметь наконечник конусообразной формы для входа в переходную часть между концом материального цилиндра и литниковой втулкой (рис. 15.25). Таким образом, в цилиндре не остается расплава полимера.

Разводящие и впускные литниковые каналы в форме для литья жесткого ПВХ обычно значительно больше, чем в случае других полимеров. Хотя наличие закрывающегося сопла литейной машины необязательно при литье под давлением жесткого ПВХ, его рекомендуют использовать для контроля возникновения обратного потока или просачивания.

Если закрывающееся сопло не используется, шнек должен оставаться в переднем положении, чтобы поддерживать давление на расплав в литейной форме до тех пор, пока полимер достаточно затвердеет, чтобы предотвратить возникновение обратного потока из литейной формы в область расплава, где отсутствует противодавление. Затем шнек должен быть перемещен назад настолько быстро, чтобы вовремя заполнить зону плавления во время следующей загрузки. И вновь следует отметить, что высокие скорости шнека могут привести к выделению значительной теплоты сдвига, которая может привести к термической деградации материала. Закрывающееся сопло отделяет термопластавтомат от литейной формы.

зачет за собой гражданско-правую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

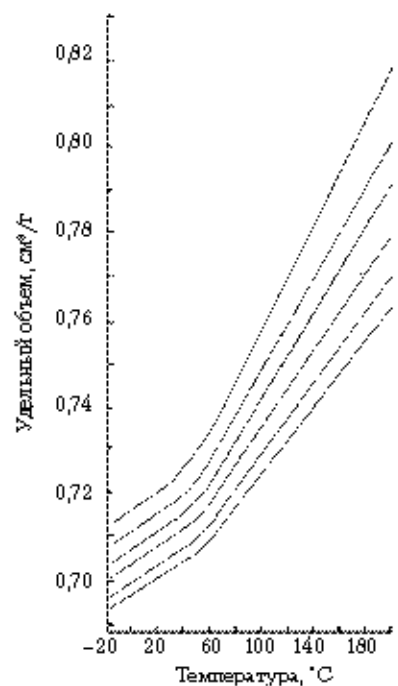


Рис. 15.24. Зависимость удельного объема жесткого ПВХ от температуры и давления

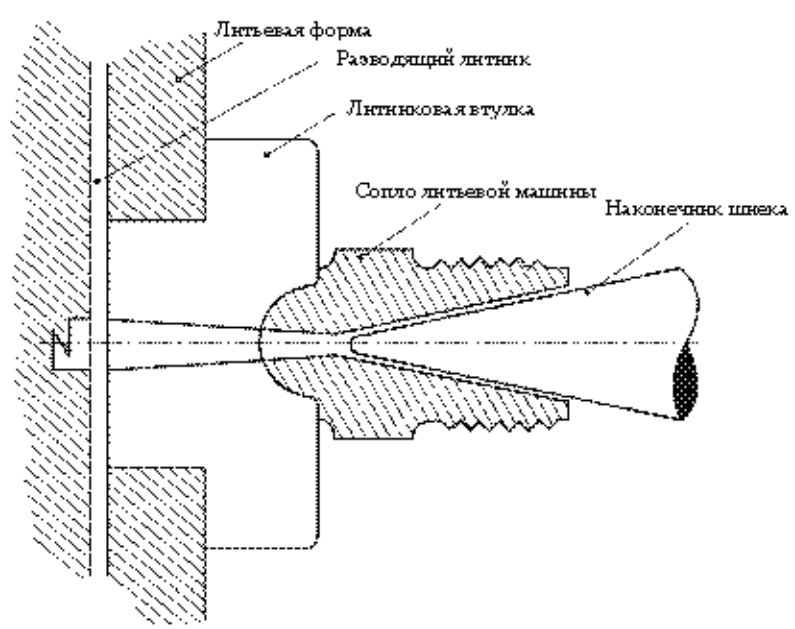


Рис. 15.25. Схематичное изображение зоны соединения наконечника шнека, сопла литьевой машины и литниковой втулки при переработке жесткого ПВХ

зачет за нарушение авторских прав. Публикация в интернете по адресу www.e-lanbook.com ISBN № 2011620088

Настоящее издание является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия» и охраняется законом. Любое воспроизведение или распространение без разрешения издательства является нарушением законодательства Российской Федерации.

Однако при выборе соответствующего закрывающегося сопла для ПВХ следует быть очень внимательным. На пути потока в таких соплах могут возникать серьезные затруднения и застойные зоны, что недопустимо для ПВХ. Закрывающиеся сопла с гидравлическими поршнями лучше, но также могут создавать зоны застоя, что потребует частого обслуживания и очистки оборудования (рис. 15.26). Обратные клапаны должны свободно и полностью открываться и закрываться. Двустворчатые клапаны также не должны создавать сильных загрязнений, но высокое давление подачи расплава и высокая вязкость ПВХ могут привести к утечкам и сопутствующим проблемам технологического обслуживания.

Как и в экструзионном оборудовании, все металлические поверхности, контактирующие с ПВХ, должны быть защищены. Для поверхностей цилиндра и шнека предпочтительно использовать азотирование, хотя для шнеков возможно использование и многослойного хромового покрытия. Подвижные детали формы и закрывающиеся сопла должны быть либо азотированы, либо покрыты хромом. Все изнашиваемые поверхности должны регулярно проверяться на предмет возникновения точечной коррозии и/или излишнего истирания.

В термопластах, перерабатывающих ПВХ, обычно используют гидравлические узлы смыкания. Для жесткого ПВХ усилие смыкания должно быть как минимум 2 т на квадратный дюйм* расчетной поверхности формы и ее литниковой системы [36]. Плита, ближняя к соплу литьевой машины, является неподвижной; другая плита — подвижная. Литьевые формы, как правило, перемещают с помощью крана.

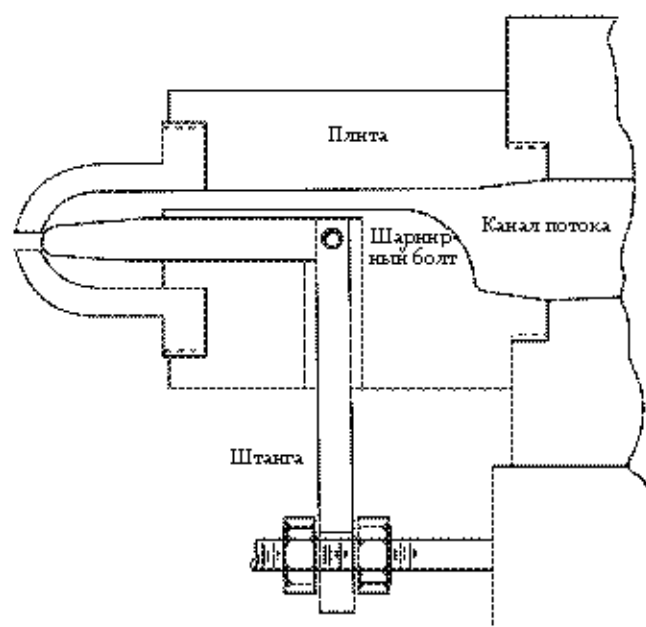


Рис. 15.26. Схема закрывающегося сопла с гидравлическим поршнем

* 2 т на квадратный дюйм — 28 МПа.

Литьевые формы для ПВХ интенсивно охлаждаются. При литье жесткого ПВХ в качестве охлаждающего агента обычно используется кондиционированная вода. Номинальная температура литьевой формы равна 25–35 °С. Более низкие температуры литья могут сократить время цикла, но привести к формированию низкокачественных поверхностей и холодным линиям спая. Каналы системы охлаждения литьевой формы выполняются в обеих половинах литьевой формы. Для охлаждения труднодоступных областей отливки в конструкции литьевой формы используют перегородки и фонтанирующие трубки. Для обеспечения однородного потока охладителя и равномерного снижения температуры каналы обычно подключены к линиям подачи охлаждающей жидкости. Охлаждающая жидкость обычно циркулирует через теплообменник и насос. Во избежание загрязнений и образования минеральных отложений циркулирующая жидкость обрабатывается.

15.2.3.2. Конструкция литьевой формы*

Литьевая форма состоит из нескольких деталей. Литниковая втулка или втулка центрального литника является входным отверстием в форму. Обычно она изготавливается из азотированной закаленной стали и ей придается форма, соответствующая соплу литьевой машины. Если термопластавтомат не оборудован закрывающимся соплом, полезно использовать обратные конусообразные литниковые втулки. Таким втулкам свойственна самоочистка.

Литьевая форма обычно состоит из двух полуформ, одна монтируется на стационарной плите, а другая — на подвижной. Литьевые формы с тремя плитами используются при отливке плоских изделий.

Если отливаемые изделия должны иметь поднутрения или отверстия, в конструкции формы включают подвижные формообразующие детали.

Литьевые формы обычно изготавливают из стали марок S-7 или P-20 и покрывают хромом. Нержавеющая сталь используется в редких случаях, в частности для переработки очень агрессивных смесей ПВХ. Выбор нержавеющей стали должен быть очень продуманным, так как она дороже, чем покрытая хромом улучшенная сталь, ее сложнее обрабатывать, она мягче и примерно в половину менее эффективна при отводе тепла по сравнению с науглероженной сталью [38].

Формующая полость обычно конструируется таким образом, чтобы отливки при открытии формы оставались в подвижной плите. Если линия разъема между половинами литьевой формы не настолько большая, чтобы обеспечить свободное выпадение отлитого изделия, то извлечение изделия осуществляется толкателями, плитами и кольцами съема. Толкатели закреплены на плите, которая механически останавливается в тот момент, когда полуформа, присоединенная к подвижной плите, соединяется с неподвижной. После выталкивания отливки полуформы начинают соединяться и перемещают толкатели в исходное положение. Плита толкателя также может управляться электрически или гидравлически. Такие варианты используются в том случае, если плиту толкателей необходимо привести в действие неоднократно, например, для извлечения отливки из высокомолекулярного жесткого ПВХ с достаточно большой усадкой.

* Более подробную информацию по конструкциям литьевых форм см. [37].

15.2.3.2.1. Литниковая система и место впуска

Формы для литья жесткого ПВХ незначительно отличаются от конструкций, используемых для переработки других жестких полимеров. Отметим несколько важных отличий. Площадь поперечного сечения литниковой системы должна быть на 20–40% больше, чем для систем, рассчитанных для литья других аморфных полимеров, таких, например, как полистирол и АВС-пластик. Рекомендуется использовать обтекаемые круглые или овальные литниковые каналы. Обычный диаметр литниковых каналов равен 19–25 мм. Использования полукруглых литников и литников с острыми краями и углами следует избегать.

Поднутрение, противоположное литниковому каналу, используется в тех случаях, когда закрывающееся сопло по окончании загрузки очищается от полимера полностью. Поднутрение используется для закрепления литника напротив зафиксированной части литниковой формы во время ее открывания. Так как материал удерживается на подвижной части литейной формы, фиксация литниковой системы позволяет ему отделяться от нее до того, как материал начнет выходить из литейной формы.

Соединение разводящего литникового канала с впускным должно быть полусферическим. Для жесткого ПВХ можно использовать традиционные конструкции впускных литников (рис. 15.27), но для снижения теплоты сдвига площадь поперечного сечения должна быть как минимум на 20–40% больше, чем у впускных литниковых каналов, сконструированных для других жестких аморфных полимеров [40, 41]. Хотя во многих конструкциях используются туннельные литники, для снижения величины теплоты сдвига при впрыске расплава в формующую полость предпочтительно использовать веерные впускные литниковые каналы из определенного температуроустойчивого состава. Веерные литники должны иметь большие радиусы закругления. Теплота сдвига может привести к дефектам поверхности и появле-

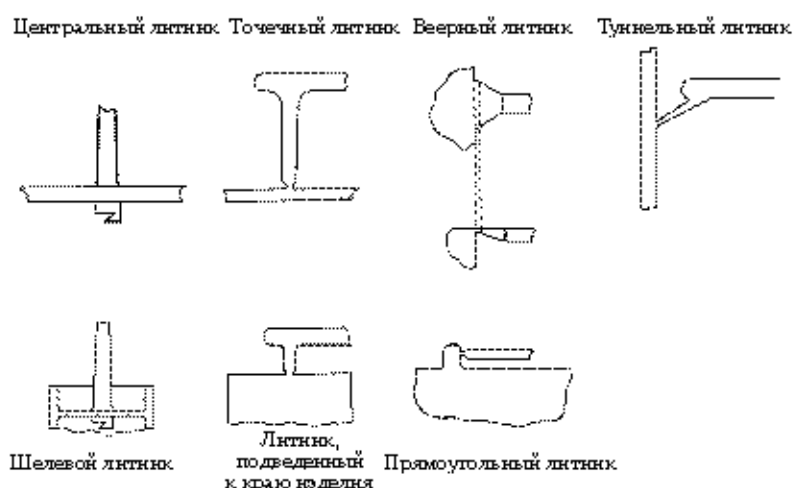


Рис. 15.27. Впускные литники в формах для литья жесткого ПВХ

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 ст. 5 п.и. в.вб), а также интеллектуально и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

л-любом другом виде, включая электронное, без письменного разрешения правообладателя.

нию пятен на отливке. Это также может привести к оптическим искажениям в изделиях из прозрачных материалов. Впускной литник должен быть очень коротким. Рекомендуемая длина 0,6–1,3 мм. Так как впускной литник является препятствием на пути потока расплава и его поверхность подвержена эрозии и коррозии, впускные литники часто проектируют в виде вставок в плиты литьевой формы. Это позволяет осуществлять их замену без перезапуска литьевой формы.

Размещение впускного литника в формирующей полости имеет принципиальное значение для многих составов жесткого ПВХ с точки зрения предотвращения возникновения струйного течения (рис. 15.28) и разбрызгивания.

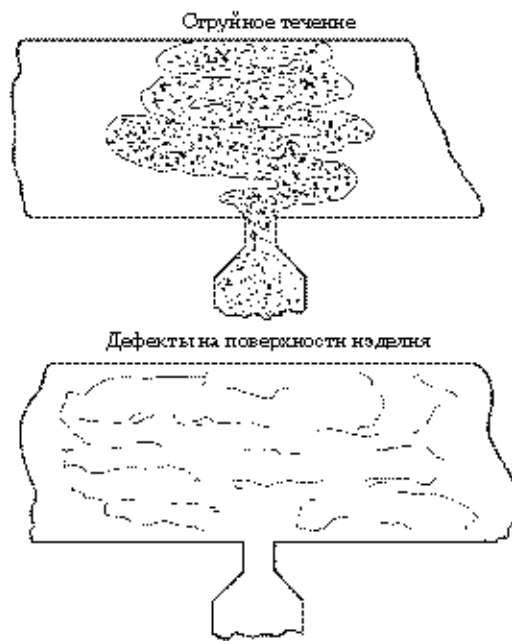


Рис. 15.28. Струйное течение и последствия его возникновения на поверхности изделия

Струйное течение способствует попаданию воздуха в материал [42]. Вовлеченный воздух может нагреться до высоких температур при сжатии расплава, что приведет к образованию дефектов и пятен на поверхности материала.

Ребра изделия в направлении потока расплава выполняют функции литников. Так как многие смеси ПВХ плохо соединяются, необходимо соблюдать осторожность, чтобы избежать образования линий.

Продувка литниковой системы очень важна при литье под давлением ПВХ. Вовлеченный воздух может нагреваться до очень высоких температур. Возникающий из-за этого «эффект дизеля» обычно приводит к подвулканизации и обесцвечиванию поверхности. В критичных случаях давление воздуха может достичь уровня, при котором формирующая полость не заполнится полностью, что приведет к неполному впрыску и возникновению подгаров.

15.2.3.2.2. Безлитниковое литье

В последние годы конструкторы и производители литьевых форм работают совместно с поставщиками и технологами, создавая формы для безлитникового литья под давлением. В промышленности используются два типа таких форм [39]. Изолированная литниковая система поддерживает полимер в состоянии расплава за счет отделения его от холодной стационарной полужормы. Изолированные литниковые системы обычно не рекомендуют использовать для высокомолекулярных соединений жесткого ПВХ. Второй тип — горячеканальные системы с запорными соплами. Расплав подается в горячеканальный коллектор и далее по обогреваемым литниковым каналам к запорным соплам.

15.2.3.2.3. Процесс литья под давлением

Как было отмечено выше, во время литья под давлением шнек создает давление, достаточное для преодоления сопротивления потока расплава между концом шнека и самого дальнего участка формирующей полости. Это давление (давление впрыска) обычно лежит в диапазоне от 7 до 100 МПа, а жесткий ПВХ обычно отливается при давлении примерно 14 МПа. Как и в случае большинства термо- и сдвиговочувствительных полимеров, скорости литья обычно невысокие. Тем не менее они должны быть достаточными для того, чтобы предотвратить застывание потока.

Объем впрыска в литьевую форму зависит от объема расплава, накопленного перед шнеком. ПВХ, как и все полимеры, является сжимаемым материалом, поэтому масса определяется по противодействию. Как только полимер впрыснут, к нему прикладывают давление, чтобы расплав заполнил формирующие полости. Давление уплотнения определяет конечную массу отлитых изделий. Оно должно быть достаточным, чтобы минимизировать деформирование и усадку. Обычно в случае ПВХ это давление не превышает 4 МПа, но должно составлять не менее 1 МПа. Уплотнение при высоком давлении может вызвать значительное внутреннее напряжение в отлитом изделии, которое будет сниматься в дальнейшем при сборке, перевозке или в ходе конечного использования. В отдельных случаях, когда остаточные напряжения в изделии могут привести к короблению и деформации, рекомендуется проведение отжига [43]. Обычно изделия, которые необходимо отжечь, закрепляются и помещаются в горячую воздушную печь при температуре 40–50 °С на четыре часа. Температура в воздухе в печи зависит от температуры стеклования жесткого ПВХ, а время отжига — от размера самой толстой части изделия.

Как только расплав заполнит формирующую полость, давление следует поддерживать в течение некоторого времени, чтобы предотвратить перетекание расплава из полости обратно в литниковую систему. Это этап выдержки под давлением. Для ПВХ это давление обычно не превышает 3,4 МПа. Необходимое время выдержки под давлением определяется скоростью, с которой полимер охлаждается. Так как место впуска имеет самую маленькую площадь поперечного сечения, полимер в этой области охлаждается быстрее всего. Это способствует уплотнению материала в формирующей полости и в литниковой системе. Давление выдержки может быть снято, когда материал в формирующей полости уплотнен.

На рис. 15.29 приводится сравнение кривых зависимостей давления от времени для термопластавтоматов без закрывающихся сопел и для машин с такими соплами.

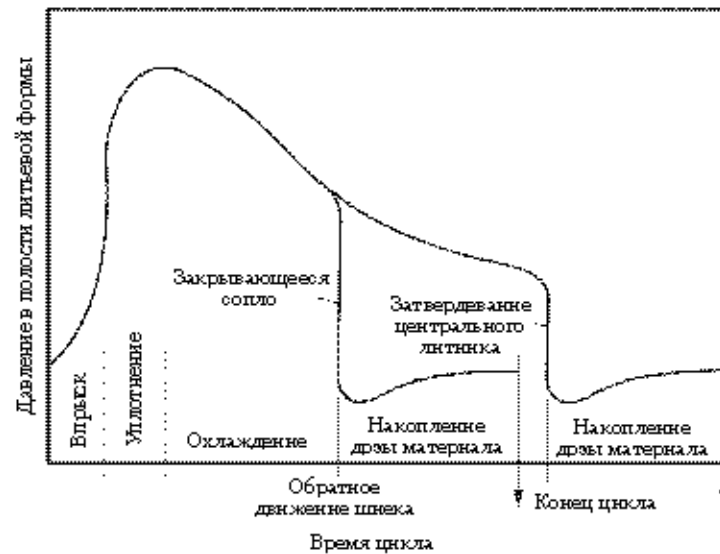


Рис. 15.29. Зависимость давления от времени для литевых машин, оборудованных закрывающимися соплами и без них

15.2.4. Раздувное формование*

Раздувное формование используется при производстве полых изделий, таких как контейнеры, бутылки, упаковка и т. п. Существует два основных метода формования раздувом — экструзионно-раздувное и литье с раздувом [46]. Для переработки жесткого ПВХ используют оба метода.

15.2.4.1. Экструзионно-раздувное формование

В экструзионно-раздувном формовании выдавливаемый вертикально вниз в трубчатой форме расплав ПВХ называют заготовкой преформы (рис. 15.30).

Заготовка зажимается между закрывающимися половинами раздувной формы. Давление воздуха используется для раздува преформы. Когда изделие достаточно остыло, форму открывают, изделие извлекается и в форму загружается следующая заготовка.

Используемая в данном случае экструзионная система аналогична традиционной одношнековой, используемой для производства труб. Конфигурация потока, проходящего через экструзионную головку, напоминает поток, используемый при экструзии изоляции — поток перемещается под прямым углом к оси шнека. Дорн в головке регулируется гидравлически или электрически (рис. 15.31).

Температура расплава при экструзионно-раздувном формовании варьируется в диапазоне 180–210 °С. Для предотвращения деградации полимера необходимо следить за тем, чтобы температура переработки не превышала 215 °С. Типичное значение К для ПВХ, предназначенного для производства тары, равно 58–65 (42 800–

* Общие сведения по раздувному формованию представлены в [45].

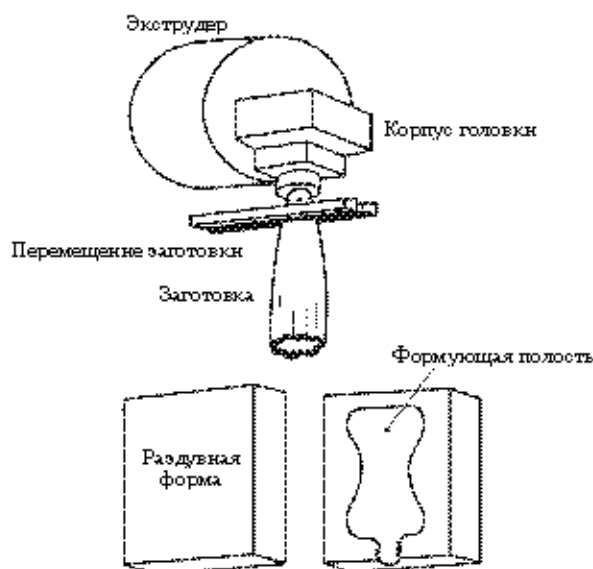


Рис. 15.30. Экструзионно-раздувное формование

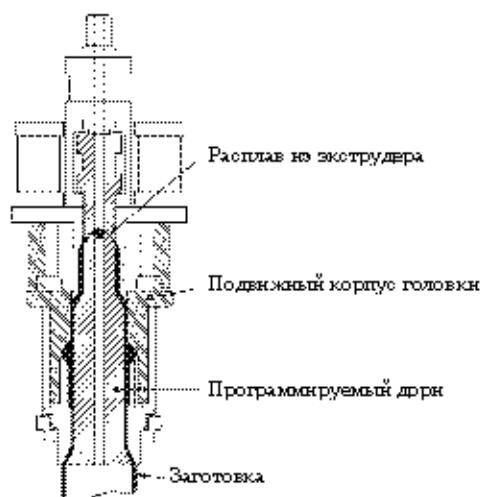


Рис. 15.31. Схематичное изображение экструзионной головки в экструзионно-раздувном формовании

54 600 Мп) [47]. Сдвиговая вязкость расплава данных полимеров относительно нечувствительна к температуре расплава. Эластичность расплава является ключевым фактором успешного процесса. Объемная вязкость является мерой растяжимости полимера при температуре плавления. Для ньютоновских жидкостей объемная вязкость в три раза превышает сдвиговую. Для большинства полимеров эта взаимосвязь значительно более сложная [48]. Закон Ньютона считается применимым для рас-

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб.) авторско-правовую (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

чета объемных вязкостей соединений ПВХ только потому, что существует большое множество составов, но по ним имеется лишь незначительное количество данных*. Несмотря на то что некоторые составы обладают прекрасной прочностью расплава, способствующей формированию длинных заготовок, они могут характеризоваться низким удлинением при разрыве при температуре экструзии. Заготовки из таких составов склонны к деформации.

15.2.4.1.1. Экструзионно-раздувное формование (неподвижная плита)

Существует два варианта экструзионно-раздувного формования. В случае самого простого плита раздувной формы фиксируется непосредственно перед экструзионной головкой, и преформа поступает между половинами формы. Полуформы закрываются, заготовка отрезается от головки и происходит раздув. Когда изделие остывает, форма открывается и его извлекают. Экструдер вновь начинает работать и выходит следующая преформа (рис. 15.32).

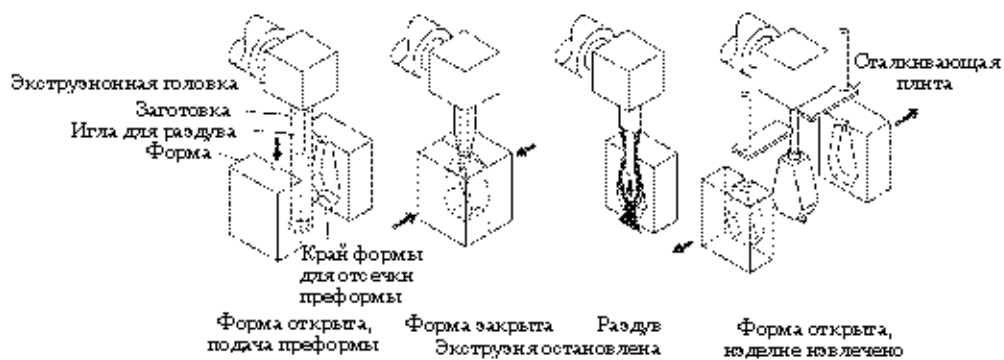


Рис. 15.32. Процесс экструзионно-раздувного формования

Дорн конструируется таким образом, чтобы блокировать поток в момент остановки экструдера. Как и во всех процессах переработки ПВХ, поток не должен проходить через сужения и встречаться с препятствиями. Запас расплава между окончанием шнека и входом в экструзионную головку должен быть как можно меньше.

Если раздуваемое изделие — бутылка, заготовка захватывается полностью. Если используется фиксированная плита — отсечение обычно происходит между формой и головкой, а игла для раздува обычно вводится в преформу внизу формы. Для очень больших, плоских изделий, таких как панели или доски для серфинга, заготовка должна быть большой и полностью зажатой между полуформами. Игла для раздува или несколько игл вводятся снизу формы.

Несмотря на то что машины с неподвижными плитами первоначально разрабатывались для производства тары небольшого объема, в настоящее время технология используется и для создания изделий крупных размеров. Так как время остывания

* В соответствии с [46] для большинства полимеров, не являющихся ньютоновскими жидкостями (включая ПВХ), при нулевой скорости удлинения вязкость удлинения примерно в три раза выше, чем вязкость при нулевой скорости сдвига.

Настоящее издание подготовлено для размещения в сети Интернет по адресу www.e-library.ru. Издательство «Профессия»

крупных изделий достаточно велико, время выдержки в экструдере с большим диаметром цилиндра может быть слишком долгим. Поскольку дорн эффективно изолирует форму от экструдера, в этом процессе можно использовать экструдер небольшого размера, работающий непрерывно, если расплав накапливается в пространстве между шнеком экструдера и матрицей.

Плиты, удерживающие полуформы, должны быть достаточно твердыми, чтобы удерживать форму закрытой, сопротивляясь давлению раздува. Используемые давления раздува равны 0,35–0,7 МПа.

15.2.4.1.2. Экструзионно-раздувное формование (непрерывная экструзия)

Машина для экструзионно-раздувного формования с неподвижной плитой имеет ограничение — экструзионный процесс должен быть остановлен, пока изделие выдувается и охлаждается, а процесс раздува должен быть остановлен, пока осуществляется экструзия преформы. Однако существует технология с непрерывным производством преформ [51]. Раздувную форму заполняет преформа заданного размера, далее форма перемещается к станции раздува, а к головке подается вторая форма. Пока во вторую форму поступает новая преформа, в первой происходит раздув и охлаждение. Производительность экструдера синхронизируется со временем раздува и охлаждения в форме (рис. 15.33). Данная технология разработана для переработки жесткого ПВХ.

Несмотря на то что оборудование для непрерывной экструзии механически более сложное по сравнению с машинами с неподвижной плитой, его производительность в два раза выше и, что более важно, экструдер работает непрерывно, обеспечивая однородность расплава и высокое качество изделий.

В производстве тары раздувным формованием используют роторные установки [52]. Полуформы устанавливаются не на плитах, а на роторной установке. Преформа экструдирована непрерывно в открытую полуформу, вращение которой согласовано со скоростью экструзии. Затем форма смыкается, преформа отделяется от экструдата, происходит раздув, изделие охлаждается, форма открывается и изделие извлекается. Открытые полуформы вновь готовы к приему преформы (рис. 15.34). Хотя роторные установки для раздувного формования обеспечивают самую высо-

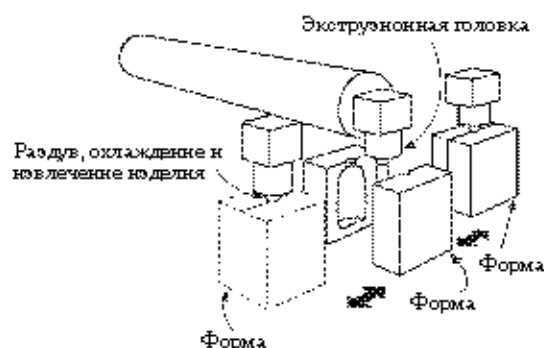


Рис. 15.33. Экструзионно-раздувное формование (непрерывная экструзия)

кую производительность, они представляют собой очень сложные машины, которые требуют тщательного технического обслуживания.

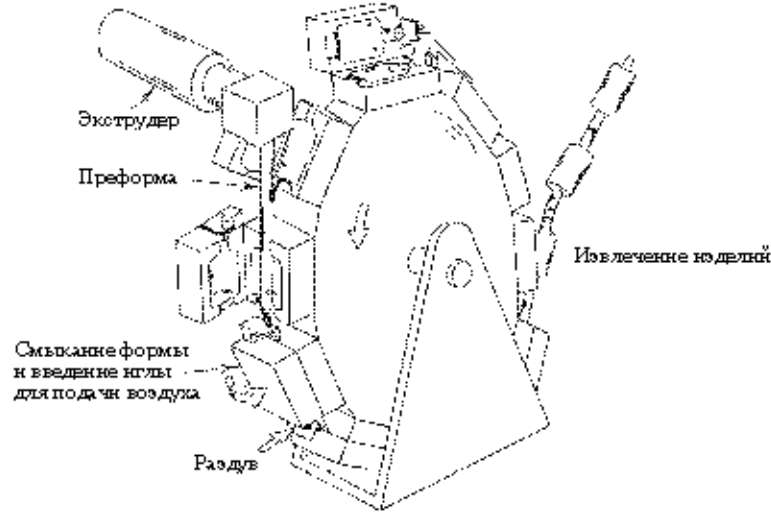


Рис. 15.34. Роторная установка для раздувного формования

15.2.4.1.3. Конструкция экструзионной головки

Расположение выходного отверстия экструзионной головки в процессе раздувного формования зависит от реологических свойств перерабатываемого жесткого ПВХ и в некоторой степени — от желаемых свойств преформы.

Головка с сужающимся каналом (рис. 15.35, слева) обычно используется в процессе, когда преформа должна быть полностью зажата в форме. Выходное отверстие головки закрывается за счет перемещения дорна вниз по направлению потока.

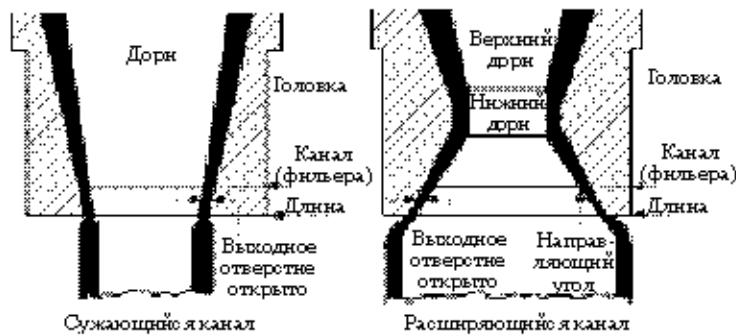


Рис. 15.35. Экструзионные головки для раздувного формования. Головка с сужающимся каналом (слева) обычно используется для преформ, которые захватываются закрывающейся формой. Головка с расширяющимся каналом (справа) используется для преформ, которые разглаживаются и отрезаются закрывающейся матрицей

Головка с расширяющимся каналом (рис. 15.35, справа) используется в процессах, где преформа приведена в соответствие с размерами полостей формы. Толщина стенки черновой формы регулируется за счет перемещения дорна относительно стенки канала. Дорн в такой головке движется против направления течения полимера.

Если в процессе экструзионно-раздувного формования преформа полностью зажимается в форме, то она растягивается радиально. Центр боковой стенки изделия значительно растягивается по одной оси. Нижняя и верхняя часть стенки имеет двухосную ориентацию, но обычно является недостаточно однородной. Во втором случае, когда преформа соответствует полости закрывающихся полуформ, она сначала растягивается по одной оси. В производстве большинства изделий преформа просто укладывается напротив холодной стенки формы без существенного растяжения. Пример изделия, полученного таким образом, представлен на рис. 15.36.

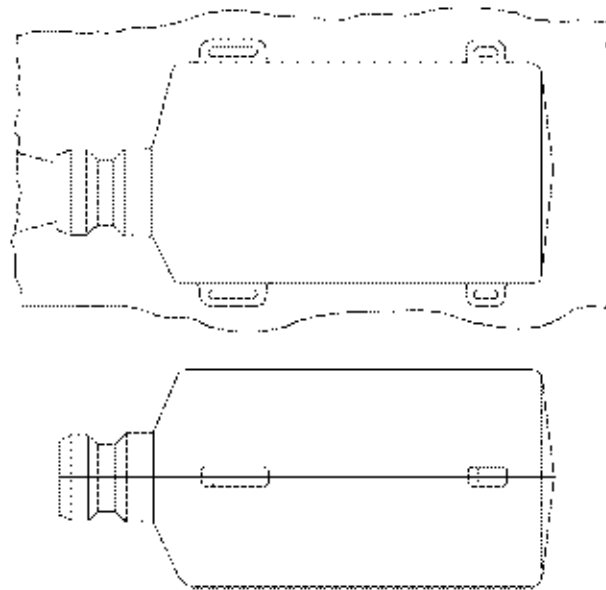


Рис. 15.36. Раздувное формование — преформа соответствует формующей полости

Как и в случае экструзии профилей и листов, разбухание экструдата напрямую зависит от реологических характеристик состава полимера. Однако обычно разбухание экструдата для соединений жесткого ПВХ в переработке раздувным формованием не столь выражено. Типичная степень разбухания экструдата составляет меньше 20% [53]. Соединения ПВХ с высокой вязкостью и высокой молекулярной массой, перерабатываемые раздувным формованием, образуют жесткую преформу не склонную к изгибанию и провисанию. Для получения острых углов и элементов в раздуваемом изделии необходимо более высокое давление раздува. Типичное давление в таком случае равно 0,35–0,7 МПа.

Формы для раздувного формования обычно изготавливают из алюминия. Несмотря на то что давление раздува обычно не превышает 0,7 МПа, формы конструируются в расчете на давление 1,0 МПа. Все формы должны быть оборудованы каналами для обеспечения адекватного охлаждения.

15.2.4.2. Литье с раздувом*, **

Литье с раздувом обычно используется для производства емкостей объемом не более 1 л. ПВХ доминировал на рынке такой продукции много лет, но сейчас конкуренцию ему составляет полиэтилентерефталат (ПЭТ). При литье с раздувом преформу отливают вокруг стержня. Затем литьевая форма открывается, а стержень с преформой поворачивается к раздувной форме. Осуществляется раздув в готовое изделие (рис. 15.37).

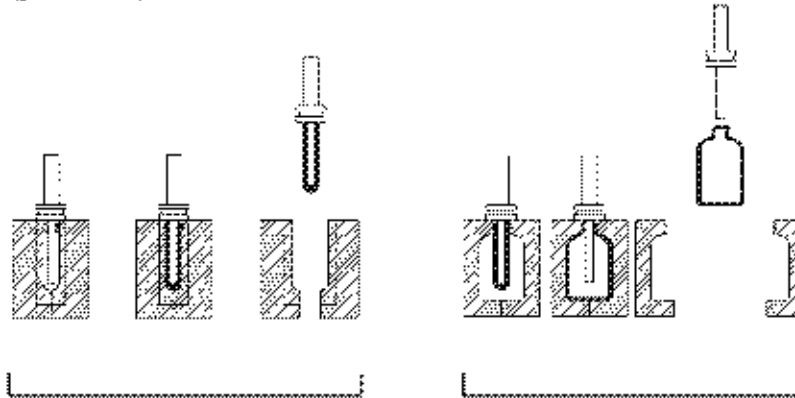


Рис. 15.37. Литье с раздувом. Отливка преформы – слева; раздув – справа

Высокая производительность такого процесса достигается за счет формования нескольких изделий одновременно. Стержень обычно короче, чем глубина раздувной формы. В результате преформа раздувается как радиально, так и по оси. Двухосная ориентация придает изделиям жесткость и высокую степень сопротивления раздиру. Однако в процессах литья с раздувом с двухосной ориентацией материала можно перерабатывать не все соединения жесткого ПВХ***. Ключевым фактором высокоскоростного производства является соотношение между временем, необходимым для завершения полного цикла литья, и временем, необходимым для раздува преформы и охлаждения готового изделия.

* Общая информация представлена в [54].

** Литье с раздувом отличается от раздувного формования с растягиванием и раздувного формования с нагревом преформы [55]. В последнем случае преформа представляет собой деталь, полученную литьем под давлением в традиционном термопластавтомате. Холодная преформа вновь нагревается в инфракрасной печи и передается на раздув.

*** Несмотря на то что при переработке ПВХ можно растягивать, обычно этого стараются избегать. Проблемы проявляются уже при недостаточном удлинении при температуре формования или незначительном раздувании, иногда возможен разрыв растянутой преформы.

Важным фактором и при литье, и при раздуве является теплоперенос. Раздувная форма должна быть нагрета, чтобы не произошло охлаждения поверхности преформы. Стержень также не должен быть слишком холодным, иначе преформа может к нему «примерзнуть» и не будет качественно раздуваться. Он также не должен перегреваться, иначе преформа «прилипнет». Для формования раздувом жесткого ПВХ с температурой стеклования 85 °С температура стержня должна находиться в диапазоне 55–60 °С.

Время охлаждения определяется временем, необходимым для затвердевания наиболее толстой части изделия до температуры на 5 °С ниже температуры стеклования. Время охлаждения обычно пропорционально квадрату толщины наиболее толстой части контейнера*.

15.2.5. Термоформование**

Термоформование рассматривается как вторичный процесс, который начинается после экструзии листа. Основной процесс протекает в четыре стадии [60]. Лист фиксируется в раме и нагревается до температуры формования. Затем происходит формование нагретого листа для придания ему необходимой конфигурации с использованием вакуума или давления формования формирующим инструментом (формой). Далее лист охлаждается. Изделие отделяется от пластика (зажимных кромок) вокруг него. Пластик, окружающий изделие, вторично измельчается, перемещивается с исходным сырьем и вновь перерабатывается.

В зависимости от толщины листа существует два варианта процесса. Если толщина листа меньше 1,5 мм (тонкий лист), он доставляется из экструдера на станцию формования в виде рулонов (рулонная загрузка). Лист разворачивается и непрерывно подается на формование. Если толщина листа больше 1,5 мм (толстый лист), то он бывает слишком жестким, чтобы его можно было свернуть в рулон при экструзии, поэтому он нарезается на соответствующие размеры и укладывается в пачки. Вырезанные листы по одному подаются в машину термоформования. Процесс часто называют листовым термоформованием. Жесткий ПВХ может перерабатываться термоформованием как в виде тонких, так и в виде толстых листов.

15.2.5.1. Термоформование тонкого листа

На рис. 15.38 представлена типичная машина для термоформования. Лист раскручивается из рулона и подается в непрерывные параллельные горизонтальные цепи. Цепи состоят из стальных пальцев, располагающихся на расстоянии дюйма (25 мм)

* Хотя самой толстой частью полученной раздувом емкости обычно является горлышко, охлаждается оно с двух сторон. Дно и боковые стенки емкости охлаждаются с одной стороны, а так как дно обычно является местом вырыска преформы, оно обычно является самым горячим. Поэтому время охлаждения обычно определяется временем охлаждения дна емкости.

** Процесс термоформования хорошо описан в работах [56–59]. Термоформование отличается от экструзии или раздувного формования тем, что ПВХ никогда не достигает температуры, при которой он начинает течь. При термоформовании имеют дело с ПВХ в виде каучукоподобного листа.

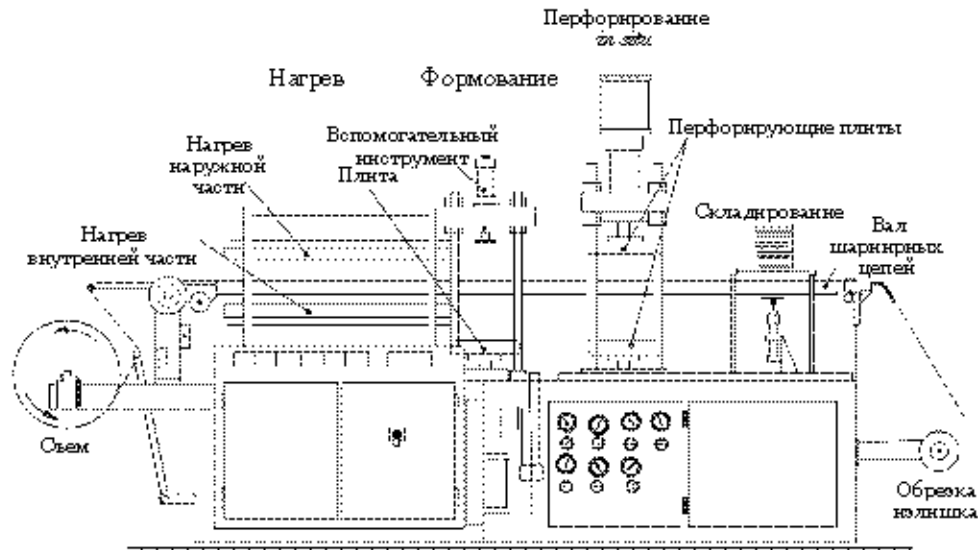


Рис. 15.38. Термоформование тонкого листа

по всей длине цепи. Пальцы прокалывают лист и перемещают его через формирующий инструмент. Лист проходит через печь и нагревается с обеих сторон с использованием нагревателей. Нагретый лист удерживается напротив поверхности формы и формируется или с использованием вакуума, или с использованием комбинированного действия вакуума и давления. Если изделия глубокие или имеются поднутрения, лист обычно предварительно растягивается в полости формы до того, как будут приложены давление и вакуум. Лист со сформованным изделием передается на обрезавшее устройство. Изделия отрезаются и складываются. Избыток материала скручивается в рулон или просто разрезается на кусочки, которые затем подаются в измельчитель на вторичную переработку.

15.2.5.1.1. Нагрев листа

Терморadiационный нагрев — основной способ нагревания тонкого листа при термоформовании*. В прошлом широко применяли нагрев с помощью металлических стержней, сегодня используют керамическую плитку, кварцевые трубки и металлические листы. Для нагрева ПВХ до температуры формования длина волны дальней области инфракрасного спектра лежит в диапазоне от 3 до 10 мкм. Жесткий ПВХ нагревают до температуры формования в области 120–150 °С**. Теплопроизводительность обычно равна 50%. Она снижается за счет поглощения энергии стенками печей, шарнирными цепями и передачи энергии из печи в окружающую среду.

* Общая информация по теории и практике применения терморadiационного нагрева представлена в работе [61].

** В зависимости от количества пластификатора полужесткий ПВХ обычно нагревается до менее высоких температур.

Температура печи зависит от толщины листа. Излучаемая энергия, поглощенная поверхностью листа, должна перейти внутрь листа. Для тонкого листа разница температур по листу очень мала и энергия, передаваемая на поверхность, превосходит скорость нагрева. Повышенные температуры нагрева, примерно до 500 °С, используются для нагрева тонкого листа, тоньше чем 0,50 мм. Для более толстого листа энергия, поглощенная его поверхностью, должна быть передана во внутреннюю область листа. В результате разница температур поверхности и сердцевины увеличивается по мере роста температуры печи. Для более толстого листа необходимо снизить подачу энергии на поверхность листа, иначе неизбежно обесцвечивание материала из-за деградации ПВХ.

Время, необходимое для нагрева листа до условий формования, зависит от термических свойств листа, теплопроизводительности, температуры и производительности нагревателя, расстояния между нагревателем и листом, температуры формования и толщины листа. При прочих равных условиях время нагрева до заданной температуры пропорционально квадрату толщины листа. Увеличение толщины листа на 10% приводит к увеличению времени нагрева примерно на 20%. Время, затрачиваемое на нагрев листа только с одной стороны, составляет одну четвертую часть времени, необходимого на нагрев с двух сторон (рис. 15.39).

При нагреве тонких прозрачных листов необходимо соблюдать осторожность, так как часть падающей излучаемой энергии может полностью пройти через лист [62].

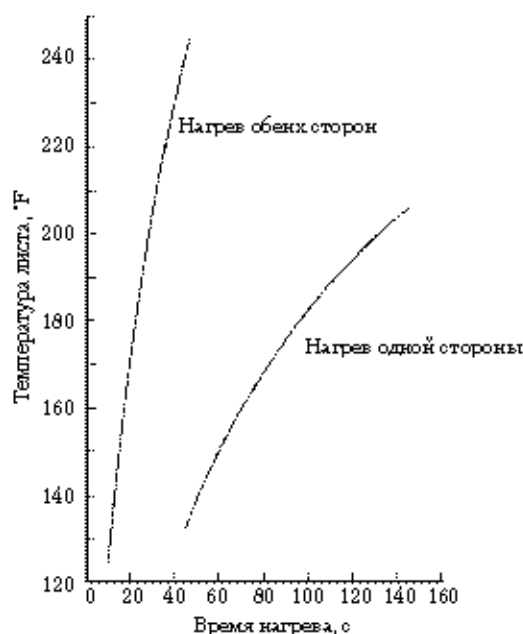


Рис. 15.39. Время нагрева листа из жесткого ПВХ толщиной 1 мм, демонстрирующее эффект нагрева одной или обеих сторон. Температура верх нагревателя 450 °С (840 °F), температура низа нагревателя 400 °С (750 °F)

Входящая излучаемая энергия может отражаться от поверхности листа, может поглощаться материалом или передаваться через него. Эти процессы описываются следующим выражением

$$r + \alpha + \tau = 1,$$

где r — отражение; α — поглощение; τ — передача.

Отражение связано с разностью коэффициентов преломления ПВХ и воздуха в соответствии с

$$r = (n - 1)^2 / (n + 1)^2,$$

где r — отражение, зависящее от длины волны; n — коэффициент преломления материала (отнесенный к единице объема воздуха).

Коэффициент преломления ПВХ примерно равен 1,5. Отражение для ПВХ равно $r = 0,04$. Это означает, что только 4% падающей излучаемой энергии отражается от поверхности. За исключением случаев, когда поверхность листа зеркальная и хорошо отражает, отражение обычно нивелируется за счет прохождения энергии при нагреве листа ПВХ.

Количество энергии, поглощаемой листом ПВХ, является функцией длины волны падающей излучаемой энергии. Все листы, прошедшие термоформование, нагреваются в дальней области инфракрасного спектра. Инфракрасная энергия является электромагнитной энергией. Видимый свет имеет длину волны 0,4–0,7 мкм. Длина волны инфракрасной энергии ближней области варьируется в диапазоне 0,7–2,5 мкм. Длина волны инфракрасной энергии дальней области варьируется в диапазоне 2,5–100 мкм. Максимум выхода энергии относится к длине волны, соответствующей в выражению [63]

$$E_{\lambda, \lambda} = (3,746 \cdot 10^8) / (\lambda^5 (e^{1,439 \cdot 10^4 / \lambda T} - 1)),$$

где $E_{\lambda, \lambda}$ измеряется в кВт/м² и T — в К, или

$$E_{\lambda, \lambda} = (1,187 \cdot 10^8) / (\lambda^5 (e^{2,90 \cdot 10^4 / \lambda T} - 1)),$$

где $E_{\lambda, \lambda}$ измеряется в Вт/фут² · ч, а T — в °R.

Длина волны, при которой излучается максимум падающей энергии, и количество энергии, выделившееся при данной длине волны, выражаются следующим образом:

$$\lambda_{\text{max}} = 2897,6/T \text{ и } E_{\lambda, \lambda, \text{max}} = 1,287 \cdot 10^{-14} T^5,$$

где T измеряется в К, или

$$\lambda_{\text{max}} = 5215,6/T \text{ и } E_{\lambda, \lambda, \text{max}} = 2,161 \cdot 10^{-14} T^5,$$

где T измеряется в °R.

Нагреватели термоформования обычно работают в диапазоне температур 100–1100 °C или в области длин волн 2–8 мкм. Непоглощенная энергия передается.

Как видно из рис. 15.40, передача энергии или части инфракрасной энергии дальней области, переданной через тонкую пленку, зависит от длины волны в области

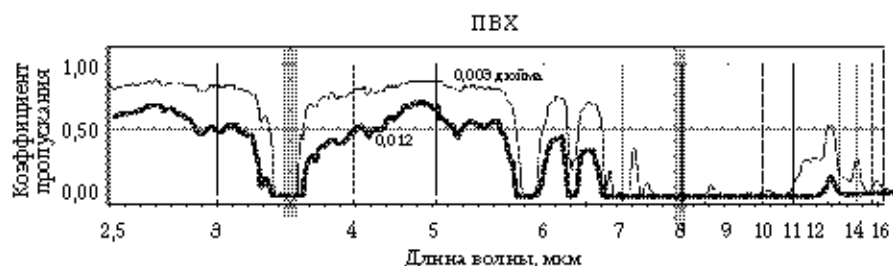


Рис. 15.40. Зависимость пропускной способности от длины волны дальней области инфракрасного спектра для двух толщин жесткого ПВХ. Кривые получены на инфракрасном Фурье-спектрометре

длин волн 2,5–15 мкм. Поглощение ($\tau = 0$) имеет место при 3,5 мкм. Поглощение при данной длине волны является результатом поглощения энергии валентными колебаниями связи углерод–водород. Другая основная область поглощения для ПВХ лежит в районе 8 мкм. Энергия поглощенная при данной длине волны связана с валентными колебаниями связи углерод–хлор. Другие области поглощения характеризуют другие виды молекулярных колебаний*.

Из данного рисунка также видно, что количество прошедшей энергии уменьшается с ростом толщины листа. Обычно количество энергии, прошедшей через лист, уменьшается в зависимости от толщины по экспоненциальному закону, в соответствии с законом Ламберта–Бера:

$$\tau_{\lambda}(x) = \tau_{\lambda,0} e^{-\alpha_{\lambda} x},$$

где $\tau_{\lambda}(x)$ — зависимость пропускной способности от длины волны при расстоянии x в глубину листа; $\tau_{\lambda,0}$ — зависимость пропускной способности на поверхности листа от длины волны; α_{λ} — зависимость коэффициента поглощения от длины волны.

В печи установок термоформования обычно загружают до 5 тонких листов за один раз. Поэтому нагрев листа редко определяет общее время формования.

Необходимо строго следить за тем, чтобы ПВХ не перегрелся. Перегретый материал может начать выделять хлороводород, HCl особенно агрессивен по отношению к алюминию и меди. Медь широко используется для проводки и электрических контактов. Рекомендуется проводить проветривание или продувание сжатым азотом всех электрических и электронных частей оборудования. Также рекомендуется использовать провода, покрытые силиконом. При работе со всеми типами соединений ПВХ необходимо проводить регулярные проверки электрических соединений.

15.2.5.1.2. Листовое формование

Когда температура листа достигла температуры формования, он постепенно передается из печи в формующую установку. Как было отмечено, при термоформовании тонких листов с поверхностью формы контактирует только одна сторона листа.

* Следует помнить, что добавки, используемые при составлении смеси ПВХ, также имеют собственные области поглощения, которые способны негативно влиять на поглощение энергии в дальней области инфракрасного спектра.

Станция формования состоит из следующих элементов: двух столов, на которых установлен формирующий инструмент (верхний — вспомогательный пуансон, и нижний), нагревателей, рамы для крепления материала и оборудования для подвода и подачи воздуха. Для удаления воздуха, остающегося между полимерным материалом и формирующим инструментом в процессе формования, инструмент оснащают достаточным количеством отверстий, каналов и щелей, которые называют выпускными (эвакуационными). Отверстия по диаметру должны быть меньше, чем толщина листа, закрывающего отверстия. В противном случае лист будет засасываться в отверстия вместе с воздухом. В настоящее время доступны пористые алюминиевые материалы для формирующего инструмента с диаметром отверстий порядка 20 мкм [64]. Для создания вакуумных каналов диаметром менее 5 мкм используют электроэрозионную обработку. Качество поверхности изделия зависит от температуры листа, от сил, прикладываемых к листу при формовании, и от того, прозрачный ПВХ перерабатывается или нет. При термоформовании с вакуумом простых одно-разовых емкостей на поверхности формы могут быть слабые инструментальные отметки. При формовании с использованием давления лист будет повторять поверхность формы. В результате рекомендуется использование абразивной поверхности 200 меш (75 мкм). Для определенных поверхностей рекомендуется применять не очень интенсивную алмазную шлифовку. Необходимо соблюдать осторожность, чтобы не допустить избыточной полировки поверхности формы, иначе между формой и полимером может остаться воздух, что приведет к появлению блестящих пятен на поверхности изделия.

Вакуумная камера размещается между формирующим инструментом и столом, на котором инструмент установлен, и подключается к вакуумной системе, состоящей из вакуумного насоса, способного создавать вакуум в 35 торр, уравнительного резервуара, закрывающего шпунтеры, и трубопровода большего диаметра (рис. 15.41).

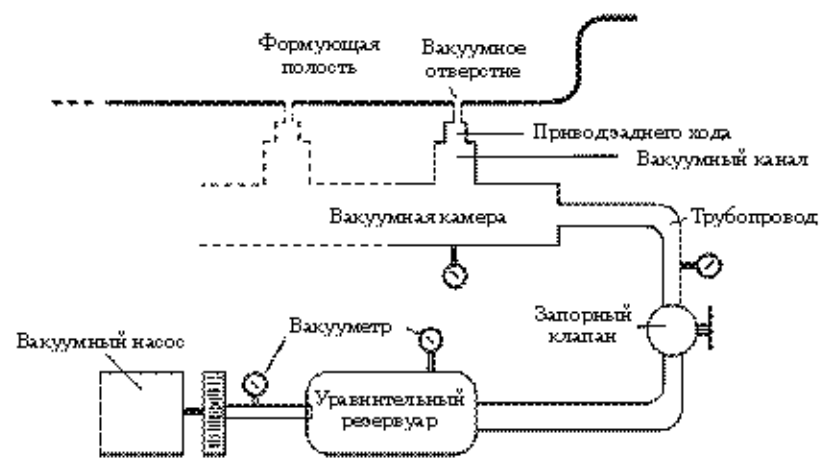


Рис. 15.41. Схема вакуумной системы

15.2.5.1.3. Формующий инструмент

Алюминий является предпочтительным материалом для изготовления формующего инструмента для формования тонких листов. Также алюминий рекомендуется использовать при переработке жесткого ПВХ, однако это влечет за собой соответствующее техническое обслуживание. Алюминиевый формующий инструмент не защищен от коррозии. Весь формующий инструмент необходимо проверять на наличие коррозии и эрозии, особенно если смесь, которая перерабатывалась в форме, является агрессивной или термочувствительной.

В зависимости от того, какая сторона формируемого материала контактирует с инструментом, метод называется позитивным или негативным формованием.

При позитивном формовании внутренняя поверхность изделия воспроизводится точно, потому что эта сторона контактирует с формующим инструментом. При негативном формовании точно воспроизводится наружная сторона изделия, поскольку именно она контактирует с формой.

Для вдавливания листа в глубокие вогнутые полости используют специальные вставки. Для симметричных частей, таких как чашки, вставки обычно имеют форму полости, но меньше по размеру. Обычно размеры вставки составляют 80% от размеров полости. Для сложных форм конечная форма вставки определяется методом проб и ошибок. Небольшой вакуум может применяться, чтобы предотвратить прилипание листа к вставке при ее вдавливании в полость. Вставки обычно изготавливаются из специальных полимерных материалов. При переработке жесткого ПВХ для вставок используют синтаксическую пену* и невспененный полиамид. В табл. 5.1 представлены типичные физические свойства данных материалов.

Таблица 5.1. Физические свойства материалов для изготовления вставок, используемых при термоформовании тонких листов ПВХ

Свойство	Синтаксическая пена	Полиамид 66
Плотность	500 кг/м ³	1140 кг/м ³
Прочность при сжатии	45 МПа	17 МПа
Прочность при сдвиге	21 МПа	59 МПа
Рабочая температура	175 °С	200 °С
Теплопроводность	0,00027 кал/с·см·°С	0,00055 кал/с·см·°С
Удельная теплота	0,80 кал/г·°С	0,71 кал/г·°С
Термическая диффузия	0,0017 см ² /с	0,00068 см ² /с
Коэффициент теплового расширения	18·10 ⁻⁶ /°С	90·10 ⁻⁶ /°С

Пневмоформование используется в тех случаях, когда на готовое изделие должны быть нанесены с поверхности формы текстура или тиснение. Пневмоформова-

* Синтаксические пены включают полые стеклянные, керамические или фенольные шарики диаметром от 100 до 200 мкм в эпоксидной, фенольной или полиэфирной полимерной матрице. Синтаксические пены характеризуются высокой прочностью при сжатии и относительно небольшими плотностями.

ние завершается закреплением барокамеры напротив листа, после того как он заполнит поверхность формы и уплотнился на ней. При формовании тонких листов барокамера устанавливается напротив листа с помощью вспомогательной плиты, которая приводится в движение электрически, гидравлически или, в случае очень маленьких установок, пневматически. Несмотря на то что в качестве уплотняющей прокладки часто используется горячий материал, во многих барокамерах также используют неопрен или уретан. Если используются вставки, то стержни, которые ими управляют, проходят сквозь уплотненные отверстия в верхней части барокамеры. Вспомогательные детали съема также встраиваются в барокамеру.

При пневмоформовании лист сначала подается в формующий инструмент. Затем форма закрывается в барокамере. При введении вставок применяется частичный вакуум. Когда вставки полностью введены, вакуум прикладывается к полостям формы и давление воздуха в барокамере увеличивается примерно до 0,35 МПа. После того как изделие отформовано, барокамера вентилируется. Затем лист извлекается из барокамеры, с него удаляются вставки. Лист, содержащий сформованные изделия, подается на систему для их извлечения.

Технически термоформование жесткого листа заключается в растягивании на каучукоподобной твердой мембране под действием давления [65].

На рис. 15.42 представлены температурные зависимости деформаций от нагрузок для обычного аморфного полимера. Степень растяжения в зависимости от температуры представлена в виде заштрихованной области под горизонтальной линией, которой отмечен верхний предел используемого давления. Действительные значения зависят от того, применяется ли только вакуум или сочетание вакуума и давления. Как видно из рисунка, степень растяжения увеличивается с ростом температуры. При переработке жесткого ПВХ верхний предел нагрузки достигается, когда лист начинает обесцвечиваться или если просто разрывается под действием нагрузки.

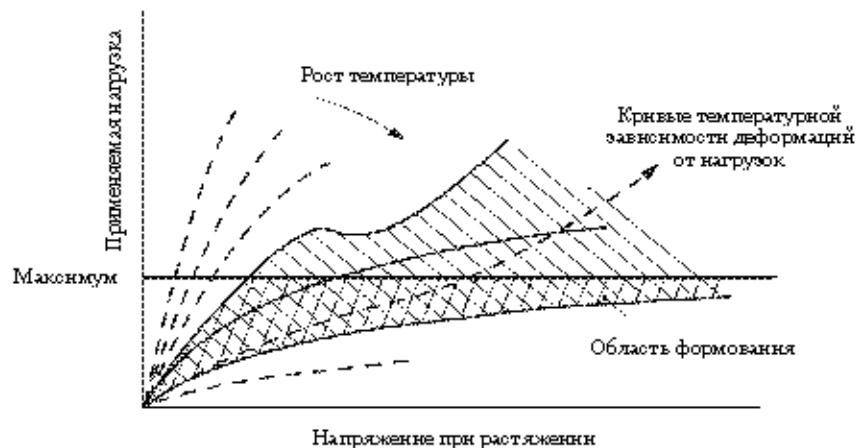


Рис. 15.42. Диаграмма температурной зависимости деформаций от нагрузок. Площадь, заштрихованная параллельными линиями, представляет типичную область формования. Область, заштрихованная пересекающимися линиями, обозначает доступную область формования при заданном давлении и вакууме

Растяжение при термоформовании лучше всего описывается в виде дифференциального процесса. Часть листа, не находящаяся в форме, растягивается, в то время как та часть листа, которая находится в контакте с твердой поверхностью формы или вставок, — нет (рис. 15.43). При термоформовании имеют место три основных типа растяжения [66]. В самом центре формуемого изделия лист растягивается одинаково в обоих направлениях. Это называется равномерным двухосным растяжением. Вдоль краев формуемого изделия лист растягивается в одном направлении — одноосное растяжение. В областях между этими двумя процессами лист растягивается в обоих направлениях, но в одном из направлений растягивается больше, чем в другом. Этот процесс называется неравномерным двухосным растяжением. Вставки обычно растягивают лист в одном направлении [67].

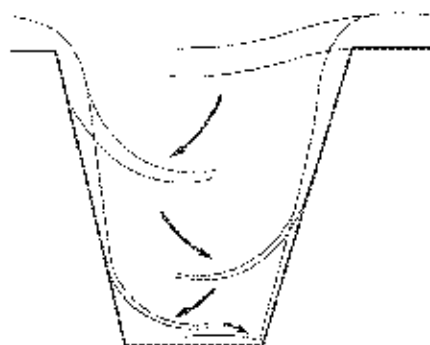


Рис. 15.43. Схема дифференциального растягивания в неглубокой форме. Двухосное растяжение обеспечивает изготавливаемым изделиям улучшенную упругость и устойчивость к разрушению. Одноосное растяжение, особенно в крайних областях изделия, может привести к растрескиванию и разрушению изделия в направлении ориентации

15.2.5.1.4. Обрезка

Существует три основных метода обрезки тонких листов из жесткого ПВХ. Для обрезки в форме и головке широко используется вырубной инструмент из стальных ленток (штанцевый инструмент). Он представляет собой тонкие стальные листы, закаленные до 55–60 Rc. Толщина лезвия составляет 3 мкм. Затем линейке придают (изгибают) необходимую форму и устанавливают в опорной плите. Для толстых листов часто используют кованые вырубные штампы.

В процессе обрезки в форме острый край вырубного штампа, являющегося частью формы, входит в лист, но не перерезает его. После того как изделие отформовано и охлаждено, вырубной штамп вновь приводится в движение до полного проникновения в лист, отрезая таким образом часть с изделием. Затем обрезанные части с помощью вспомогательного оборудования удаляются из полостей формующего инструмента и перемещаются к месту хранения.

Поскольку в данном случае вырубной штамп является частью формующего инструмента, это усложняет конструкцию формы, ее сборку и техническое обслужи-

вание. Хотя обрезка в форме и исключает использование отдельного устройства для этой операции, она увеличивает цикл формования и усложняет наладку оборудования.

Часто на установке монтируется отдельное вырубное устройство (рис. 15.38). Изделия сначала формуются и как часть листа передаются на вырубное устройство. В этом устройстве лист, содержащий отформованные части, зажимается напротив контрножа до того, как запускается вырубной штамп. После того как обрезка завершена, изделие передается на хранение.

Для повышения производительности вырубное устройство встраивают в технологическую линию термоформования в качестве отдельного элемента (рис. 15.44).

В производстве определенных видов упаковки, например, лотки в местах продаж, где необходимо наличие отверстий для подвешивания, или корзины для ягод, где должны быть отверстия для воздуха, необходима последовательная вырубка (рис. 15.45). При использовании в линии двух вырубных штампов первый продельывает необходимые отверстия, а второй обрезает изделия.

15.2.5.2. Термоформование толстого листа

Существует два основных типа устройств для термоформования изделий из толстых листов [68]. Наиболее распространенный — это пресс (рис. 15.46).

Лист механически или вручную загружается в фиксирующую раму и поступает в печь, также либо вручную, либо механически. Когда лист нагревается до соответствующей температуры формования, фиксирующая рама перемещается на установку формования, где изделие формуется и охлаждается. Потом изделие извлекают из

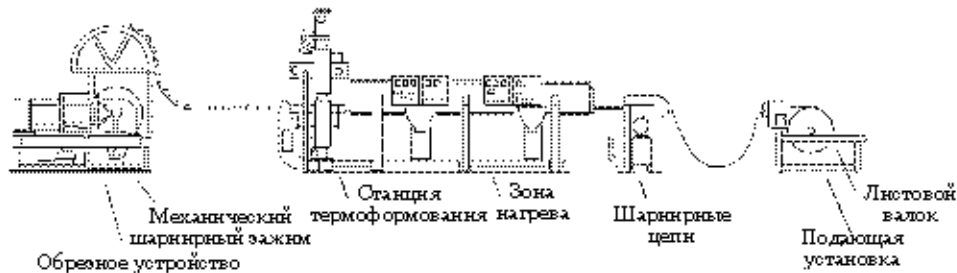


Рис. 15.44. Технологическая линия для производства изделий термоформованием с навесным обрезным устройством

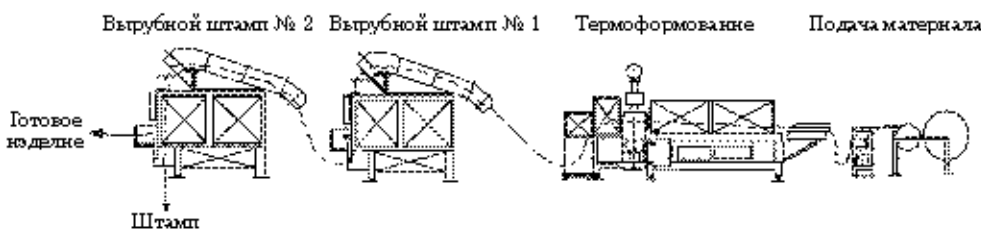


Рис. 15.45. Технологическая линия с двумя вырубными штампами

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать файлы не только в личных целях, но и для любых других целей, кроме тех, для которых они были созданы. Если вы хотите использовать файлы в своих целях, пожалуйста, свяжитесь с нами по адресу: info@professia.ru

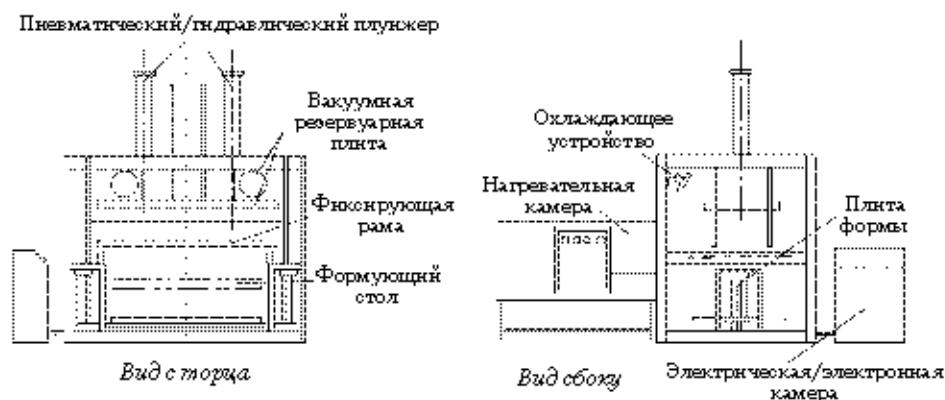


Рис. 15.46. Схема пресса для термоформования

фиксирующей рамки и передают на отдельное обрезающее устройство. В фиксирующую раму поступает следующий лист.

Такой пресс универсален в том смысле, что процесс можно изменять при каждой загрузке. Однако пока лист нагревается, формирующий пресс бездействует. А когда лист формируется — бездействует печь.

Эффективность пресса может быть увеличена при использовании двух печей (рис. 15.47). Установка загрузки/формования/разгрузки устанавливается между двумя печами. Используются две фиксирующие рамы. В то время как один лист формируется, другой — нагревается.

При работе с большой партией изделий используется роторный пресс. На рис. 5.48 представлен трехместный роторный пресс.

Первая установка — это устройство загрузки-разгрузки, вторая — печь, третья — формирующий пресс. Для многих полимеров, включая жесткий ПВХ, нагрев листа определяет временной цикл процесса. Иногда используют четырехместный роторный пресс. Четырехместные прессы имеют две печи, одна из которых работает как предварительный нагреватель.

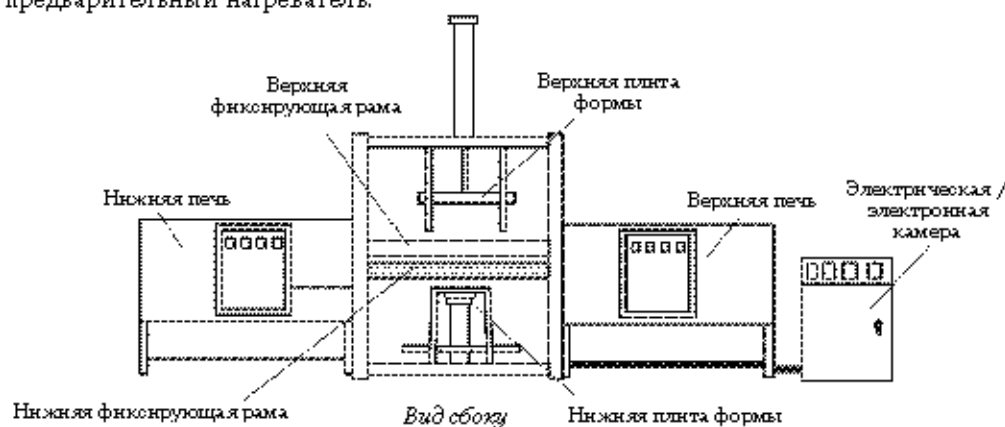


Рис. 15.47. Установка для термоформования с двумя печами

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 и 5 млн. руб), а также интеллектуально и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Полная стоимость учебной программы не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца интеллектуальных прав. © Центральный банк России

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

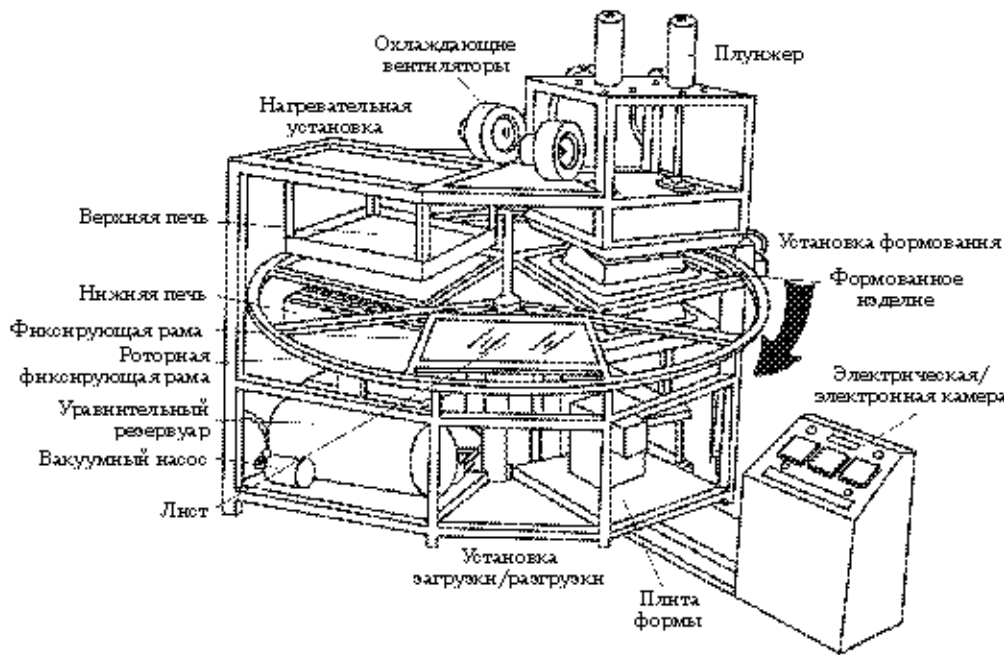


Рис. 15.48. Трехместный роторный пресс для термоформования

15.2.5.2.1. Нагревание заготовки

Нагреватели располагаются над и под листом, который по мере нагревания прогибается, поэтому расстояние между листом и нижним нагревателем обычно больше, чем расстояние между листом и валом верхнего нагревателя. Как и в случае тонкого листа, толстая заготовка нагревается со скоростью, обратно пропорциональной примерно квадрату ее толщины. При одной и той же производительности нагревателя, при увеличении толщины листа на 10% время его нагрева увеличивается на 20%. Степень прогиба листа обычно используется как показатель того, что лист достигает оптимальной температуры формования. Во многих современных процессах формования сегодня температура листа контролируется с помощью инфракрасных датчиков, установленных в печи для измерения верхней и нижней поверхности листа. Тщательный контроль температуры необходим в случае формования жесткого ПВХ, особенно при изготовлении электрических устройств из белого листа. Номинальная температура формования листа жесткого ПВХ составляет примерно 140 °С. В зависимости от состава смеси диапазон температуры формования может быть широким – от 115 до 150 °С.

В старых машинах для термоформования толстых листов использовались металлические нагреватели в виде стержней. Современные машины обычно используют керамические нагреватели, кварцевые нагреватели, металлические пластины и каталитические газовые нагреватели. Кварцевые трубчатые нагреватели и открытые

Наряду с ответственностью за нарушение авторских прав, нарушение интеллектуальной собственности и/или нарушение иных прав может повлечь за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

газовые горелки, обычно применяемые для нагрева, не рекомендуется использовать при переработке жесткого ПВХ.

Нижний нагреватель обычно закрывают проволоочной сеткой, чтобы защитить нагреватели от случайного контакта с упавшей заготовкой.

При использовании нагревателей небольших размеров, таких как керамические нагреватели и кварцевые трубчатые нагреватели, вырабатываемая энергия от отдельных нагревателей контролируется отдельно для получения желаемого распределения температур. Это называется зональным нагревом. Так как лист и нагреватель имеют ограниченные размеры, если вырабатываемая энергия от нагревателей однородна, лист будет нагреваться больше в центре, нежели по краям, и больше по краям, чем по углам (рис. 15.49).

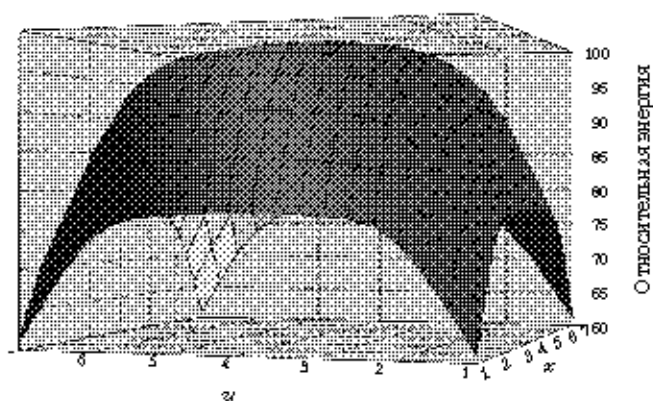


Рис. 15.49. Влияние размеров листа на энергию, поглощенную от нагревателя

15.2.5.2.2. Термоформирующий инструмент*

При изготовлении оснастки используются следующие материалы:

- гипс, неармированный или армированный стекловолокном (в основном при проектировании моделей);
- дерево для получения ограниченного количества образцов;
- полиуретановые литые смолы для изготовления моделей и опытных образцов;
- эпоксидные смолы для изготовления форм для партий небольших объемов;
- воздухопроницаемые пластины из наполненной алюминием эпоксидной смолы;
- наружная поверхность из литой смолы с термостойкой алюминиевой сердцевиной;
- алюминий в форме плит, полученных точным литьем в керамику или литьем в песчаную форму.

- * Исчерпывающий обзор по материалам и конструкциям термоформирующего инструмента представлен в работе [69].

15.2.6. Прессование с высокочастотным нагревом

В начале XX в. прессование терморезактивного фенолформальдегида или меламиноформальдегидного порошка было единственным способом получения пластиковых изделий [73]. Этот способ переработки унаследовал традиции XIX в. по формованию натуральных полимеров, таких как ненаполненный шеллак и древесные волокна [74]. Материал (обычно в виде порошка) загружался в одну из половин стальной пресс-формы с масляным обогревом. Форма закрывалась, и к порошку прикладывали давление 16 МПа. Материал нагревался до размягчения, расплавления и превращения в терморезактивную массу. Пресс-форма работала при постоянной температуре, так как конечное формованное изделие не нуждалось в охлаждении.

Производительность выросла, когда было установлено, что порошки можно предварительно нагревать в высокочастотном (ВЧ) поле. Порошок сначала сжимали в сухом состоянии до объема (дозы), который мог заполнить полость пресс-формы. Затем дозу нагревали в ВЧ-печи. Потом горячий размягченный материал вручную помещался в пресс. Также было установлено, что для улучшения физических свойств полимеров на основе формальдегида к порошку можно подмешивать наполнитель. В качестве наполнителей использовались минералы, древесная мука и хлопковые волокна.

ПВХ был первым термопластом, который подвергся переработке прессованием. Было установлено, что порошок жесткого ПВХ также может быть нагрет ВЧ-энергией. Пластификаторы способствовали заполнению полости формы, но для формования порошка они требовались в небольшом количестве. Так же как и терморезактивные полимеры, порошок ПВХ можно было смешивать со многими наполнителями и волокнами для получения изделий со специальными свойствами. Однако, в отличие от терморезактивных полимеров, считалось, что для придания жесткости ПВХ обе половины формы необходимо охлаждать. Это означало удлинение времени цикла, а значит ограничивало применение технологии. После длительных экспериментов было определено, что с соответствующим балансом между пластификаторами и наполнителями, а также при точно регулируемом времени предварительного нагрева в ВЧ-печи предварительно сформованный жесткий ПВХ вручную загружался в пресс, а прессованный — в холодную форму при температурах, близких к температурам формы литья под давлением.

В связи с тем что первые составы ПВХ перерабатывали с обязательной дегазацией во время предварительного нагревания, формы покрывали хромом и оборудование защищали от коррозии. Для обеспечения соответствующего нагревания и снижения вероятности вспенивания от выделяющихся газов давление прессов (достигало 2,7 МПа) и время закрывания формы было выше, чем при переработке фенольных материалов.

Для переработки ПВХ используются три вида пресс-форм (рис. 15.50).

Пресс-форма с отжимным рантом наиболее подходит для переработки соединений ПВХ с большим содержанием наполнителя. Она позволяет выходить в сам выделяющимся газам и попавшему в полимер воздуху; тем самым обеспечивается высокое качество поверхности изделий.

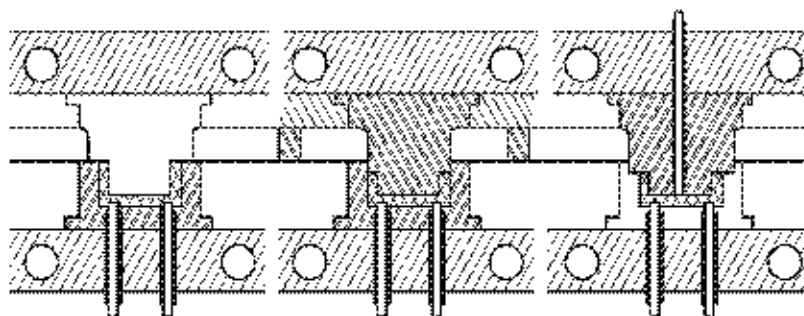


Рис. 15.50. Типы пресс-форм. С отжимным рантом (слева); поршневая (в центре), полупоршневая пресс-форма (справа)

Разработка текучих соединений ПВХ позволила использовать для их переработки литьевое прессование: предварительно нагретый в ВЧ-поле материал поступает в загрузочную камеру, откуда по литниковой системе заполняет несколько формирующих полостей (рис. 15.51).

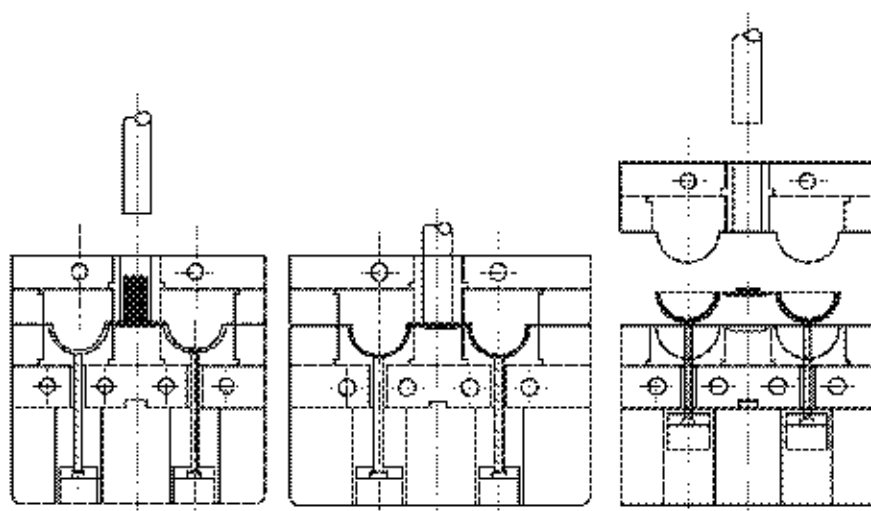


Рис. 15.51. Пресс-форма для литьевого прессования. Материал в загрузочной камере, поршень продвигается (слева); материал поступил в полости формы (в центре); изделия охлаждены и извлечены (справа)

С внедрением и совершенствованием литья под давлением потребность в прессовании ПВХ резко снизилась, несмотря на то что смеси ПВХ для данного вида переработки доминировали на рынке. Однако эти технологии до сих пор представляют собой уникальные способы формирования сложных изделий.

15.3. Переработка композиционных полимерных материалов на основе ПВХ*

Существует три основных класса непалимерных материалов, используемых для получения композиционных полимерных материалов (композитов), — наполнители, волокна и газы. ПВХ совместим со многими непалимерными материалами. В композите непалимерные материалы образуют отдельную фазу, а ПВХ — непрерывную фазу или матрицу.

Экструзия и литье под давлением являются основными методами производства вспененного, наполненного ПВХ и ПВХ, армированного дискретными волокнами. В определенных случаях возможно раздувное формование и ротационное формование, но при ограниченном содержании волокон, наполнителей и вспенивающих агентов. Если композит на основе ПВХ может быть экструдирован в виде листа, то, как правило, изделие можно изготовить термоформованием. В отрасли по поводу переработки композитов существуют три общепринятых мнения:

- если чистый ПВХ перерабатывается на стандартном производственном оборудовании, то композиты на основе ПВХ обычно перерабатываются на адаптированном или модифицированном варианте того же оборудования;
- переработка композитов всегда сложнее переработки обычных ПВХ-смесей;
- наполнители, армирующие добавки и газы никогда не улучшают технологичности ПВХ-смеси.

15.3.1. Наполнители

Самыми распространенными наполнителями для ПВХ являются диоксид титана, тальк и карбонат кальция. Типичные размеры частиц — 0,10–50 мкм. Очень мелкие частицы обычно требуют дополнительной обработки поверхности для понижения агломерации и улучшения адгезионных свойств по отношению к ПВХ. Некоторые наполнители, такие как кремний, если их поверхность не будет обработана, могут привести к износу перерабатывающего оборудования. Наполнители используются для улучшения механических и технологических свойств смеси. Они, как правило, не приводят к снижению стоимости сырья. Наполнители обычно вводятся на ранних стадиях экструзии для обеспечения соответствующей дисперсии смеси. Часто для обеспечения качественного распределения используются шнеки с дополнительными смесительными элементами.

При низких концентрациях наполнители улучшают ударную прочность и стабильность расплава [76]. Наполнитель карбонат кальция наиболее широко используется в смеси для изготовления труб и профилей из ПВХ экструзионного сорта (уровень 20 %масс. и более). У наполненного ПВХ высокая вязкость расплава, и он меньше подвержен разбуханию экструдата. Кроме того, как видно из рис. 15.52, TiO_2 используется в качестве агента, придающего материалу непрозрачность, и УФ-стабилизатора (при концентрациях до 20 %масс.).

- Прекрасным источником общей информации по наполнителям и армирующим добавкам для пластических материалов является работа [75].

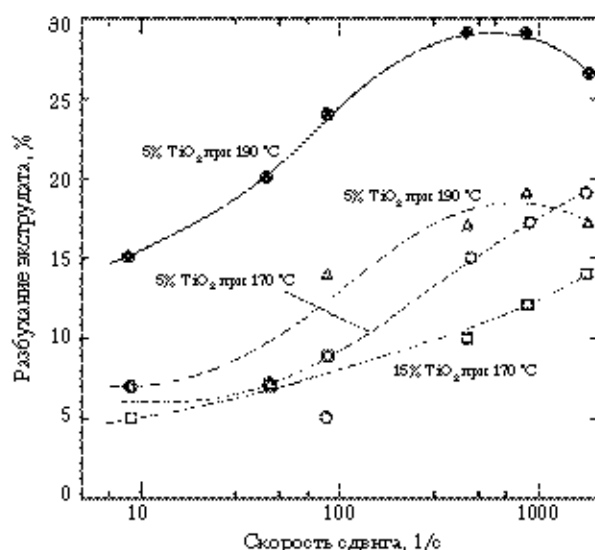


Рис. 15.52. Влияние температуры переработки и уровня наполнителя на разбухание экструдата при экструзии жесткого ПВХ

Неорганические пигменты также могут использоваться в качестве наполнителей, но их концентрация редко превышает 5 % масс. Поэтому они не могут оказать значительного влияния на технологичность или физические свойства материала. Но они могут повлиять на другие характеристики, как будет показано ниже.

Некоторые наполнители, использующиеся в переработке ПВХ, представлены в табл. 15.2.

Таблица 15.2. Типичные наполнители для ПВХ [77]

Наполнитель	Пример
Кремниевые продукты	Минералы: кварц, новакулит, диатомовый синтетический аморфный кремний, кремний, обработанный мокрым методом, мореный коллоидный кремний, кремниевый аэрогель
Силикаты	Минералы: каолин, слюда, кремний, нефелин, тальк, волластонит; синтетические продукты: силикат кальция.
Стекло	Стекланные чешуйки, полые стекланные шарики, клеточные стекланные гранулы, стекланные гранулы, стекланный бой
Карбонат кальция	Мел, известняк, осажденный карбонат кальция
Оксиды металлов	Оксид цинка, алюминий, магний
Другие неорганические соединения	Карбид кремния, дисульфид молибдена, феррит бария
Металлические порошки	Свинец, нержавеющая сталь, цинк, железо, сталь
Технический углерод	Сажа канальная сажа, печная сажа, нефтяной кокс, продукты пиролиза, целлюлозные продукты: древесная мука, ореховая скорлупа

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Несколько лет назад для разработки и внедрения новых технологий в области переработки полимеров и композитных материалов в России не было создано ни одного специализированного научного центра, способного обеспечить комплексные исследования в этой области на уровне мировых стандартов.

Углеродные материалы для размещения в составе БСМ № 201160088 по адресу <http://www.kitbook.ru>. Направление авторского права

Существуют две основные категории волокон. Среди неорганических волокон для ПВХ преобладают стеклянные. Стеклянные волокна обычно имеют диаметр 7–12 мкм и длину до 15 мм*. Для улучшения совместимости с ПВХ поверхность стеклянных волокон обычно дополнительно обрабатывается. Совместимость необходима для повышения ударной прочности и снижения вероятности разделения ПВХ и волокон в процессе литья и экструзии. Хотя органические волокна, такие как хлопковые, значительно более совместимы с ПВХ, они нечасто используются, так как они агломерируют и собираются в шарики при компаундировании. Углеродные и борные волокна обычно для ПВХ не применяются.

Волокна в первую очередь используются для улучшения механической прочности изделий, но их высокое содержание приводит к пониженной прочности при ударе. Так как волокна ориентируются в направлении потока, материал (после литья или экструзии) проявляет очень разнообразные свойства и их анизотропию. Хотя волокна должны быть однородно распределены по расплаву полимера, необходимо соблюдать осторожность, чтобы снизить дифференциальное сдвиговое напряжение на волокне, которое может привести волокно к разрушению. Чтобы избежать разрушения волокон, как правило, их добавляют в конце процесса экструзии. Для волокон с большим соотношением длины к диаметру, критическое напряжение $\tau_{\text{крит}}$ для разрушения волокна определяется соотношением

$$\tau_{\text{крит}} \sim E_{\text{волокна}} L / (L/D)^3,$$

где $E_{\text{волокна}}$ — модуль волокна.

Очевидно, что критическое напряжение увеличивается с ростом модуля и длины [77].

Некоторые волокна, используемые для армирования ПВХ, представлены в табл. 15.3.

Таблица 15.3. Типичные волокна, используемые для соединений ПВХ [79]

Класс волокон	Пример
Целлюлозные	α -Целлюлоза, заготовка целлюлозы, очес хлопка, джут, лубяное волокно, вискозное волокно
Синтетические	Найлон, сложный полиэф ир, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт
Углеродные	
Волокнистое стекло*	Нити, рубленая стеклопряжа, армирующая сетка, <i>glass yarn</i> , стекловата
Нитевидные	
Металлические волокна**	

* Стеклянные волокна обычно покрывают соответствующими связующими агентами.

** ПВХ может активно взаимодействовать с волокнами, содержащими медь, алюминий, магний и другие металлы.

*Доступны и более длинные волокна, которые разрушаются на более короткие при переработке, особенно при компаундировании высокомолекулярного жесткого ПВХ.

15.3.2. Вспененный ПВХ

ПВХ-пены получают либо непосредственным введением газов в размягченный полимер, либо добавлением химических агентов (порообразователей), которые распадаются с образованием газа. Необходимость получения вспененного ПВХ обусловливается несколькими причинами. За счет вспенивания ПВХ до невысоких степеней, равных 95–99%, от их невспененной плотности снижается количество впадин на поверхности изделий, полученных литьем под давлением и экструзией*. Улучшенное соотношение жесткости к массе достигается за счет вспенивания ПВХ до 80–90% от его плотности в невспененном состоянии. Изделия, вспененные до такого уровня, часто называют конструкционными пенопластами [80, 81]. Пены средней плотности характеризуются значениями плотности, равными примерно 50% от плотности невспененного ПВХ. Пены с низкой плотностью разрабатываются для электрической и термической изоляции. Вспенить ПВХ менее 10% от его плотности в невспененном состоянии сложно. Это ограничивает его применимость для получения термической изоляции, где плотности, лежащие в области 30 кг/м³, обеспечивают оптимальные изоляционные свойства.

Химические вспенивающие агенты используются для получения ПВХ-пен высокой плотности. Химические вспенивающие агенты обычно вводятся в экструдер или термопластавтомат в виде концентрата. Обычный объем — 1 % масс. Расплав выдерживается при давлениях, достаточных для предотвращения преждевременного вспенивания в перерабатывающем оборудовании. Для переработки вспененного ПВХ необходимо использовать модифицированное оборудование. Например, для предотвращения утечек газа из полости формы при извлечении изделия необходимо использовать дополнительное запорное соплло. Для отвода растворенного газа, выделяющегося из расплава при заполнении формующей полости, необходима дополнительная вентиляция формы. Модификация экструзионного оборудования сфокусирована на выходе экструдата из головки. Как правило, чтобы избежать недопустимого разбухания экструдата, его вакуумируют. Для переработки вспененного чувствительного к нагреву ПВХ обычно используют конические двухшнековые экструдеры (рис. 15.7).

Порообразователи являются чистыми химическими агентами, термически нестабильными в очень специфичном диапазоне температур. Они бывают либо экзотермическими, что означает, что они выделяют тепло при разложении, либо эндотермическими, то есть поглощающими тепло при распаде. Оба типа добавок используются и для жесткого, и для эластичного ПВХ. Экзотермические вспенивающие агенты обычно выделяют азот как основной вспенивающий газ. Эндотермические вспенивающие агенты обычно выделяют диоксид углерода и в некоторых случаях — воду.

В табл. 15.4 представлены некоторые химические вещества, используемые для вспенивания ПВХ [82].

Также представлены их номинальные температуры разложения и газы, которые они выделяют. Вторичные газы даны в скобках. Эндотермическим вспенивающим агентом из представленных реагентов является только бикарбонат натрия.

* Пониженная плотность — это плотность вспененного полимера по сравнению с плотностью невспененного. Таким образом, пониженная плотность ПВХ, вспененного до 95% от его плотности в невспененном состоянии, равна 0,95. Это также означает, что ПВХ был вспенен на 5%.

Таблица 15.4. Химические вещества, используемые для вспенивания ПВХ

Вспенивающий агент	Температура разложения, °С	Выделяющийся газ
Азокарбондиамид* (АЗ)	205	N_2 (CO , CO_2)
Динитроэпентаметилентетрамин (ДНПТ)	195	N_2 (NO)
4,4-оксибис(бензолсульфонил)гидразин (ОБСГ)	160	N_2
Бикарбонат натрия (плюс лимонная кислота)**	140	H_2O , CO_2
П-толуолсульфонил семикарбазид (ТСС)	120	N_2

* В зависимости от типа используемого активатора температура распада $NaHCO_3$ варьируется в диапазоне 100–140 °С.

** Температура распада АЗ снижается до 155 °С при использовании его совместно с динитроэпентаметилентетрамином.

Химические вспенивающие агенты обычно слишком дорогие для использования их для получения пен низкой плотности. Для получения таких пен к ПВХ добавляется два основных типа физических вспенивающих агентов. Это атмосферные газы, включающие диоксид углерода и азот. Летучие жидкости включают углеводороды, хлорофторуглероды и спирты. Последние вводятся непосредственно в расплав полимера в перерабатывающем оборудовании*. Экструзионное оборудование также конструируется с непосредственной подачей газа. Обычно используется сочетание двух экструдеров, из которых первый является пластицирующим экструдером. Для пластикации ПВХ обычно используется двухшнековый экструдер. Газ подается через стенку цилиндра после того, как ПВХ полностью размягчится. Насыщенный газом расплав затем перекачивается во второй экструдер (рис. 15.53).

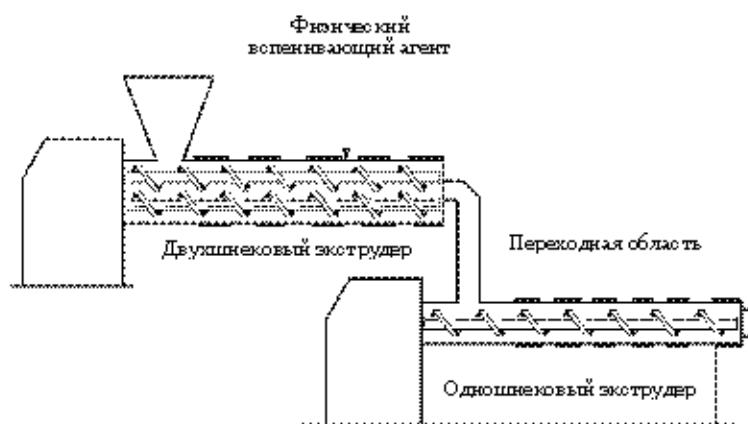


Рис. 15.53. Экструзия вспененного ПВХ: двухшнековый экструдер является первым, а короткий одношнековый экструдер – вторым

* Несмотря на то, что оборудование для литья под давлением конструируется таким образом, чтобы имелась возможность непосредственной подачи газа, таким образом его подают только для пен высокой плотности.

Ниже представлены газы, используемые для получения ПВХ-пен [83], также приведены температуры кипения газов:

Газ	Температура кипения, °С
Азот	-209,9
Диоксид углерода	-78,5
Тetraфторэтан (R154a)	-26,5
Хлордифторэтан (R142b)	-10,0
Изопентан	27,9
Дихлорфторэтан (R141b)	32,1
Циклопентан	49,2
Метанол	64,6

В отличие от наполнителей и армирующих агентов, вторая фаза, которая представляет собой ячейки пены, образуется после того, как расплав полимера, содержащий газ, выходит либо из сопла термопластавтомата, либо экструзионной головки. Пузырьки образуются на твердых поверхностях в полимере гетерогенно. Эти поверхности, называемые агентами зародышеобразования, могут вводиться специально или возникать случайно. Агентами зародышеобразования являются тальк и другие твердые неорганические материалы. Обычно содержание агента составляет менее 1 % масс. Наполнители и армирующие агенты также ведут себя как центры зародышеобразования. Случайные агенты включают побочные продукты реакции, гели, деградировавший полимер, нерасплавленные кристаллиты и загрязнения от дополнительного измельчения. Как только микропузырек образуется, он быстро начинает расти. Высокая вязкость расплава, низкие концентрации вспенивающего газа и высокое начальное давление расплава ограничивают скорость роста пузырьков. Принятое выражение расчета радиуса пузырька в зависимости от времени для ньютоновской жидкости выглядит следующим образом [84]:

$$\rho \left[\frac{3}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 + R \frac{d^2 R}{dt^2} \right] + \frac{4\mu}{R} \left(\frac{dR}{dt} \right) = \Delta p = \frac{2\sigma}{R},$$

где R — радиус пузырька; t — время; ρ — плотность жидкости; μ — ньютоновская вязкость; Δp — разница давлений между давлением газа внутри пузырька и давлением расплава снаружи пузырька; σ — поверхностное натяжение жидкого полимера.

Следует отметить, что рост пузырька, как описано в левой части выражения, требует, чтобы разность давлений для газа внутри пузырька и расплава была больше $2\sigma/R$. Правая часть выражения называется выражением Релея. Аналогичные выражения для жидкостей, подчиняющихся степенному закону, и упруговязких жидкостей представлены в специальной литературе [85].

По мере того как пузырьки растут, вспенивающий газ вокруг пузырька убывает. Это заставляет вспенивающий газ диффундировать сквозь холодную полимерную матрицу к стенкам пузырька. Большие молекулы газа, низкая концентрация газа и уменьшающаяся температура полимера ограничивают диффузию газа, а следовательно, и скорость роста пузырьков [86]. Данное выражение характеризует массопередачу вспенивающего газа, диффундирующего в неподвижной жидкости:

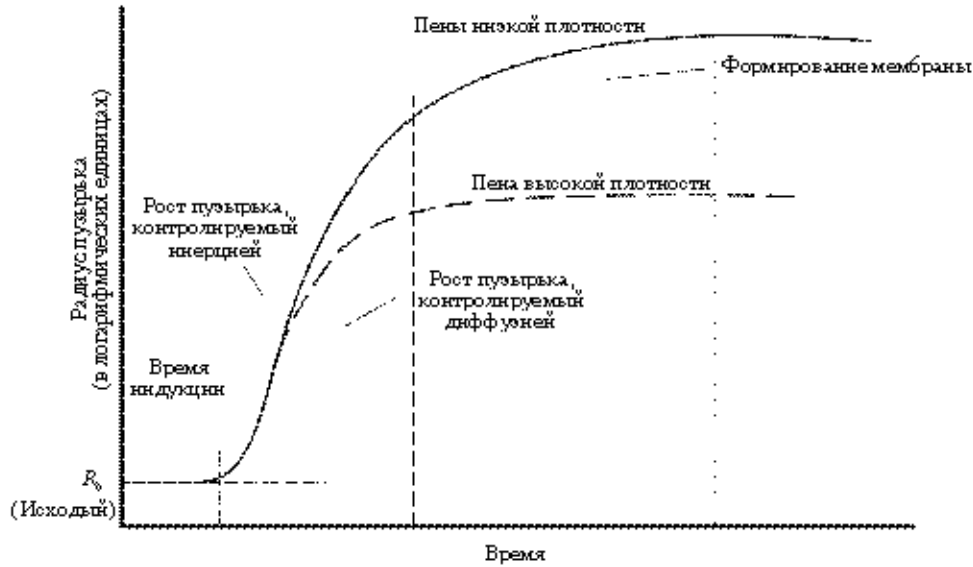


Рис. 15.54. Рост пузырьков пены

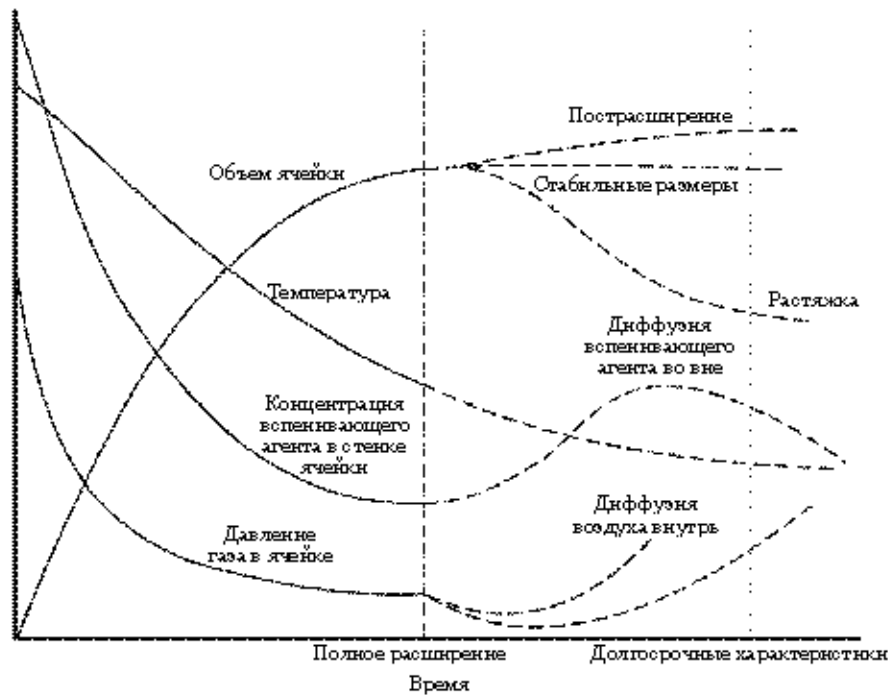


Рис. 15.55. Схема временной зависимости характеристик пузырька (газовый объем ячейки, температура расплава, концентрация вспенивающего агента в ячейке и давления газа в ячейке). Схема также демонстрирует влияние диффузии газа на долгосрочную стабильность пены

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя считать данную статью некорректной, так как она не может быть воспринята как вводящая в заблуждение и не является фактом. В соответствии с законодательством РФ, ответственность за нарушение авторских прав возлагается на автора произведения, а не на издателя.

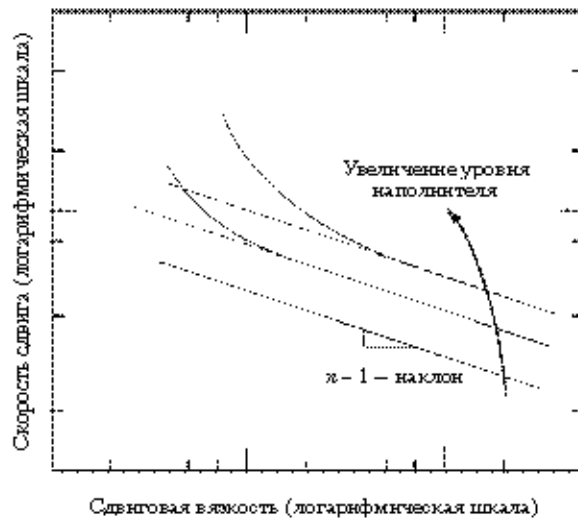


Рис. 15.56. Влияние количества наполнителя на вязкость жесткого ПВХ с учетом сдвига

Существует доказательство, что при высоких содержаниях наполнителя содержание ПВХ становится упруговязким, т. е. к соединению необходимо приложить критическое сдвиговое напряжение до того, как оно начнет течь. Аналогично, когда сдвиговое напряжение падает ниже конкретного критического значения, течение прекращается (рис. 15.57).

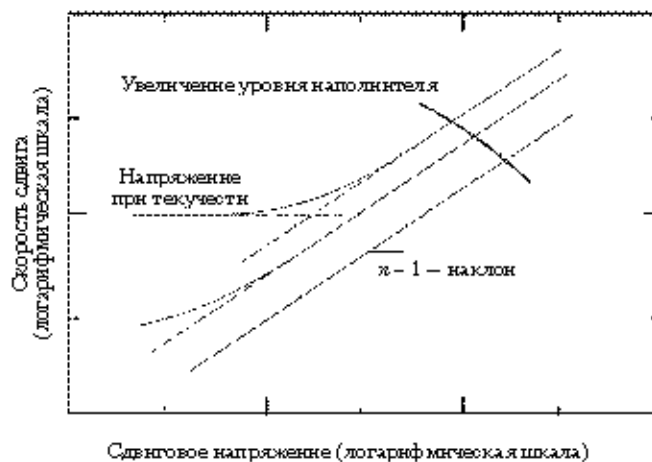


Рис. 15.57. Влияние количества наполнителя на скорость сдвига жесткого ПВХ. Следует отметить, что при высоком содержании наполнителя течение прекращается, если напряжение падает ниже критического значения

15.3.4. Влияние растворенных газов на вязкость

Наполнители и армирующие агенты увеличивают вязкость ПВХ. Растворенные газы вязкость ПВХ понижают. Из результатов других исследований систем газ–полимер известно, что небольшие молекулы по отношению к расплавам полимеров ведут себя как смазки [91]. Например, при разложении 1 %масс. АЗ в полиэтилене низкой плотности при 200 °С его вязкость понижается в 10 раз при 100 с⁻¹. Когда распадается 1 %масс. NaHCO₃ в ПС при 200 °С, его вязкость понижается в 2 раза при 50 с⁻¹. При растворении 10 %масс. R14 в ПЭВП при 140 °С его вязкость снижается в 10 раз при 100 с⁻¹. Когда в ПС растворяется 10 %масс. HCFC154a при 150 °С сдвиговая вязкость полимера снижается почти в 100 раз. [92].

Обычно при фиксированном уровне содержания небольшие молекулы понижают вязкость значительно, чем молекулы больших размеров. Эмпирическое уравнение выглядит следующим образом:

$$\eta_{\text{смеси}} = \eta_{\text{полимера}} \cdot e^{-\beta c},$$

где $\eta_{\text{смеси}}$ — вязкость смеси газ–полимер; $\eta_{\text{полимера}}$ — вязкость чистого полимера; c — концентрация газа; β — коэффициент пропорциональности (β обычно понижается с ростом размера молекулы газа).

Несмотря на то что подробного исследования влияния растворенных газов на вязкость ПВХ не проводилось, некоторые результаты могут быть предсказаны с высокой долей точности. Пониженная вязкость негативно влияет на технологические параметры. Высокая вязкость расплава важна для поддержания давления на расплав по мере того, как он течет к литьевой форме или экструзионной головке. Низкая вязкость расплава вызывает преждевременное вспенивание внутри технологического оборудования. Это приводит к получению неровного экструдата и плохой структуре ячеек. Скорость роста пузырьков сильно зависит от вязкости системы газ–полимер. Высокое давление расплава, низкая температура расплава и высокая вязкость расплава позволяют контролировать рост пузырьков и препятствуют их слипанию. Эти факторы важны для получения тонкодисперсных, однородных ячеек в готовом изделии.

15.3.5. Роль добавок

Существуют тысячи рецептов ПВХ-смесей. Кроме стандартных технологических добавок, таких как пластификаторы и стабилизаторы, к ПВХ добавляют и другие химические агенты. Эти добавки обеспечивают получение специальных свойств материала. Некоторые из таких добавок представлены в табл. 15.5.

При составлении рецептуры необходимо обращать внимание на то, чтобы новые добавки не ингибировали действие других. Например, некоторые антиоксиданты могут взаимодействовать с волокнистыми связывающими агентами. Это нивелирует взаимодействие обеих добавок. Некоторые красители, такие как технический углерод и оксид железа, могут поглощать вспенивающие газы, снижая эффективность порообразователя. Вещества, снижающие вязкость, очень важны при переработке наполненного ПВХ, но при вспенивании ПВХ необходимости в их использовании нет.

Таблица 15.5. Добавки для ПВХ [98]

Добавка	Комментарий
Антистатик	
Красители и пигменты	
Связующие вещества	Используется в основном для наполненных или армированных компаундов
Замедлители горения	Используется в основном для мягких компаундов
Фунгициды	Используется в основном для мягких компаундов
Термостабилизаторы	
Эластификаторы	
Смазки для форм	
Присадки, устраняющие запах	Используется в основном для мягких компаундов
Пластификаторы	Используется в основном для мягких компаундов
Технологические добавки	
Присадки, снижающие дымность	
УФ-стабилизаторы	Используется в основном для мягких компаундов

15.4. Переработка ПВХ-содержащих полимеров

15.4.1. Хлорированный ПВХ

Жесткий ПВХ характеризуется температурой стеклования примерно 85 °С. Из-за такой низкой T_g его применение во многих областях ограничено, например для водопроводно-канализационных трубопроводов для горячей воды. Для достижения более высокой T_g ПВХ подвергается хлорированию. Температура стеклования хлорированного ПВХ (ХПВХ), содержащего около 65 % масс. хлора, равна 118 °С. По одному из методов хлорирования частицы ПВХ диспергируются в воде при 50 °С. Добавляется хлор и полученный раствор облучается УФ для образования радикалов хлора, которые реагируют с водородом в основной цепи ПВХ. Образующийся HCl растворяется в воде и нейтрализуется водной основой. Затем частицы ПВХ высушиваются.

Добавленный хлор повышает плотность ПВХ с 1360 кг/м³ до 1540 кг/м³. Прочность на разрыв и модуль упругости увеличиваются на 15%, коэффициент термического расширения уменьшается на 30%, прочность при ударе уменьшается примерно до 30%. Что более важно для трубопроводов, предел рабочей температуры под давлением увеличивается примерно с 50 °С для ПВХ до 90 °С для ХПВХ. Изделия из ХПВХ можно соединять с помощью растворителя, что представляет собой важное преимущество с точки зрения конструкции трубопровода [94–96].

Удорожание стоимости хлорированного ПВХ, более высокая плотность и усложненность переработки ХПВХ ограничивают его применение. ХПВХ можно перерабатывать экструзией и литьем под давлением. Вероятность успешного раздувного

формования очень невелика, кроме того, емкости из ХПВХ почти нигде не используются. Для изделий из ХПВХ, полученных в результате термоформования, также немного направлений возможного применения.

Вводимый хлор делает полимерные цепи более жесткими, тем самым значительно увеличивая вязкость расплава. В результате расплав необходимо перерабатывать при более высоких температурах, примерно на 50 °С выше, чем при переработке жесткого ПВХ. Давления экструзии и литья под давлением также должны быть увеличены примерно на 20%, чтобы преодолеть сопротивление потока расплава ХПВХ. Введенный хлор увеличивает термическую чувствительность полимера, тем самым, повышая его склонность к деградации. Дополнительный хлор также увеличивает химическую агрессивность по отношению к оборудованию в таких местах, как витки шнека, стенки цилиндра, каналы экструзионной головки, сопла термопластавтоматов, при изготовлении которых необходимо использовать специальные сплавы, чтобы снизить коррозионную активность материала.

Смешение ХПВХ с ПВХ может привести к расслоению, что проявляется в обезцвечивании, появлении полос на поверхности и механической нестабильности изделий [97].

15.4.2. ПВХ–АБС

Известно, что ПВХ хорошо совместим с другими полимерами [98]. Относительно низкомолекулярный АБС-пластик часто добавляют к ПВХ в качестве технологической добавки или эластификатора (концентрация до 10 phr). При более высоких концентрациях и более высоких молекулярных массах АБС-пластик увеличивает температуру тепловой деформации ПВХ*. Помимо совместимости, физические свойства ПВХ–АБС смесей понижаются ниже линейного закона смешения. Например, хотя независимо друг от друга ПВХ и АБС-пластик являются жесткими материалами, смеси под ударным воздействием проявляют хрупкость.

Наиболее широко сочетание ПВХ–АБС применяют в виде ламинированных экструдированных и отлитых листов. Ламинирование достигается за счет контактирования экструдата одного из пластиков с нагретым листом другого. Поверхность раздела ламината обычно характеризуется прекрасным адгезионным связыванием.

* В той мере, в которой здесь рассматривается совместимость полимеров, оказалось, что тройной сополимер акрилонитрил-бутадиен-стирол предпочтительнее для получения физической смеси сополимеров акрилонитрил-бутадиен и бутадиен-стирол. Было установлено, что степень совместимости бутадиен-акрилонитрила в ПВХ составляет 20–40 %масс., а область совместимости бутадиен-стирола в ПВХ очень ограничена или отсутствует вообще [99]. Считается, что совместимость терполимера вероятно еще более ограничена (по сравнению с бутадиен-акрилонитрилом) с возможным диапазоном 20–30 %масс., в зависимости от уровня кристалличности ПВХ. *Sycovin™* – торговая марка смеси ПВХ–АБС [100]. Интересно отметить, что в то время как сополимер бутадиен-стирол может быть несовместимым с ПВХ, существуют свидетельства, что сополимер α-метилстирол-акрилонитрил с ПВХ вполне совместим [101].

15.4.3. ПВХ–ПММА

Жесткий ПВХ и экструзионный полиметилметакрилат (ПММА) могут быть смешаны в расплаве с получением совместимого сплава^{***}. Сплав обычно экструдирован в виде пленки или листа. ПВХ и ПММА обладают отличными характеристиками устойчивости к воздействию атмосферных явлений. ПВХ обеспечивает улучшенную прочность при ударе и жесткость; ПММА — повышенную температуру стеклования и температуру тепловой деформации. Тонкий лист часто термоформируют и получают высококачественный упаковочный материал. При соответствующем составе смеси лист получается прозрачным. Из толстых листов термоформованием получают изделия для наружного применения, устойчивые к воздействию атмосферных явлений.

ПВХ и ПММА также ламинируются в пленку и листы для последующей обработки и применения. В связи с тем что экструзия ПММА сложнее, чем ПВХ, нагретый или теплый лист ПВХ наносится на экструдат ПММА. ПВХ–ПММА ламинаты обладают высоким глянцем, химической устойчивостью и стойкостью цвета от ПММА, а прочностью при ударе и огнеупорностью — от ПВХ. Как и в случае ПВХ–АБС, поверхность раздела ламината обычно характеризуется отличным адгезионным связыванием.

15.5. Переработка пластифицированного ПВХ^{***}

Как уже не раз отмечалось, чистый ПВХ не перерабатывается. В 1920-х гг. исследователи установили, что некоторые химические агенты размягчают или сольватируют ПВХ. Активно атакуют ПВХ кетоны. С другой стороны, например, фталаты могут сделать ПВХ мягким и эластичным. Более того, эти пластификаторы понижают температуру стеклования ПВХ до точки, где область мягкости и эластичности расширяется до температур, значительно ниже комнатной температуры (рис. 15.58).

Подобные полимерные смеси часто называют дисперсными системами. Типичные виниловые дисперсии содержат частицы суспензии, диаметр которых варьируется от 75 до 250 мкм.

Пластификаторы могут функционировать по одному из двух явно выраженных направлений, давая близкие результаты переработки^{****}. Например, если пластификатор сначала ведет себя как смазка или связующее вещество для макромолекул ПВХ и, в конце концов, растворяется в нем и сохраняется в составе и в конечном

* Торговая марка соединения ПВХ–ПММА — *Kydex*[™] [102].

** Стереоспецифичность ПММА определяет совместимость с ПВХ. Изотактический ПММА несовместим с ПВХ. С другой стороны, синдиотактический ПММА совместим с высокомолекулярным ПВХ при соотношении по массе мономера 1 : 1 [103].

*** Работа [104] является устаревшей, но по-прежнему полезной для обзора составов и направлений использования пластизолов и органозолов.

**** Правила ИЮПАК определяют пластификаторы как высококипящие органические жидкости, термически и химически стабильные и неизменно присутствующие в составе структуры полимера [105].

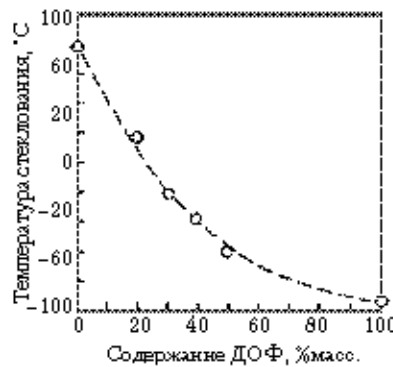


Рис. 15.58. Влияние уровня содержания ДОФ (ди-2-этилгексилфталат или диоктилфталат) на температуру стеклования ПВХ

продукте, пластифицированный ПВХ может сначала представлять собой жидкость, способную течь, но в итоге превращается в каучукоподобное твердое вещество. Термин *пластизоль* часто упоминается в случае тех ПВХ-смесей, которые не содержат в своем составе летучих жидкостей [106].

С другой стороны, если в пластизоль добавляется растворитель или если пластификатор летучий или диффундирует из ПВХ со временем, пластифицированный ПВХ сначала может представлять собой жидкость, но затем превратится в пластичное твердое соединение. Термин *органозоль* часто используется при описании жидких соединений ПВХ, содержащих низкомолекулярные органические вещества, добавляемые для обеспечения уникальных свойств, например, улучшенного смачивания и пониженной тактичности.

Тем не менее независимо от того, остаются ли добавки полностью в полимерном материале или удаляются из него, они функционируют как пластификаторы.

15.5.1. Переработка в жидком состоянии

Если ПВХ растворить в слабо сольватирующем растворителе, содержащем пластифицирующие добавки, то в результате получается жидкость, которая сначала способна течь, а в итоге становится каучукообразной. Существует два основных направления применения пластифицированных жидкостей — нанесение покрытия окунанием и ротационное формование.

15.5.1.1. Нанесение покрытий

В 1800-х гг. водонепроницаемые ткани получали, покрывая материал натуральным каучуком, который превращали в жидкость сольватированием в растворителе (например, ацетоне или толуоле). В итоге, после того как растворитель улетучивался и каучук окислялся, он становился крупным. Это могло приводить к возникновению трещин на поверхности и проникновению воды сквозь ткань. Одним из первых применений пластифицированного жидкого ПВХ стало замещение жидкого натураль-

ного каучука в покрытии тканей. Ткани, покрытые ПВХ, имели более продолжительный срок службы.

Принцип нанесения покрытия с помощью валков представлен на рис. 15.59.

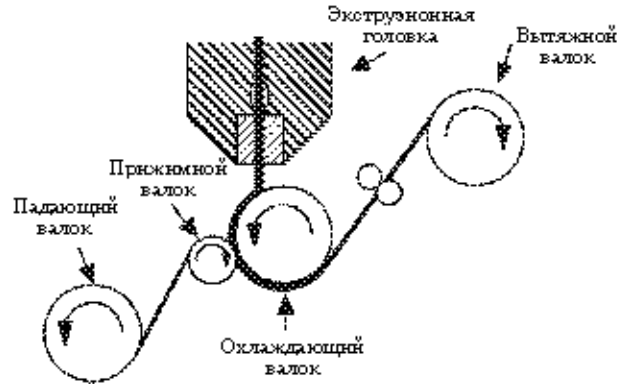


Рис. 15.59. Нанесение покрытия с помощью валков

Жидкий ПВХ наносится на поверхность ткани до попадания в зазор между валками. Валки вдавливают жидкий ПВХ внутрь переплетения ткани. Валки подогреваются, чтобы «подплавить» ПВХ и позволить пластификатору полностью раствориться в ПВХ. Ткань или тканый материал обычно нагревают до 120–150 °С, способствуя смачиванию и улучшенному плавлению. Обычно покрытие составляет 50 г/м² или более или примерно 50 мкм по толщине. Скорость пропускания через валки составляет порядка 50 см/с [107].

Данная технология используется в производстве обоев, линолеума, спортивной обуви, водонепроницаемых тканей и т. п.

Нанесение покрытия окунанием используется при производстве отдельных изделий из эластичного ПВХ. Покрытие может быть временным или постоянным. Примерами временного покрытия являются защитные покрытия деталей машин или металлических конструкций. Защитное покрытие держателей барабана в стиральных машинах — пример постоянного покрытия*. В определенных областях применения, связанных с эксплуатацией изделий вне помещений, растворитель испаряется и специально подготовленный ПВХ проявляет свои каучукоподобные свойства без дополнительного нагрева. Хозяйственные перчатки получают погружением керамических форм в виде кистей рук в пластифицированный ПВХ, далее покрытые формы перемещают в печь для образования геля и плавления. Для производства рабочих перчаток, например изолирующие перчатки для работ с электричеством, на керамические формы до погружения надеваются тканые хлопчатобумажные перчатки. Формы с нанесенным покрытием затем перемещают в печь с принудительной конвекцией воздуха для гелеобразования и плавления при 175–200 °С.

*Металлические поверхности также покрывают с использованием псевдооживленного слоя порошка, пластифицированного ПВХ. Такие поверхности обычно нагревают до 150 °С, обеспечивая плавление порошка и образование геля на поверхности.

15.5.1.2. Формование полых изделий заливкой и медленным вращением формы

Формование полых изделий из пластифицированного ПВХ заливкой и медленным вращением формы предшествует процессу центробежного формования. Этот метод практиковался до Второй мировой войны. Процесс формования полых изделий заливкой с вращением формы состоит из заливки пластифицированной жидкости ПВХ в полую нагретую металлическую форму. Форма вращается для обеспечения полного контакта жидкости с внутренней поверхностью формы. Тепло формы превращает ПВХ в гель на ее поверхности. После некоторого заданного промежутка времени форма открывается, и ПВХ, который не превратился в гель, удаляется из полости формы. Температура формы поднимается до 175–200 °С, для расплавления ПВХ в полости формы [108]. Метод в наше время используется для покрытия внутренних поверхностей металлических контейнеров, таких как баки, трубопроводы, трубопроводные фитинги.

15.5.1.3. Центробежное формование*

Центробежное формование — способ получения полых пластиковых изделий. Установка для производства мячей из натурального каучукового латекса была запатентована в 1935 г. [111]. Первый патент, описывающий центробежное формование жидкого или пластифицированного ПВХ, был опубликован в Италии в 1948 г. [112]**.

Процесс центробежного формования состоит из четырех стадий (рис. 15.60). Вакуумированная умеренно вязкая жидкость или твердый порошок с распределением размеров частиц от –35 меш (< 500 мкм) до 200 меш (> 75 мкм) загружаются в металлическую форму. Форма закрывается и вращается относительно ее вертикальной и горизонтальной осей. Центробежная установка с формой размещается в конвекционной печи, где форма и ее содержимое нагреваются до температуры, при которой образуется гелеобразный слой на стенках внутри формы. Во время вращения и нагрева вся загруженная жидкость распределяется по внутренней стенке формы. Дополнительное время выдерживания в печи позволяет материалу расплавиться и приобрести конечную форму продукта.

Форма извлекается из печи и охлаждается до комнатной температуры, из открытой формы извлекается готовое изделие. Затем процесс повторяется. Для производства больших партий изделий используются машины с несколькими станциями формования (рис. 15.61).

Собранная центробежная форма вращается очень медленно, примерно 4–12 об/мин. Материал размещается на дне полости формы, пока полимер не станет достаточно горячим для того, чтобы приклеиться к стенкам формирующей полости. Правильная регулировка скорости вращения по горизонтальной и вертикальной осям позволяет расплаву равномерно заполнить формирующую полость.

*Центробежное формование подробно рассмотрено в работе [109].

** Марлон [115] сообщил о том, что компания *Stet Rubber* запатентовала первый процесс центробежного формования ПВХ с использованием пластизола в 1958 г. [114].

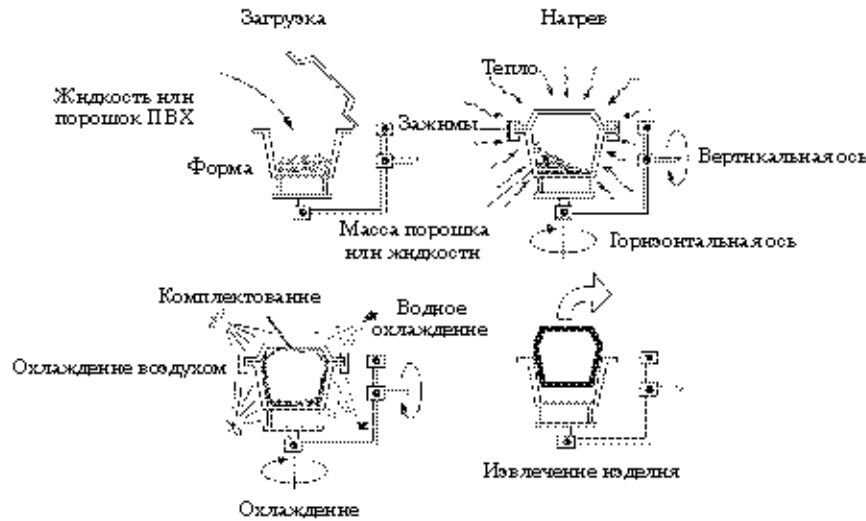


Рис. 15.60. Центробежное формование

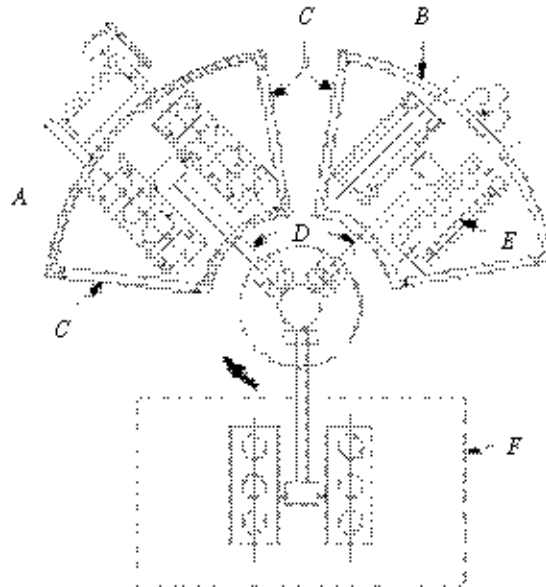


Рис. 15.61. Машины центробежного формования с тремя станциями: А – печь с принудительной конвекцией; В – камера охлаждения воздухом или водой; С – выход; D – шпиндельный узел; E – форма; F – место загрузки/выгрузки

Процесс центробежного формования требует, чтобы форма находилась при высоких температурах в течение продолжительных промежутков времени. Жесткий ПВХ не выдерживает обычных времен центробежного формования и температур, необходимых для расплавления порошка. Однако жидкий ПВХ не требует выдер-

живания при повышенных температурах. Обычная температура воздуха в печи лежит в диапазоне 230–285 °С. Время в печи для достижения расплавленного состояния составляет 5–30 мин. Конечная температура формы — 175–200 °С. Как отмечено ниже, сухой эластичный ПВХ также может перерабатываться центробежным формованием при температурах ниже температуры термической деструкции.

Центробежным формованием изготавливают респираторы, маски для подводного плавания, игрушки, мячи и головы кукол. Производство изделий центробежным формованием из жидкого сырья с технической точки зрения реализовывать сложнее, чем из порошка. Основная сложность — обеспечить однородное и равномерное жидкое покрытие на стенках полости до полного тлеобразования и плавления.

Жидкий материал в процессе формования проходит через четыре характерные фазы (рис. 15.62).

Жидкость представляет собой некую массу на дне формы. По мере того, как увеличивается вязкость пластифицированного ПВХ, часть жидкости поднимается частично вверх по стенке формы (просыпание материала). После этого она стекает каплями со стенок. Часто таким образом в материал попадает воздух. Хотя во многих изделиях присутствие небольших пузырьков допускается, большие воздушные включения приводят к плохому внешнему виду и снижению долговечности изделий. Заполнение является идеальной формой, которую может принять жидкий материал. Толщина слоя в неподвижном состоянии определяется из выражения [115]

$$t = \frac{3\mu\omega}{\sqrt{g\rho R}}$$

где t — толщина жидкого слоя; R — радиус или эквивалентный радиус полости формы; μ — вязкость жидкости; ω — скорость вращения; ρ — плотность жидкости; g — постоянная силы тяжести.

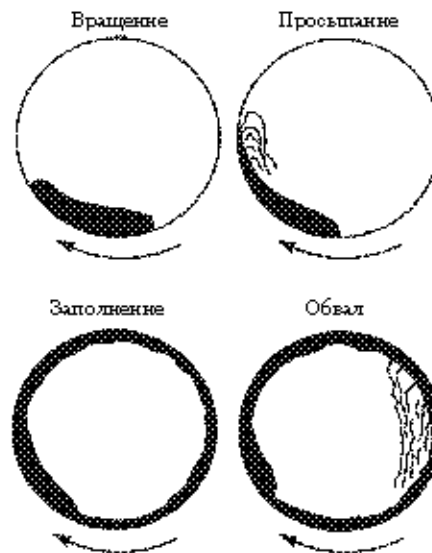


Рис. 15.62. Характерные состояния жидкого ПВХ в процессе центробежного формования

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

-дальше любых центров форм, без пяти минут в любой момент времени может быть использован в целях безопасности и здоровья человека

Из данного уравнения видно, что толщина жидкого слоя пропорциональна квадратному корню радиуса формы, вязкости жидкого ПВХ и скорости вращения.

Если вязкость жидкого ПВХ не увеличивается со значительной скоростью, часть жидкости будет капать и стекать в виде струек вниз на свободную поверхность. На рис. 15.62 этот процесс назван обвалом.

Когда весь материал распределен, жидкость, покрывающая внутреннюю поверхность формующей полости, будет вращаться вместе с формой. Зависимости вязкостей идеальной жидкости и типичной жидкости, подвергаемой центробежному формованию, представлены на рис. 15.63.

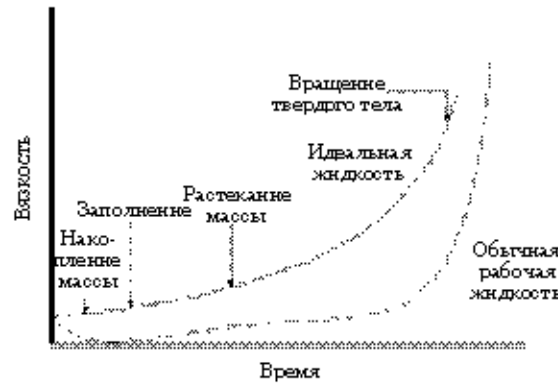


Рис. 15.63. Сравнение вязкости идеальной жидкости во время центробежного формования с центробежным формованием винила пластизола

Видно, что для получения качественных изделий центробежным формованием для жидкого ПВХ необходимо использовать модификаторы вязкости.

Очень важно, чтобы жидкий материал был полностью распределен до начала гелеобразования. Если жидкость начнет превращаться в гель раньше, чем распределится по стенке полости, центробежное движение формы превратит эту массу в цилиндр или шар, который начнет вытягивать жидкость со стенок формующей полости. Это приведет к уменьшению толщины стенок изделия и ухудшению его механических свойств.

Другой часто возникающей проблемой является эффект потока. По мере того как форма вращается, под прямым углом к поверхности полости формы может образоваться волнистость [116, 117]. Такие неровности, известные как гидроциста, при повышении вязкости ПВХ могут собраться в утолщения. Если гидроциста образуется в областях небольшого размера, утолщения могут полностью перекрыть часть формованного изделия. Гидроцисты образуются, когда

$$t = \sqrt{\frac{\rho \omega}{g}}$$

Обозначения величин в уравнении такие же, как и в предыдущем уравнении. Важно, чтобы процесс непрерывно проходил через эту область без гелеобразования пластифицированного ПВХ.

Использование центробежного формования наиболее полезно для получения изделий с тонкими стенками.

15.5.2. Переработка мягких материалов

Мягкие, гибкие и пластилиноподобные соединения ПВХ образуют класс материалов между чистыми жидкими пластизолями и органозолями и сухими порошками. Такие соединения обычно содержат значительные количества высокомолекулярных сополимеров и пластификаторов, а также мелкодисперсных наполнителей, таких как карбонат кальция или диатомит.

Литье под низким давлением таких материалов разработали в 1950-х гг. для покрытий автомобильных приборных панелей. Алюминиевые или стальные заготовки нагревали, а полимерный материал заливали в специальную форму, которую помещали в пресс низкого давления. Температура формы обычно составляет 175–200 °С. Давление должно быть достаточным для того, чтобы распределить материал по формирующей поверхности формы и в емкости для переливающегося соединения по краям формы. Обычно давление не превышает 0,35 МПа и часто массы верхней полуформы бывает достаточно для полного распределения материала. Температура формы выбирается в зависимости от способности ПВХ распределяться в форме до начала гелеобразования. В общем случае смесь включает ди-2-этилгексилфталат или диоктилфталат в качестве пластификаторов и тонкодисперсных наполнителей, и карбонат кальция или диатомит в качестве загустителей.

В 1960-х гг., когда стали доступны мягкие смеси ПВХ, термоформование постепенно стало вытеснять литье под низким давлением, но в последнее время этот способ формования переживает второе рождение* (рис. 15.64).

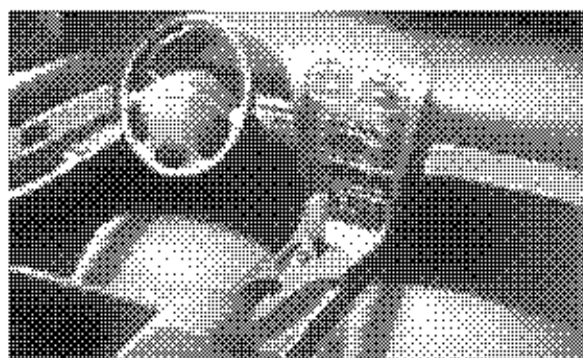


Рис. 15.64. Панель, отлитая под низким давлением (с разрешения Visteon)

* Производители автомобилей используют сухие и пастообразные пластифицированные соединения ПВХ для изготовления деталей специального назначения.

15.5.3. Переработка полужестких материалов*

Как известно, ПВХ трудно перерабатывать без добавления модификаторов. Обычно небольшие количества модификаторов приводят к получению жестких смесей ПВХ. Большое количество добавок делают смесь жидкой или пастообразной при комнатной температуре. Для многих областей применения эластичность более важна, чем жесткость. Соединения с твердостью по Шору, равной 60–80 и выше, получают при правильном выборе типа модификаторов и их концентрации. Такие полужесткие соединения могут быть переработаны экструзией, литьем под давлением, раздувным формованием и термоформованием при технологических параметрах, близких к переработке жесткого ПВХ.

15.5.3.1. Экструзия

Экструдированные трубки небольшого диаметра из полужесткого ПВХ используют в медицинских целях, а также в качестве трубопроводов и шлангов. Состав смесей подбирается специально для экструзии с высоким сдвигом, чтобы избежать характерной в таких случаях нестабильности потока. Полужесткие соединения экструдуются при значительно более низких температурах и давлениях по сравнению с жесткими. Типичные значения температуры расплава и давления составляют 175 °С и 3,5 МПа. В результате материал не испытывает привычной термической деградации, обусловленной пребыванием при повышенных температурах. Давления в экструзионной головке также невысоки.

Очень популярна листовая экструзия таких материалов. Однако, так как лист гибкий уже при комнатной температуре, следует соблюдать значительную осторожность, чтобы предотвратить его значительное провисание при нагреве. Жидкие и пастообразные смеси ПВХ используют для производства деталей интерьера транспортных средств, блистерной и термоусадочной пленки. Экструдированные листы используются в производстве прозрачной упаковки.

15.5.3.2. Раздувное формование

Полужесткий ПВХ — один из основных полимеров, используемых для получения гибких бутылок формованием раздувом [118]. Несмотря на то что полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) занимает на этом рынке серьезную долю, полужесткий ПВХ предпочитают для производства прозрачной тары**. Полужесткий ПВХ хорошо перерабатывается как в непрерывном, так и в периодическом экструзионном процессе. Однако состав соединения должен быть подобран таким образом, чтобы снизить вероятность возникновения нестабильностей потока, обычно связанных с высоким сдвигом в экструзионной головке.

* Полужесткий ПВХ часто называют эластичным ПВХ. Однако предпочтительнее все-таки называть его полужестким, так как продукты, получаемые из соединений ПВХ с пластификаторами и органоэластиками, также являются пластичными по сравнению с жестким ПВХ.

** Интересно отметить, что когда ПЭНП впервые стал использоваться для получения бутылок в 1960-х гг., его свойства модифицировались таким образом, чтобы они были аналогичны полужесткому ПВХ.

15.5.3.3. Литье под давлением

Для литья под давлением чаще всего составляют специальные полужесткие смеси ПВХ. Как было отмечено, ПВХ разрабатывали таким образом, чтобы позволить горячеканальной литниковой системе долгое время работать без значительного загрязнения. Полужесткие смеси были первыми использованы в процессах литья под давлением в горячеканальных формах. Литье под давлением предпочтительнее раздувного формования или термоформования, если в отливаемом изделии стенки разной толщины.

Как и при литье под давлением жестких смесей, очень важным моментом является отвод воздуха. Захваченный воздух будет быстро нагреваться, приводя к деградациии полимерного материала. Хотя при литье таких смесей струйное течение возникает гораздо реже, чем при литье жесткого ПВХ, этому следует уделять особое внимание.

Очень важен правильный подбор и состав полужесткой смеси. Несовершенные составы могут вызвать проблемы при извлечении изделия из формы и дефекты поверхности.

15.6. Способы соединения деталей*

Существует большое разнообразие способов соединения деталей, многие из которых могут применяться для сборки изделий из ПВХ. Ультразвуковая сварка и сварка растворителем являются двумя основными способами. Среди других способов соединения известны сварка нагретым инструментом, механическое крепление и электромагнитная сварка.

15.6.1. Ультразвуковая сварка

Типичное оборудование представлено на рис. 15.65.

Две детали из ПВХ помещают между волноводом (инструмент сварки) и опорой. Частота колебаний настраивается на резонансную частоту полимера. Вибрация молекул очень быстро генерирует значительную внутреннюю энергию и тепло. Приемник фокусирует источник энергии таким образом, что деталь нагревается локально до температуры, значительно превышающей температуру стеклования полимера. В то же время умеренное давление (до 0,1 МПа) прикладывается для того, чтобы соединить две расплавленные поверхности вместе. Источник энергии выключается, но давление не снимается до тех пор, пока поверхность соединения не остынет. Данный метод соединения часто используется для точечной сварки двух деталей из жесткого ПВХ.

15.6.2. Сварка растворителем

Существует два основных типа растворения [126]. Высокое растворение характеризуется быстрой диффузией растворителя в матрицу полимера до такой степени, что

* Подробный обзор методов соединения деталей из пластмасс представлен в книгах [123, 124].

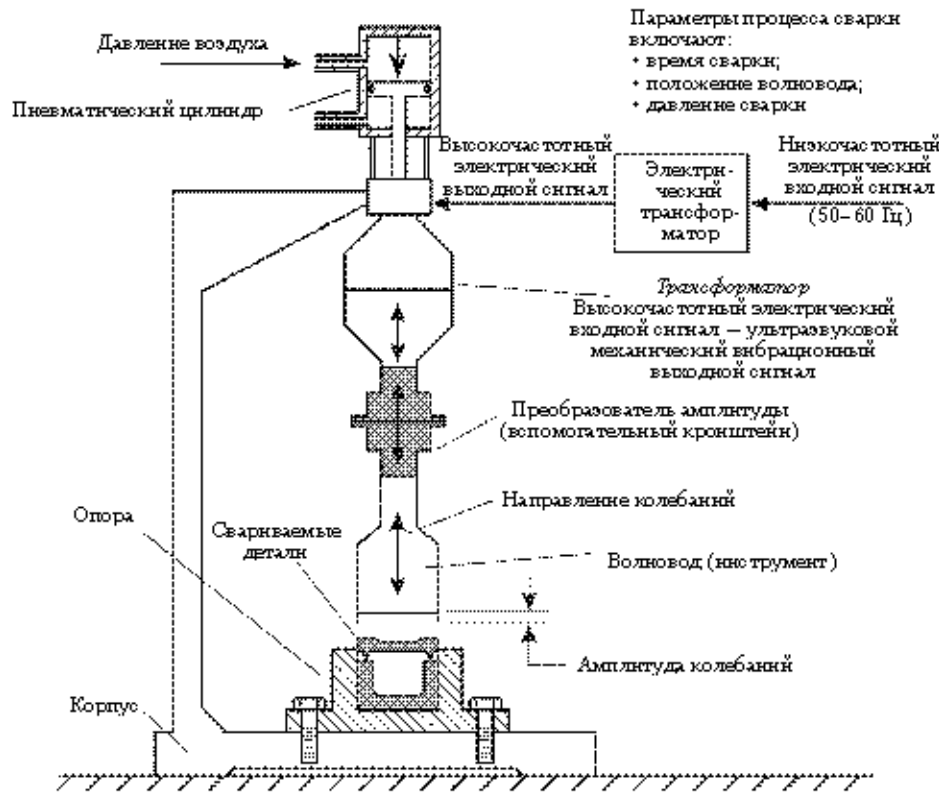


Рис. 15.65. Оборудование для ультразвуковой сварки

матрица скорее разрушается, чем размягчается. Низкое растворение характеризуется медленной диффузией растворителя в матрицу полимера. Это приводит к размягчению или пластификации матрицы полимера. Если присутствует избыток растворителя, полимер полностью растворится в нем. Если количество растворителя ограничено или используется смесь растворителя с полимером, материал, который необходимо скрепить, будет размягчаться до такой степени, что станет способным приклеиваться к другим полимерам насыщенным растворителем.

ПВХ размягчается кетонами. Метилэтилкетон обладает относительно низкой способностью растворять ПВХ, поэтому именно его выбирают для соединения фитингов в водопроводах. Некоторые смеси ПВХ можно сваривать с помощью растворителя с другими полимерами, такими как АВС-пластик и ПММА [127].

15.6.3. Сварка нагретым инструментом

При условии, что ПВХ может быть размягчен без деградации, для соединения больших поверхностей, используется нагретый инструмент. Инструмент (стальная плита) размещают на одной из свариваемых деталей, закрепленных в специальных за-

жимак. Вторая деталь подводится к противоположной стороне инструмента. Плита обычно имеет низковязкое покрытие типа ПТФЭ (Тефлон™) или силикона. Деталь из ПВХ необходимо нагреть до температуры, равной или выше температуры переработки, чтобы обеспечить течение материала. Когда поверхности деталей размягчены, их соединяют и удерживают в таком положении до полного охлаждения [128].

Детали из ПВХ также можно соединять, используя нагретый газ (обычно — воздух). Воздух подводят к соединяемым деталям для расплавления поверхностей. Когда материал размягчен, детали соединяют и удерживают до остывания. Если обесцвечивание или деградация в области сварного шва недопустимы, вместо воздуха можно использовать азот.

В определенных случаях две детали могут быть соединены с помощью закладного нагревательного элемента.

15.6.4. Механическое крепление

Механическое крепление деталей основано на применении крепежных, в том числе резьбовых элементов. При выборе конкретного механического крепления учитывают его эффективность в условиях эксплуатации. Особое внимание следует уделять расслаивающим нагрузкам, так как крепежный элемент позволяет вовлечь в работу больший объем материала деталей.

Из способов механического крепления деталей из ПВХ наибольшее распространение получили заклепочные, болтовые и винтовые соединения.

Литература

1. Brydson, J. A., *Plastics Materials*, 4th ed. (1982), Butterworth Scientific, London, p. 281.
2. Proselhof, R. C. and Throne, J. L., *Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, and Tests for Design* (1993) Hanser Publishers, Munich, pp. 400–404.
3. Раувендааль К. Экструзия полимеров. — СПб.: Профессия, 2006. — 764 с..
4. Rauwendaal, C., *Polymer Extrusion*, 4th ed., Completely Revised (2001) Hanser Publishers, Munich, p. 332.
5. Gramann, P. J., Davis, B. A., and Osswald, T. A., In *Polymer Extrusion*, 4th ed., Completely Revised., Rauwendaal, C. (Ed.) (2001) Hanser Publishers, Munich, p. 719.
6. LeRoy, G., U.S. Patent 3 486 192 (1969).
7. Mallefer, Ch., Switzerland Patent 363 149 (1959).
8. Barr, R., U.S. Patent 3 698 541 (1971).
9. Kim, H. T., U.S. Patent 3 867 079 (1972) Reissue U.S. RE28901 (1976).
10. Kim, H. T., U.S. Patent 3 897 938 (1974).
11. Rauwendaal, C., *Polymer Extrusion*, (1986) Hanser Publishers, Munich, pp. 408–412.
12. Gomez, L., In *Engineering With Rigid PVC: Processability and Applications*. Gomez, L. (Ed.) (1984) Marcel Dekker, New York, pp. 188–189.
13. Predohl, W. and Reitemeyer, P., In *Plastics Extrusion Technology*, Hensen, F. (Ed.) (1988) Hanser Publishers, Munich, pp. 57–60.
14. White, J. L., *Twin Screw Extrusion: Technology and Principles* (1990) Hanser Publishers, Munich.
15. White, J. L., In *Screw Extrusion*, White, J. L. and Potente, H. (Eds.) (2003) Hanser Publishers, Munich, pp. 353–435.
16. Whelan, T. and Dunning, D., *The Dynisco Extrusion Processors Handbook* (1988) Dynisco, Inc., Sharon, MA, p. 57.

17. Levy, S. and Carley, J. P., *Plastics Extrusion Technology Handbook*, 2nd ed. (1989) Industrial Press, New York, p. 73.
18. McKelvey, J. M., *Polymer Processing* (1962) John Wiley and Sons, New York, p. 69.
19. В. Мясоед. Экструзионные головки для пластмасс и резинки. Конструкции и технические расчеты. – СПб.: Профессия, 2007. – 472 с..
20. Gomez, L., In *Engineering With Rigid PVC: Processability and Applications*, Gomez, L. (Ed.) (1984) Marcel Dekker, New York, p. 217.
21. Michaeli, W., *Extrusion Dies: Design and Engineering Computations* (1984) Hanser Publishers, Munich, pp. 211–212.
22. Throne, J. L., *Thermoplastic Foam Extrusion* (2004) Hanser/Gardner, Cincinnati, OH.
23. Throne, J. L., *Thermoplastic Foams* (1996) Sherwood Publishers, Hinckley, OH.
24. Okamoto, K. T., *Microcellular Processing* (2003) Hanser Publishers, Munich.
25. Throne, J. L., *Thermoplastic Foams* (1996) Sherwood Publishers, Hinckley, OH, pp. 183–191.
26. Throne, J. L., *Thermoplastic Foam Extrusion* (2004) Hanser/Gardner, Cincinnati, p. 62.
27. Kenrich Petrochemicals, Inc., 140 East 22nd St., Bayonne, NJ 07002.
28. Kreith, F. and Bohn, M. S., *Heat Transfer*, 6th ed. (2000) Brooks Cole, New York, Chapter 2.6.
29. Kopsch, H., *Kalandertechnik* (1978) Carl Hanser Verlag, Munich.
30. Kopsch, H., *Kalandertechnik* (1978) Carl Hanser Verlag, Munich, Section 3.3, pp. 48–71.
31. Kopsch, H., *Kalandertechnik* (1978) Carl Hanser Verlag, Munich, Figure 3–30, pp. 74–75.
32. Освальд Т., Тунг Л.-Ш., Гремани, П. Дж. Литье пластмасс под давлением. – СПб.: Профессия, 2005. – 712 с.
33. Rubin, I. I., *Injection Molding: Theory and Practice* (1972) John Wiley & Sons, New York, p. 5.
34. Rees, H., *Understanding Injection Molding Technology* (1994) Hanser Publishers, Munich, p. 18.
35. Dominghaus, H., Chapter 6, «Vinyl Polymers», in *Plastics for Engineers: Materials, Properties, Applications* (1988) Hanser Publishers, Munich.
36. Bacławski, J. A. and Murrey, J. L., In *Engineering With Rigid PVC: Processability and Applications*, Gomez, L. (Ed.) (1984) Marcel Dekker, New York, p. 350.
37. Pye, R. G. W., *Injection Mould Design* (1968) Iliffe, The Plastics Institute.
38. Rasche, K., In *Mold-Making Handbook for the Plastics Engineer*, Stoockert, K. (Ed.) (1983) Hanser Publishers, Munich, pp. 36–40.
39. An informative website is www.scudc.scu.edu/cmdoc/dg_doc/develop/design/runner.
40. Rubin, I. I., *Injection Molding: Theory and Practice* (1972) John Wiley & Sons, New York, p. 125.
41. McCrum, N. G., Buckley, C. P. and Bucknall, C. B., *Principles of Polymer Engineering* (1988) Oxford University Press, Oxford, pp. 299–301.
42. Barry, C. M. F. and Orroth, S. A., in *Modern Plastics and Modern Plastics Handbook*, Harper, C. A., (Ed.) (2000) McGraw-Hill Book Co., New York, pp. 5–111 and 5–113.
43. LeGrand, D. G., «Annealing», In *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J. I. (Ed.) (1990) John Wiley & Sons, New York.
44. Росато, Росато. Раздувное формование. – СПб.: Профессия, 2007. – 600 с.
45. Lee, N. C. (Ed.), *Plastic Blow Molding Handbook*, (1990) Van Nostrand Reinhold, New York.
46. Progelhof, R. C. and Throne, J. L., *Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, and Tests for Design* (1993) Hanser Publishers, Munich, pp. 454–462.
47. Parr, J. P. and Raddatz, E. F. H., In *Plastic Blow Molding Handbook*, Lee, N. C. (Ed.) (1990) Van Nostrand Reinhold, New York.
48. Bird, R. B., Armstrong, R. C. and Hassager, O., *Dynamics of Polymeric Liquids. Volume 1: Fluid Mechanics* (1977) John Wiley & Sons, New York, pp. 186–188.
49. Throne, J. L., Beal, C. I. and Balasko, M. M., U.S. Patent 5 284 434 (1994).
50. Throne, J. L., Beal, C. I. and Balasko, M. M., U.S. Patent 5 356 282 (1994).
51. Rosato, D. V., In *Blow Molding Handbook: Technology, Performance, Markets, Economics – The Complete Blow Molding Operation*, Rosato, D. V. and Rosato, D. V. (Eds.) (1989) Hanser Publishers, Munich, pp. 224–225.
52. Peters, D., In *Plastic Blow Molding Handbook*, Lee, N. C. (Ed.) (1990) Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 24–25.

53. Gomez, I. L., In *Engineering With Rigid PVC: Processability and Applications*, Gomez, E. L. (Ed.) (1984) Marcel Dekker, New York, pp. 124–125.
54. Belcher, S. L., in *Plastic Blow Molding Handbook*, Lee, N. C. (Ed.) (1990) Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 61–82.
55. Belcher, S. L., In *Plastic Blow Molding Handbook*, Lee, N. C. (Ed.) (1990) Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 83–114.
56. Throne, J. L., *Understanding Thermoforming* (1999) Hanser/Gardner Publications, Cincinnati.
57. Gruenwald, G., *Thermoforming: A Plastics Processing Guide*, 2nd ed., (1998) Technomic Publishing Co., Lancaster, PA.
58. Florian, J., *Practical Thermoforming: Principles and Applications – 2nd ed., Revised and Expanded* (1996) Marcel Dekker, New York.
59. Rosen, S. R., *Thermoforming: Improving Process Performance* (2002) Society of Manufacturing Engineers, Dearborn, MI.
60. Throne, J. L., *Technology of Thermoforming* (1996) Hanser Publishers, Munich, p. 12.
61. Modest, M. E., *Radiative Heat Transfer* (1993) McGraw-Hill, New York.
62. Throne, J. L., *Thermoforming Quarterly*, 18 (3) (1999), pp. 7–12.
63. Hottel, H. C. and Sarofim, A. E., *Radiative Transfer* (1967) McGraw-Hill, New York, pp. 14–19.
64. Portec, Ltd, Winterthur Switzerland, manufacturer Metapor™ and Espor M. The former is available as plate. The latter is a castable porous aluminum.
65. Throne, J. L., *Technology of Thermoforming* (1996) Hanser Publishers, Munich, pp. 226–242.
66. Williams, J. G., *Stress Analysis of Polymers* (1973) John Wiley & Sons, New York, pp. 211–220.
67. Throne, J. L., *Adv. Polym. Tech.* (1989) 9, pp. 309–320.
68. McConnell, Jr., W. K., *Ten Fundamentals of Thermoforming, 2 Video Series & Companion Volume* (2001) Society of Plastics Engineers.
69. Buckel, A., *Thermoforming Tooling* (2000) McConnell Co., Inc., Fort Worth, TX.
70. Kobayashi, A., *Machining of Plastics* (1967) McGraw-Hill, New York.
71. Susnjara, K. J., *Three-Dimensional Trimming & Machining; The Five Axis CNC Router* (1999) Thermwood Corporation, Dale, IN.
72. Nizer, V., *The Design of Plastic Cutting Tools* (2004) Onsrud Cutter, Libertyville IL. См. также www.onsrud.com и www.plasticrouting.com.
73. DuBois, J. H., *Plastics History U.S.A.* (1972) Cahners Publishing, Boston, MA, p. 21.
74. Peck, S., U.S. Patent 11 758 (1854).
75. Katz, H. S. and Milewski, J., *Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics* (1978) Van Nostrand Reinhold, New York.
76. Baelawski, J. A. and Murrey, J. L., In *Engineering With Rigid PVC: Processability and Applications*, Gomez, I. L. (Ed.) (1984) Marcel Dekker, New York, p. 343.
77. Throne, J. L., in *Handbook of Composites*, 2nd ed, Peters, S. T. (Ed.) (1998) Chapman & Hall, London, p. 527.
78. Rauwendaal, C., *Polymer Extrusion*, 4 ed., Completely Revised (2001) Hanser Publishers, Munich, p. 738.
79. Throne, J. L., in *Handbook of Composites*, 2nd ed., Peters, S. T. (Ed.) (1998) Chapman & Hall, London, p. 528.
80. Wendle, B.C., *Structural Foam: A Purchasing and Design Guide* (1985) Marcel Dekker, New York.
81. Semerdjiev, S., *Introduction to Structural Foam* (1982) Society of Plastics Engineers, Inc., Brookfield, CT.
82. Throne, J. L., *Thermoplastic Foams* (1996) Sherwood Publishers, Hinckley, OH, Tables 4.3 and 4.4.
83. Throne, J. L., *Thermoplastic Foams* (1996) Sherwood Publishers, Hinckley, OH, Table 4.8.
84. Mikic, B. B., Rohsenow, W. M. and Griffith, P., *Int. J. Heat Mass Trans.* (1970) 13, pp. 657–666.
85. Street, J. R., *Trans. Soc. Rheo.* (1968) 12, pp. 103–131.
86. Amon, M. and Denson, C. D., *Polym. Eng. Sci.* (1984) 24, pp. 1026–1034.
87. Skellendland, A. H. P., *Non-Newtonian Flow and Heat Transfer* (1967) John Wiley & Sons, New York, Table 1.1.
88. Tadmor, Z. and Gogos, C. G., *Principles of Polymer Processing* (1979) John Wiley & Sons, New York, pp. 167–169.

выдает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 и др. 5 мл н. руб.) эксклюзивную лицензию на использование (УК РФ Ст.146) или полную свободу на срок до 6 лет)

This document is a copyrighted work of the publisher. It is not to be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, or otherwise, without the prior written permission of the publisher.

89. Larson, R. G., *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions* (1988) Butterworth Publishers, Stoneham MA.

90. Lodge, A. S., Renardy, M. and Nohel, J. A., *Viscoelasticity and Rheology* (1985) Academic Press, New York.

91. Han, C. D., *Rheology in Polymer Processing* (1976) Academic Press, New York.

92. Throne, J. L., *Thermoplastic Foams* (1996) Sherwood Publishers, Hinckley, OH, pp. 105–107.

93. Progelhof, R. C. and Throne, J. L., *Polymer Engineering Principles: Properties, Processes, and Tests for Design* (1998) Hanser Publishers, Munich, pp. 11–12.

94. Mruk, S., in *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J. I. (Ed.) (1990) John Wiley & Sons, New York.

95. Smallwood, P. V., in *Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Kroschwitz, J. I. (Ed.) (1990) John Wiley & Sons, New York.

96. Burgess, R. H. (Ed.), *Manufacturing and Processing of PVC*, (1982) Applied Science Publishers, London.

97. Carmoin, B., Villoutreix, G. and Berlot, R., *Macromol. Sci. Phys.* (1977) 14 (2), p. 307.

98. Throne, J. L., *Plastics Process Engineering* (1979) Marcel Dekker, New York, pp. 758–762.

99. Olabisi, O., Robeson, L. M. and Shaw, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility* (1979) Academic Press, New York, p. 218.

100. Cycovin™ продукт Borg Warner/General Electric Plastics.

101. Murray, J. G. and Suek, E. L., U.S. Patent 4 464 514 (1983).

102. Kydex™ продукт Rohm & Haas.

103. Shuren, J. W., de Boer, A. and Challa, G., *Polymer* (1975) 16, p. 201.

104. Sarvetnick, H. A. (Ed.), *Plastisols and Organisols* (1972) Van Nostrand Reinhold, New York.

105. Frissell, W. J., *Mod. Plastics* (1961) 38 (9), pp. 232–238.

106. Miller, R. A. and Wickson, E. J., in *Plastisols and Organisols*, Sarvetnick, H. A. (Ed.) (1972) Van Nostrand Reinhold, New York.

107. Park, R. A., in *Plastisols and Organisols*, Sarvetnick, H. A. (Ed.) (1972) Van Nostrand Reinhold, New York.

108. Crawford, R. J. and Throne, J. L., *Rotational Molding Technology* (2002) *Plastics Design Library/William Andrew Publishing*, Norwich, p. 278.

109. Beall, G. L., *Rotational Molding: Design, Materials, Tooling, and Processing* (1998) Hanser Publishers, Munich.

110. Crawford, R. J. and Throne, J. L., *Rotational Molding Technology* (2002) *Plastics Design Library/William Andrew Publishing*, Norwich.

111. Kay, W., U.S. Patent 1998 897 (1935).

112. Beall, G. L., *Rotational Molding: Design, Materials, Tooling, and Processing* (1998) Hanser Publishers, Munich, p. 8.

113. Marion, R. L., in *Plastisols and Organisols*, Sarvetnick, H. A. (Ed.) (1972) Van Nostrand Reinhold, New York, p. 188.

114. Molitor, R. P., U.S. Patent 2 629 134 (1953).

115. Throne, J. L. and Gianchandani, J., *Polym. Eng. Sci.* (1980) 20, pp. 899–919.

116. Harkin-Jones, E. M. A., *Rotational Moulding of Reactive Plastics* (1992) *Mechanical and Manufacturing Engineering Dissertation*, The Queen's University of Belfast, Belfast.

117. Balmer, R. L., *Nature* (1970) 227, pp. 600–601.

118. Presswood, K. J., *Soc. Plast. Engrs., ANTEC Tech. Papers*, (1981) pp. 718–721.

119. Charrier, J.-M., *Polymeric Materials and Processing: Plastics, Elastomers and Composites* (1991) Hanser Publishers, Munich, pp. 404–409.

120. James, D. G., in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, Bakker, M. (Ed.) (1986) John Wiley & Sons, New York, pp. 308–311.

121. Michaeli, W., *Extrusion Dies: Design and Engineering Computations* (1984) Hanser Publishers, Munich, pp. 152–159.

122. Winkler, G., in *Plastics Extrusion Technology*, Hensen, F. (Ed.) (1988) Hanser Publishers, pp. 103–104.

123. Комаров Г. В. *Соединение деталей из полимерных материалов*. — СПб: Профессия, 2006.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

Литература

124. Маллой Р. А. Конструирование пластмассовых изделий для литья под давлением. – СПб.: Профессия, 2006.
125. Malloy, R. A., *Plastic Part Design for Injection Molding: An Introduction* (1994) Hanser Publishers, Munich, pp. 405–123.
126. Throne, J. L., *Plastics Process Engineering* (1979) Marcel Dekker, New York, pp. 762–776.
127. Ueberreiter, J. D., in *Diffusion in Polymers*, Crank, D. and Park, D. P. (Eds.) (1968) Academic Press, New York.
128. Beall, G. L. and Throne, J. L., *Hollow Plastic Parts: Design and Manufacturing* (2004) Hanser Publishers, Munich, Chapter 7.
129. Leonard I. Nass (Ed.), *Encyclopedia of PVC*, 2nd ed., Revised and Expanded, Four Volumes, Marcel Dekker, New York, 1983–1987.

Нельзя использовать материалы и изображения без разрешения правообладателя. Все права защищены. © ЦОП «Профессия», 2014.

16. КОНСТРУИРОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ

Рабе Элленти

16.1. Введение

Возможность компаундирования ПВХ-смола с большим количеством добавок привела к созданию различных смесей на их основе: пластифицированных, непластифицированных или жестких, армированных и вспененных [1]. В этой главе мы сфокусируемся на смесях из жесткого ПВХ, изделия из которого широко используются в строительстве, бытовой технике и электроприборах отчасти и потому, что материал имеет отличные огнеупорные свойства. Другими преимуществами изделий из ПВХ являются стабильность размеров, технологичность и хорошее сопротивление воздействию атмосферных явлений. Однако нежелательно использовать изделия из ПВХ в тех случаях, когда в процессе эксплуатации они испытывают избыточный нагрев. Подобно другим полимерам, если изделие из ПВХ подвергается воздействию более высоких температур, чем рекомендованный диапазон, в течение продолжительного времени, может произойти деформация и выход изделия из строя [3]. Однако при правильном конструировании изделий, оптимальных условиях переработки, знании состава смеси и ее характеристик будет получена очень надежная в эксплуатации продукция. В этой главе мы рассмотрим все эти аспекты успешного производства.

16.2. Производство хорошего изделия

В этой книге мы ограничены технологической частью процесса производства. Коммерческий аспект, маркетинг, продажи и т. д. здесь не рассматриваются. Для того чтобы получить из ПВХ хорошее изделие, сначала необходимо сформулировать ряд вопросов в области конструкции, переработки, свойств материала и условий эксплуатации и ответить на них. Именно на этой основе должны быть предприняты конкретные шаги.

Например, большое значение имеет знание о возникновении областей концентрации высоких напряжений в изделии во время его эксплуатации. Такие области можно выделить до производства различными методами, например, анализом с помощью метода конечных элементов (МКЭ). Это позволит конструктору внести изменения в конструкцию изделия для снижения влияния высоких напряжений, а также большее внимание уделить областям линии сгиба в изделии. Кроме того, эта

информация заставит технолога выбрать такой сорт ПВХ, который сможет выдерживать предполагаемые нагрузки.

Также необходимо знать предполагаемые температуру и продолжительность эксплуатации изделия или они должны быть хотя бы оценены. Обычная информация, полученная производителем от поставщика материала, показывает текущие свойства ПВХ — модуль упругости, прочность, ударную вязкость и т. д. Подобно другим полимерам ПВХ является вязкоупругим материалом и его текущий модуль упругости, измеренный в испытаниях на растяжение или изгиб, отличается от долгосрочных значений, наблюдаемых в течение многих лет эксплуатации. Поэтому знание вязкоупругих свойств ПВХ позволят специалисту использовать правильные значения модуля упругости для объяснения поведения при длительной эксплуатации. Пример зависимости модуля упругости ПВХ от времени и температуры приведен на рис. 16.1. Он показывает, что эффективный модуль упругости уменьшается со временем и при повышенной температуре.

Важно понимать природу напряжений, которым будет подвержено изделие. Если предполагается, что оно будет испытывать большие ударные нагрузки, необходимо использовать смеси ПВХ, имеющие высокую ударную прочность, а также предложить такую конструкцию изделия, которая обеспечит значительное сопротивление ударным нагрузкам. Перечислим факторы, воздействующие на ударные свойства изделия из ПВХ: скорость соударения, форма ударной части, толщина изделия, температура, концентрация напряжений, радиус закругления угла и условия окружающей среды. Если в ходе эксплуатации предполагается, что изделие будет испытывать циклические нагрузки, необходимо использовать смесь ПВХ с высоким сопротивлением усталости.

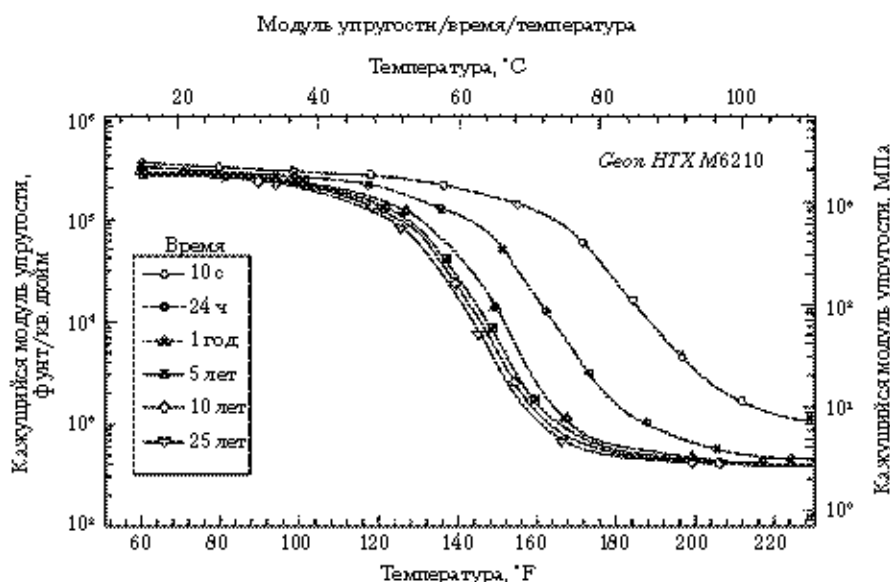


Рис. 16.1. Зависимость модуля упругости от времени и температуры для состава на основе ПВХ с улучшенной теплоустойчивостью при изгибе [28]

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), авторско-патентную и/или условную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен ее свободы на срок до 6 лет)

Индексация копий данных каждой копий не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца информации.

Приступая к работе конструктор должен знать, будет ли изделие наружного или внутреннего применения. Смеси для изделий, работающих в помещении, дешевле, чем материалы для изделий наружного применения, поскольку они не содержат дорогих добавок, например, повышающих стойкость к атмосферным явлениям. Эта разница в цене порой столь существенна, что руководитель при производстве изделий наружного применения может настоять на применении смеси для изделий, работающих в помещениях. Конечно, если такое произойдет, следует ожидать быстрой потери работоспособности изделия.

16.3. Конструирование изделий для литья под давлением

Форма изделия из ПВХ влияет на индуцированные напряжения (или на напряжения, испытываемые изделием) в ходе эксплуатации. Например, острые углы будут формировать вокруг себя область высокой концентрации напряжений (рис. 16.2). Это может привести к возникновению трещин. Поэтому конструктор должен постоянно искать возможность избежать острых углов в изделии. Следующие рекомендации адресованы конструкторам, работающим над разработкой изделий из ПВХ [4].

Необходимо попытаться сохранить равномерность в изделии. Более толстые стенки изделия будут остывать медленнее тонких, таким образом, возможно возникновение различной усадки при охлаждении, формирование различных структуры и свойств. Как следствие, возможны деформация изделия, образование пустот и вмятин на поверхности, а также концентрация остаточных напряжений. Если изделия, отлитые из ПВХ, состоят из деталей различной толщины, конструктор должен предусмотреть плавные переходы между толстыми и тонкими участками, чтобы минимизировать влияние концентрации напряжений. Если секции большей толщины требуются для придания жесткости изделию, конструктор должен рассмотреть возможность размещения дополнительных ребер жесткости. При этом следует проявлять осторожность, поскольку ребра жесткости могут привести к образованию усадочных раковин.

Острых углов в конструкции, если такая возможность существует, следует избегать. В некоторых случаях даже небольшой радиус (0,25 мм) может быть доста-

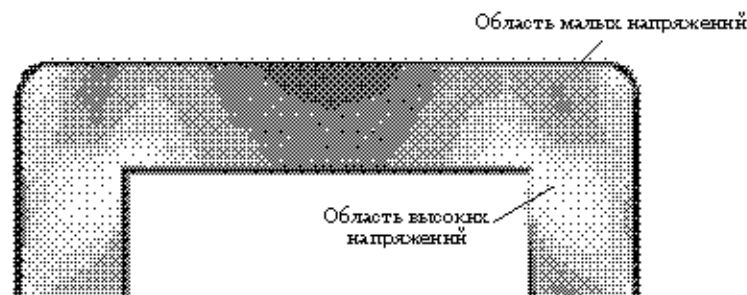


Рис. 16.2. Острые углы рамки приведут к концентрации высоких напряжений на этих участках

точным для минимизации внутренних напряжений [5]. В других случаях для преодоления влияния концентрации напряжений в острых углах может потребоваться больший радиус (рис. 16.3).

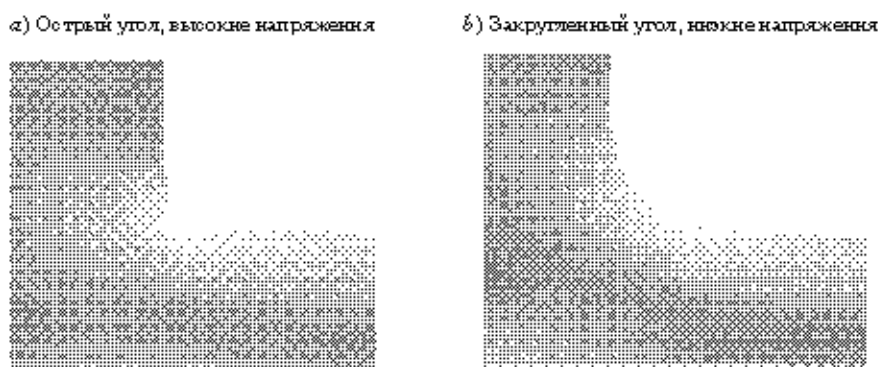


Рис. 16.3. Снижение внутренних напряжений с помощью закругления острых углов

Если деталь разрабатывается для соединения с другой деталью в изделие с помощью механического резьбового соединения (винтом), необходимо предусмотреть бобышку вокруг отверстия. По возможности, рекомендуется избегать наличия швов на бобышке, а если шов все-таки возникает, следует выбирать винты, которые вызывают низкие напряжения. Бобышки должны располагаться в областях с низкой концентрацией внутренних напряжений. Чтобы их выявить, перед началом производства, необходимо произвести расчеты (например, с помощью МКЭ, рис. 16.4).

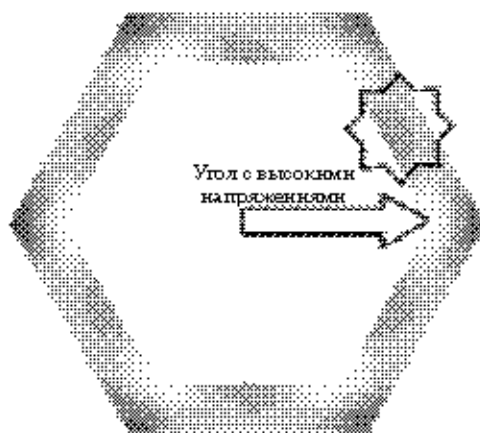


Рис. 16.4. Сборочные отверстия рекомендовано размещать в областях с низким напряжением (отмеченные многоугольником); исключено их размещение в областях с высокими напряжениями (отмеченные стрелкой)

выдает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), авторско-патентную (ГК РФ Ст.146) лицензию свободно и/или угловую ответственность (ГК РФ Ст.146) лицензия свободно и в срок до 6 лет)

Дипломатическая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. © Перепечатка книги и любых

16.4. Влияние технологических параметров переработки

Условия переработки оказывают сильное влияние на свойства изделий из ПВХ, так как от них зависят степень плавления, уровень кристалличности, возникновение остаточных напряжений и т. д. Приведем лишь некоторые примеры.

Как уже отмечалось выше, реально во время переработки ПВХ не расплавляется, скорее отдельные первичные микрочастицы материала сплавляются вместе. Степень плавления может быть оценена с помощью испытания погружением в растворитель (*ASTM D2152*) или в результате механических испытаний. Непроплавленные продукты из ПВХ, что вызвано низкой температурой переработки, или плохо диспергированные частицы ПВХ, что вызвано низким уровнем загрузки и недостаточным временем переработки, имеют плохие механические свойства [3]. Поэтому все технологические параметры переработки должны быть оптимизированы для обеспечения хорошей степени плавления частиц ПВХ. Высокая степень плавления обеспечит улучшение свойств готового изделия из ПВХ. На рис. 16.5 схематически показано влияние степени плавления на ударные свойства ПВХ.

Еще одним свойством ПВХ, на которое влияют условия переработки, является его кристалличность. Хотя промышленный ПВХ имеет низкую кристалличность (приблизительно 10% и менее), он все равно играет значительную роль в свойствах готового изделия. Предполагается, что переработка ПВХ приводит к ограниченному плавлению исходных кристаллитов, а затем при охлаждении будут образовываться вторичные кристаллиты [6]. Также предполагается, что кристаллиты ПВХ ведут себя как псевдопоперечные связи в аморфной структуре [7], что могло бы объяснить важность кристалличности для механических свойств ПВХ. Высококристаллический ПВХ имел бы более высокий модуль упругости при высокой температуре и более высокое сопротивление ползучести, но более низкую ударную прочность по сравнению с низкокристаллическим ПВХ [6].



Рис. 16.5. Влияние степени плавления на ударные свойства ПВХ: хорошо расплавленные смеси демонстрируют лучшие ударные свойства по сравнению с непроплавленными

Далее рассмотрим дефекты готовых изделий, связанные с условиями переработки. Поверхностный дефект, который иногда называется помутнением, проявляется в виде серебряных прожилок или полос на поверхности отлитого изделия (рис. 16.6). Такой дефект может быть вызван перегревом, формированием воздушных пузырьков и их последующим удлинением или разрушением расплава в процессе литья. В процессе переработки следует полностью исключить перегрев ПВХ, так как это может привести и к другому дефекту литья — деградации материала. Деградация ПВХ существенно ухудшает механические свойства готового изделия. Для предотвращения перегрева технолог может попробовать снизить температуру плавления. Кроме того, можно попытаться сократить время нахождения в состоянии расплава, снизить величину обратного давления при впрыске или скорость вращения шнека. Другой способ избежать перегрева ПВХ — уменьшение теплоты сдвига путем снижения скорости впрыска. Еще одной причиной возникновения поверхностных дефектов является растрескивание расплава в результате превышения напряжением сдвига прочности расплава материала. Поверхностных дефектов, вызванных растрескиванием расплава, можно избежать за счет уменьшения сдвиговых напряжений в материале — снизить давление литья, скорость впрыска, вязкость расплава или толщину изделия. Альтернативным решением является изменение рецептуры смеси ПВХ: часто в состав включают несовместимые материалы, слишком большое количество смазки и большое количество наполнителя.

Коробление — еще один дефект, которому подвержены литые изделия (рис. 16.7). Как правило, коробление — это результат неравномерной усадки различных деталей и участков изделия. Неравномерная усадка может быть результатом возникновения остаточных напряжений в изделии, которые, в свою очередь, являются результатом неравномерного охлаждения отливки. Поэтому равномерное охлаждение является одним из важнейших факторов при производстве изделий из ПВХ литьем под давлением.

Другие дефекты литья приведены в табл. 16.1 [8].

Дополнительная обработка отлитых деталей, например сборка, также влияет на свойства готовых изделий. Сварка является одним из методов соединения, обычно используемых для деталей из ПВХ (рис. 16.8). На прочность сварки влияют ее условия, молекулярная масса ПВХ, добавки и основные условия переработки. Область

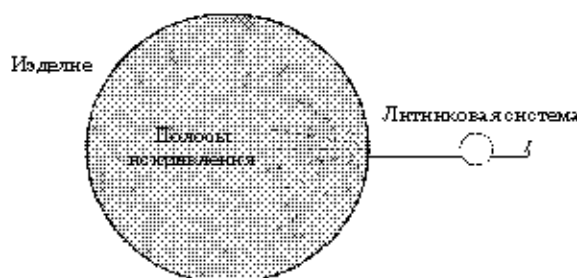


Рис. 16.6. Возникновение поверхностного дефекта

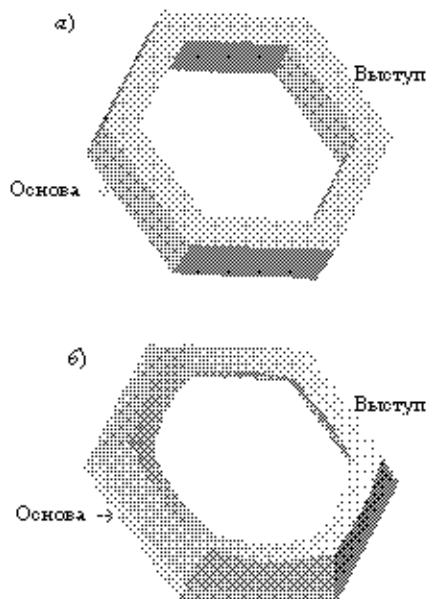


Рис. 16.7. Коробление отлитой детали

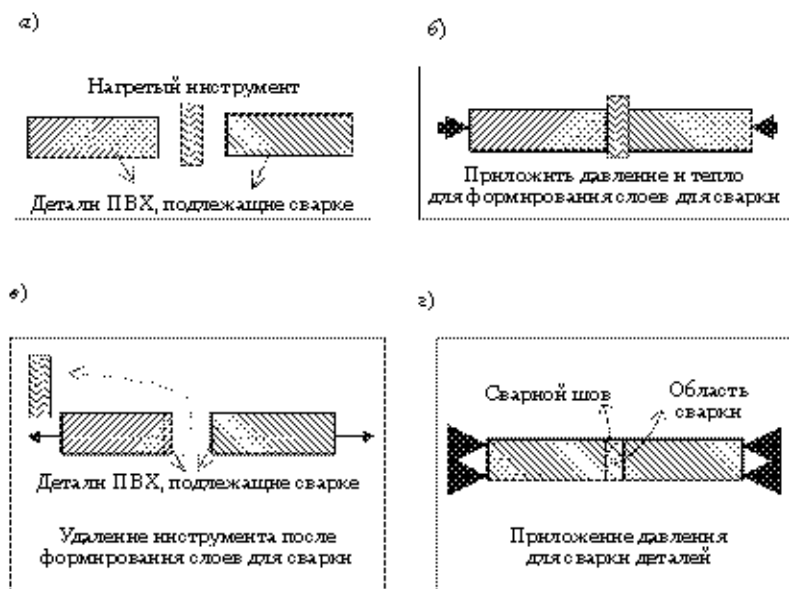


Рис. 16.8. Схема сварки деталей из ПВХ нагретым инструментом

Таблица 16.1. Некоторые дефекты литья под давлением и возможные меры по их предотвращению [8]

	Дефект	Возможные меры
1	Черные точки	1 – Снизить время цикла или температуру плавления 2 – Проверить смесь, литьевую форму и термопластавтомат на загрязнения
2	Облой	1 – Снизить давление и скорость впрыска или температуру 2 – Увеличить усилие смыкания
3	Недолив	1 – Увеличить объем, давление, температуру или скорость впрыска 2 – Изменить схему вентилирования литьевой формы
4	Утяжины	1 – Увеличить давление, сечение выпускных литников или скорости впрыска 2 – Снизить температуру литья или плавления
5	Пустоты	1 – Увеличить температуру литья, давление и сечение выпускных литников; 2 – Снизить температуру плавления и скорость впрыска
6	Подгары	1 – Увеличить сечение впускных литников и изменить систему вентилирования формы 2 – Снизить скорость впрыска и температуру литья/расплава
7	Застывание отливки при извлечении	1 – Уменьшить давление впрыска или температуру литья 2 – Увеличить конусность стенок изделия
8	Коробление	1 – Увеличить время впрыска и выдержки под давлением или время охлаждения изделия в форме 2 – Привести в соответствие давление впрыска и температуру расплава
9	Линии спая	1 – Повысить температуру литья/расплава или скорости/давления впрыска 2 – Изменить расположение мест выпуска

сварки представляет собой потенциальное место разрушения изделия, если условия сварки: температура, время и давление — не оптимизированы. Диапазон температуры сварки ПВХ определяется температурами термической деструкции и оплавления материала. Для ПВХ этот температурный диапазон обычно крайне узок, поэтому сварка требует отдельного рассмотрения. Исследование, объясняющее влияние добавок на прочность сварки ПВХ, показывает, что основной фактор — это тип эластификатора [9]. Это же исследование подчеркивает важность для прочности сварки состава смеси и ориентации модификаторов. Другое исследование прочности сварки (изучали оконные профили [10]) подчеркивало важность продолжительности и температуры процесса сварки. С одной стороны, короткое время сварки и ее низкая температура препятствуют расплавлению ПВХ; с другой стороны, продолжительное время сварки и высокая температура процесса могут разрушить ПВХ или размягчить слишком большой объем материала, таким образом снижая контактное давление и образуя наплыв. Соответственно, необходимо определять и оптимизировать значения технологических параметров процесса сварки [11].

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы и а срок до 6 лет)

есть и можно изменить в соответствии с советами БС СМ 2011162008 по адресу www.katbook.ru. Нарушение авторских прав

Дизайн и печать данной книги не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения издателя авторских прав. © Иллюстрации и текст подготов-

16.5. Свойства материалов отлитых изделий

Временная и температурная выдержка может привести к «восстановлению и релаксации» изделий из ПВХ в процессе их эксплуатации. Восстановление или релаксация могут привести к сжатию или расширению изделия. Процесс восстановления можно объяснить снятием остаточных напряжений, возникших в изделии при литье под давлением [12]. Эти остаточные напряжения можно сделать видимыми с помощью поляризационно-оптического метода исследования деформации и напряжений (рис. 16.9). Для получения составных частей этого явления была разработана математическая модель [13].

Процессы восстановления и релаксации чрезвычайно важны, но часто на них не обращают внимания. Скажем, циклические изменения температуры при эксплуатации изделия вне помещения приводят к его релаксации при повышенных температурах. Если изделие находится в напряжении, при его нагревании возникает сжатие, вызванное тепловым расширением. Сжатие в комбинации с релаксацией уменьшает недостатки изделия. При холодной части цикла сжатое изделие находится в состоянии растяжения, что вызвано его ожидаемым тепловым сокращением. При сочетании определенной геометрии изделия с концентрацией напряжений, в комбинации с усталостью от циклических тепловых напряжений известно, что изделия растрескиваются или просто отказывают [2]. Поэтому такие изделия должны быть разработаны с учетом этих условий отказа.

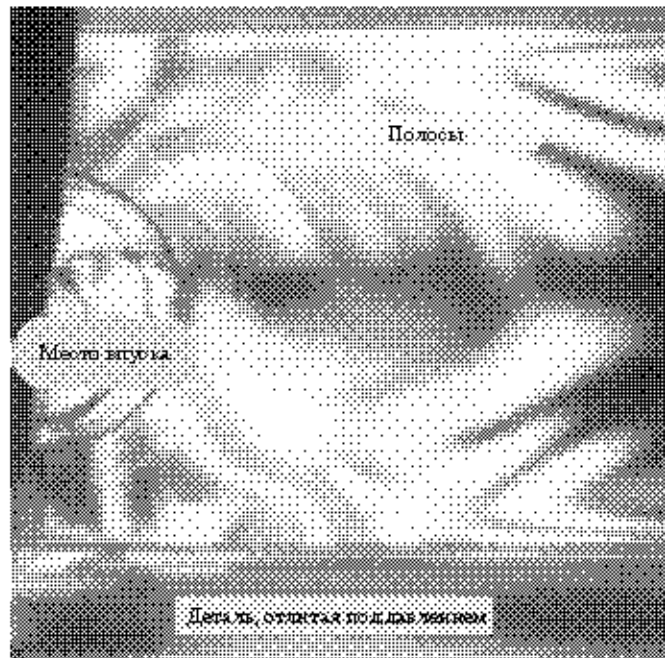


Рис. 16.9. Результат исследования напряжений поляризационно-оптическим методом

Физическое старение ПВХ может быть определено как изменение свойств ПВХ, вызванное длительной (временной фактор) в выдержкой под воздействием температуры (тепловой фактор). Исследование [14] показало, что физическое старение ПВХ при кратковременном воздействии температуры ниже температуры стеклования (T_g) вызвало приведение аморфной области к более упорядоченной структуре. Это исследование также показало, что старение увеличивало прочность при растяжении. Результаты другой работы [15] продемонстрировали увеличение прочности труб из ПВХ при старении. Однако ударная прочность ПВХ в процессе старения снижалась, что можно объяснить сокращением свободного объема ПВХ в течение этого процесса. Это ограничивало молекулярную подвижность и снижало ударные свойства материала изделия [16].

Ползучесть является еще одним свойством материала, на которое влияют время и температура. Она определяется как изменение размеров изделия при увеличенном приложении нагрузки. Данные ползучести, такие как отношение модуль эластичности–время, дают необходимую информацию инженеру-разработчику. Технологи слишком часто используют кратковременные свойства ПВХ, которые доступны из справочных таблиц и обычно не предоставляют достаточных данных по ползучести. Ожидается, что модуль эластичности ПВХ будет меняться в течение эксплуатации изделия благодаря процессам релаксации. Фактические кривые сдвига (рис. 16.10) можно измерять в течение длительного времени, что является продолжительным и дорогостоящим процессом. В качестве альтернативы для предсказания реакции ползучести в ходе кратковременных термомеханических испытаний используются термомеханические методы [17]. Следует проявлять осторожность при их интерпретации, поскольку это просто предсказания и они могут вызвать переоценку или недооценку [18]. Скорость ползучести зависит от времени, температуры и уровня напряжений. Некоторые исследователи [19] изучали зависимость ползучести композитов из ПВХ и древесного волокна от этих факторов. Исследование показало, что для увеличения ползучести данных материалов было достаточно небольшого увеличения температуры выше атмосферной. Также это исследование предлагает математическую модель, которая может быть использована для предсказания поведения ползучести композитов из ПВХ и древесного волокна.

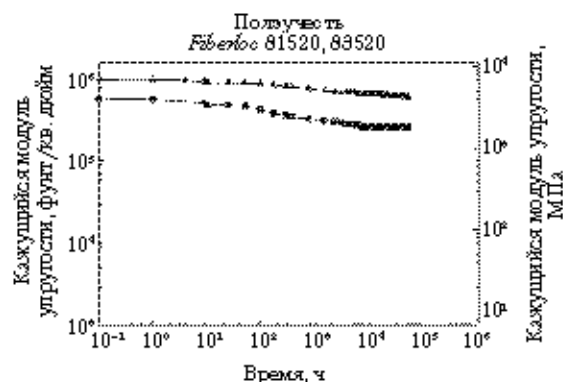


Рис. 16.10. Свойства ползучести смеси ПВХ/стеклопластик [28]

выдает за собой гражданско-правовую (ПФ РФ Ст.1252,1253 п.5 и п.6), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

-любом виде воспроизведем: если требуется анализировать материалы в интернете или опубликовать материалы в открытом доступе

В спецификациях на свои материалы производители ПВХ редко приводят свойства разрушения при ползучести. Аналогично общепринятому испытанию на ползучесть, испытание на разрушение при ползучести требует значительного времени и материальных затрат. Поэтому для предсказания свойств разрушения ПВХ при ползучести были предложены различные альтернативы, одной из которых является сравнение механизма разрушения при ползучести с механизмом разрушения при усталости [20]. Это достигалось разделением развития трещин, вызванного процессом разрушения при усталости, на две составляющие. Такими компонентами были усталость и ползучесть. Данное исследование показало, что составляющая ползучести усиливалась при высоких температурах или низких величинах нагрузки. Такой метод позволил предсказать разрушение ПВХ при ползучести при комнатной температуре, обнаруженное в исследовании и рассмотрении данных по разрушению при усталости, которые могут быть выполнены быстрее, чем общепринятые испытания на разрушение при ползучести.

Усталость можно определить как ухудшение механических свойств изделия при циклическом приложении нагрузок [21]. В соответствии с этим усталостную прочность можно было бы определить как число циклов, в течение которых изделие из ПВХ сохраняется неизменным. Опасность усталости от нагрузок заключается в том, что она может привести к разрушению при циклических нагрузках более низкой интенсивности, чем разрешенные напряжения в ПВХ. Эти монотонные напряжения обычно приводят в спецификациях материала и используются большинством технологов-разработчиков. Разрушение ПВХ при усталости может быть результатом двух общих случаев [21]:

- 1) зарождение трещины и ее развитие;
- 2) тепловыделение.

Перечислим ряд условий, влияющих на данные факторы: условия нагружения, конструкция изделия, дефекты и условия эксплуатации [22]. Соответственно, очень необходимо точно смоделировать условия эксплуатации изделия в лабораторной обстановке. Некоторые эксперименты показали, что развитие трещин, вызванных усталостью, в ПВХ происходит ступенчато [23]. Кроме того, исследователи [23] обнаружили, что на скорость развития трещины влияли температура испытаний, интенсивность деформирования и молекулярная масса ПВХ. Примечательно, что все эти факторы влияли на подвижность макромолекул ПВХ. Понимание механизмов развития трещин в ПВХ, вызванных усталостью материала, поможет технологам понять и предсказать долгосрочное поведение изделий и, таким образом, позволит разработать и внедрить более надежный продукт.

Ударную прочность ПВХ можно определить как способность выдерживать без разрушения мгновенное воздействие силы (ударной нагрузки). Для оценки ударной прочности ПВХ используют стандартные методы: испытание по Изоду (*ASTM D256*), испытание по Шарпи и т. д. В зависимости от напряженного состояния, вызываемого в образце этими испытаниями, ударные испытания могут быть разделены на три группы:

- под действием осевой нагрузки;
- под нагрузкой, действующей в двух направлениях;
- нагрузка прикладывается в трех направлениях.

Каждое ударное испытание будет определять ударную прочность ПВХ при различных напряженных состояниях путем измерения различных свойств (т. е. сопротивление деформации или развития трещин). Таким образом, вероятно, что эти испытания классифицируют одни и те же смеси ПВХ по-разному

Типичная схема испытания с использованием падающей стрелы приведена на рис. 16.11. Когда груз прикладывает нагрузку к центру зафиксированного образца, тот деформируется (рис. 16.12). Автоматизация испытания падающей стрелой позволяет для дальнейшего анализа представить данные в виде зависимости сила–смещение. На рис. 16.13 приведены типичные кривые сила–смещение для разных образцов ПВХ. Было выявлено три режима разлома ПВХ: хрупкий, смешанный и эластичный [24]. Бакнэлл упоминал, что ударная прочность также состоит из трех разных компонентов:

- упругой деформации в течение первичного воздействия;
- локального пластического течения перед разломом;
- деформации материала вокруг вершины развивающейся трещины [25].

Соответственно предлагается, что хрупкое разрушение ПВХ состоит только из линейной деформации в течение процесса первичного воздействия. Также предлагается, что режим смешанного разрушения ПВХ состоит из начальной упругой деформации и локального пластического течения. Наконец, эластичное поведение ПВХ характеризовалось постепенным увеличением силы со смещением, усиленной упругой деформацией и постепенным падением силы со смещением перед разрушением [24]. Другими словами, режим эластичного разрыва демонстрирует все три компонента, предложенные Бакнэллом [25].

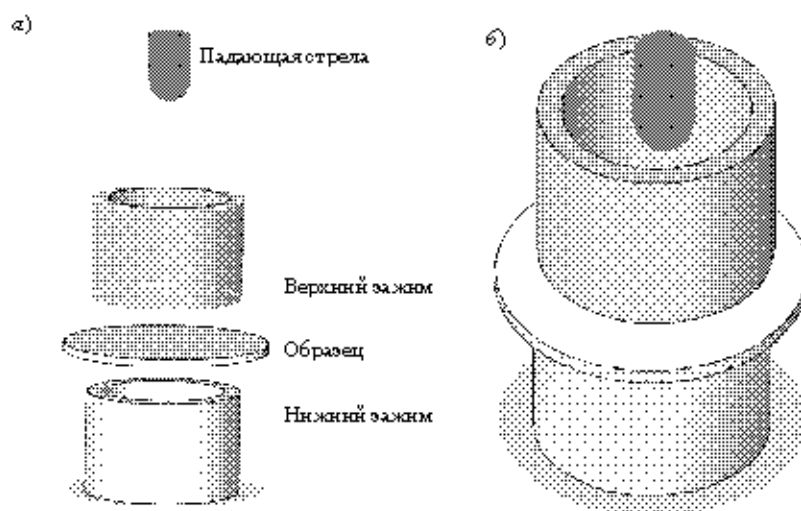


Рис. 16.11. Схема прибора для определения ударной прочности при падении стрелы (а); перспективный вид (б)

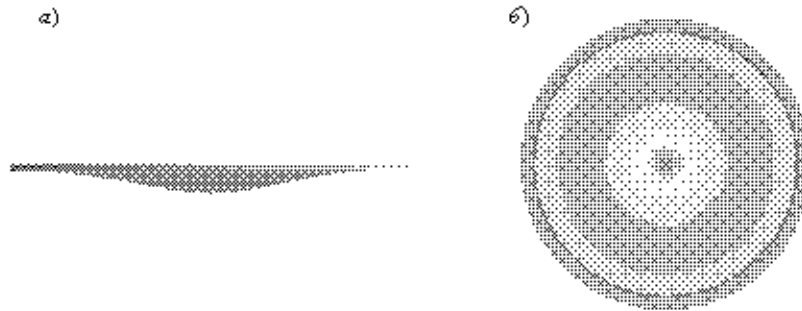


Рис. 16.12. а – вид сбоку деформированного образца во время испытания; б – вид сверху распределения напряжений при ударе, визуализированных с помощью АКЭ

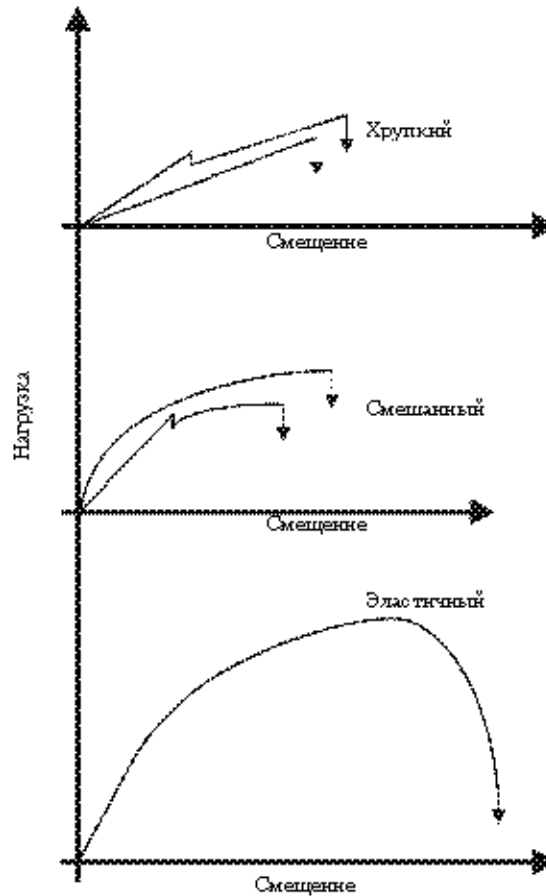


Рис. 16.13. Кривые, полученные в результате испытания различных образцов ПВХ

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 мл н. руб.) административную (или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишние свободы на срок до 6 лет)

судебн и можно помещено для размещения в сое тале ВРС № 2011620088 по адресу www.e-knizhka.ru. **Название** авторских прав

Полное название книги: «Технология проектирования изделий из полимерных материалов»

Бакнелл также объяснил, что при воздействии ударных нагрузок в ПВХ конкурируют два механизма, которыми являются вязкоупругая деформация и развитие хрупкой трещины. Напряженное состояние (одно-, двух- и трехосное) определяет доминирующий механизм. Например, вязкоупругая деформация является доминирующим механизмом для образца ПВХ, имеющего тупой надрез, в то время как развитие хрупкой трещины является доминирующим механизмом, если образец ПВХ имеет острый надрез. В результате сопротивление развитию трещины образца ПВХ с острым надрезом составляет лишь 20% этой величины для образца с закругленным надрезом [25]. Эти данные приводят нас к рассмотрению ПВХ как полимера, чувствительного к надрезам. Иначе говоря, ударная прочность ПВХ снижается в присутствии концентратора высоких напряжений. Поэтому эластификаторы добавляются для снижения чувствительности ПВХ к надрезам. Обычным эластификатором, добавляемым к ПВХ для улучшения его ударной прочности, является МБС. Повышение ударной вязкости ПВХ достигается введением нескольких механизмов, способных поглощать энергию, индуцированную ударом. Эти механизмы повышения ударной вязкости могут быть вызваны деформацией частиц каучука, образованием различных микротрещин или развитием текучести при сдвиге [25].

Конструктор должен всегда иметь в виду, что если изделие произведено из жесткого ПВХ, это не означает, что оно автоматически приобретает хорошую ударную прочность. На ударную прочность конечного изделия влияют его конструкция, геометрия, условия переработки, условия эксплуатации, скорость воздействия и другие факторы.

16.6. Влияния условий эксплуатации

Тепловые нагрузки будут развиваться в изделии из ПВХ, если под действием изменения температуры возникает деформация, и при этом существует противодействие свободному расширению или сокращению (рис. 16.14). Поэтому конструктор должен принимать во внимание такие тепловые нагрузки и напряжения. Например, если мы имеем балку из ПВХ с одним защемленным концом, подверженную изменению температуры в 50 °С от исходной температуры, индуцированные нагрузки могут быть рассчитаны с помощью следующего уравнения [26]:

$$\varepsilon = \alpha \times \Delta T, \quad (16.1)$$

где α — коэффициент теплового расширения; ΔT — изменение температуры.

В рассмотренном примере вынужденная тепловая нагрузка равняется 0,4%, и соответствующее тепловое напряжение равняется 10 МПа, что составляет около 25% прочности на разрыв ПВХ. Используемые значения α и модуля упругости при растяжении E измерялись при комнатной температуре. Чтобы эти величины были более реалистичными и точными, следует брать их значения, измеренные при интересующей температуре, которая не обязательно будет равна комнатной.

Некоторые изделия из ПВХ подвергаются повторяющимся нагрузкам (усталость) в период их эксплуатации, например, некоторые виды защелок. Защелки являются элементом соединения, которое состоит из крючка и отверстия [27]. Во время соединения крючок изгибается для соединения с отверстием, которое удерживает

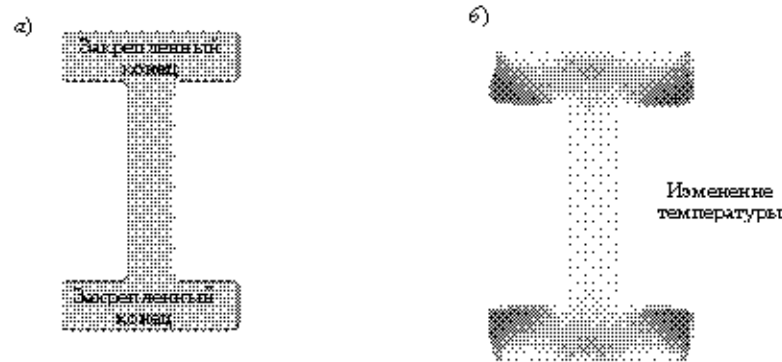


Рис. 16.14. Схема влияния изменения температуры на индуцированные напряжения в двутавровой балке: а – балка без напряжений; б – балка с индуцированными тепловыми напряжениями

живает соединенные детали вместе. Некоторые защелки разрабатываются для однократного соединения, в то время как другие разрабатываются для многократного. В условиях последней конструкции защелки подвергаются повторяющимся нагрузкам или усталости при многократном изгибе. Обычно нагрузка разрушения при усталости меньше, чем статическая нагрузка разрушения. Поэтому конструктору следует использовать только 40% пластической деформации как предельно допустимую нагрузку на защелку из ПВХ [28]. Другими словами, если ПВХ имеет пластическую деформацию в 3,2%, предельная индуцированная нагрузка в защелке во время соединения или разъединения не должна превышать 1,28%.

16.7. Заключение

В главе были рассмотрены некоторые факторы, влияющие на конструкцию и эксплуатационные свойства изделий из ПВХ. Кроме того, были обсуждены различные аспекты конструкции, переработки, использования материалов и эксплуатации изделий. Данные факторы определяют ряд указаний, которым должен следовать инженер-разработчик при создании продуктов из ПВХ. Иногда конструктор может упустить из внимания один из этих факторов, что может привести к серьезным последствиям, вплоть до отказа изделия. Несколько случаев разрушения (отказа) изделий из ПВХ описаны в специальной литературе. В одном из них [29] чрезмерное расширение поворотной петли из ПВХ сверх деформационных возможностей привело к разрушению изделия (рис. 16.15). Дальнейшие отказы были исключены путем изменения конструкции петли, что снизило максимальную нагрузку ниже предельного значения для ПВХ. В другом случае [30] использование неверных условий переработки и дешевых смесей (как вторичных, так и первичных материалов) приводило к преждевременному отказу изделий. Данная ситуация была исправлена благодаря оптимизации условий переработки и пересмотру состава смеси. В третьем случае [31] причиной разрушения профиля из ПВХ явился процесс сборки изделия — профиль треснул по отверстию, пробитому для облегчения сборки. Было



Рис. 16.15. Микрофотографии разрушения петли из ПВХ

предложено перейти к предварительному сверлению отверстий, поскольку этот процесс вызывает меньшие напряжения в профиле и исключает растрескивание.

Эти примеры показывают, что конструктор обязан принимать во внимание множество факторов еще до начала разработки нового изделия.

Литература

- Richardson, T.L., *Industrial Plastics: Theory and Applications*, 2nd ed. (1989) Delmar Publishers.
- Summers, J., Private communications.
- Ezrin, M., *Plastics Failure Guide* (1996), Carl Hanser Publishers, Munich.
- Rees, H., *Understanding Product Design for Injection Molding* (1996) Carl Hanser Publishers, Munich.
- Belofsky, H., *Plastics: Product Design and Process Engineering* (1995) Carl Hanser Publishers, Munich.
- Gilbert, M., *J. Macromol. Sci. - Rev. Macromol. Chem. Phys.* (1994) C34 (1).
- Summers, J., Rabinovitch, E., *J. Vinyl Tech.* (1980) 2, p. 165.
- Tobin, W.J., *Fundamentals of Injection Molding* (1991) WIT Associates.
- Weier, J., *J. Vinyl & Add. Tech.* (1997) 3 (1), p. 21.
- Haworth, B., Law, T., Sykes, R., Stephenson, R., *Plast. & Rubb. Process. & Appl.* (1988) 9 (2).
- Stokes, V. K., *J. Vinyl & Addit. Tech.* (2000) 6 (3), p. 158.
- Elleithy, R., Harrell, R., McFarland, C., Summers, J. W., *J. Vinyl & Addit. Tech.* (1999) 5 (3), p. 116.
- Harrell, E. R., *J. Vinyl & Addit. Tech.* (1998) 4 (3), p. 153.
- Rabinovich, E., Summers, I., *J. Vinyl Tech.* (1992) 14 (3), p. 126.
- Schwencke, H. F., *Plast. & Rubb. Process. & App.* (1988) 9 (2).
- Elleithy, R. H., Abu-Ali, A. F., Harrell, E., Summers, J. W., *ANTEC – Proceedings of the 58th Annual Techn. Conf.* (2000) XLVI, p. 3388.
- Menard, K. P., *Dynamic Mechanical Analysis* (1999) CRC Press.
- Elleithy, R. H., Woods, M. E., *J. Vinyl & Addit. Tech.* (1999) 5 (4), p. 195.
- Sain, M., Balatinecz, J., Law, S., *J. Appl. Polym. Sci.* (2000) 77 (2).
- Hu, Y., Summers, I., Hiltner, A., Baer, E., *J. Vinyl & Addit. Tech.* (2002) 8 (40), p. 251.
- L. Nielsen, *Mechanical Properties of Polymers and Composites*, (1974) Marcel Dekker, p. 349.
- Hertzberg and Manson, *Fatigue of Engineering Plastics* (1980) Academic Press, p. 34.
- Bernal-Lara, T., Hu, Y., Hiltner, A., Baer, E., *ANTEC – Proceedings of the 61st Annual Techn. Conf.*, Nashville, TN (2003) XLIX, p. 3128.
- Elleithy, R. H., *ANTEC - Proceeding of the 56th Annual Techn. Conf.* (1998) XLIV.

25. Bucknall, C. B., *Toughened Plastics* (1977), Appl. Sci. Publish, p. 272.
26. Khurmi, R. S., *Applied Mechanics and Strength of Materials* (1998), S. Chand.
27. Tres, P. A., *Designing Plastic Parts for Assembly* (2003) Carl Hanser Publishers, Munich.
28. Summers, J., *Design Engineering and Selection Guide*, PolyOne Corporation (2001).
29. Elleithy, R. H., ANTEC – *Proceedings of the 60th Annual Techn. Conf.* (2002) XLVIII.
30. Elleithy, R. H., ANTEC – *Proceedings of the 58th Annual Techn. Conf.* (2000) XLVI.
31. Elleithy, R. H., ANTEC – *Proceedings of the 57th Annual Techn. Conf.* (1999) XLV.

17. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПВХ: СТАНДАРТЫ И НОРМЫ, СОСТАВЫ ИСХОДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Марк Т. Берард

17.1. Введение

ПВХ — наиболее разноплановый из всех известных полимерных материалов. Области его применения варьируются от строительных изделий, таких как жесткие трубы, сайдинг (внешняя обшивка стен) и профили, до полужестких напольных и стеновых покрытий и далее до эластичных проводов и кабелей и однослойных кровельных материалов. Уникальные свойства ПВХ и его низкая цена делают его материалом, способным конкурировать с любыми полимерами в очень многих областях.

Причина универсальности ПВХ — хлор. Хлор помогает защитить ПВХ от воздействий окружающей среды, включая действие жидких углеводородов. Благодаря особому пути деградации, под действием УФ и окислителей, после потери HCl происходит частичная сшивка цепей, а не только их распад. Это дает большое преимущество ПВХ перед другими полимерами, такими как полипропилен или полиэтилен, при деградации которых основным процессом является распад цепей, влекущий за собой резкое уменьшение прочности. Наличие диполей хлор–углерод–водород является причиной полярности материала. Полярность приводит к отталкиванию неполярных материалов, что помогает защитить ПВХ от воздействия жидкостей, таких как масла и углеводороды, содержащихся в окружающей среде. Это отталкивание также лежит в основе смазывающих свойств парафинов и полиэтиленовых восков. Полярная природа ПВХ делает его растворимым во многих полярных жидкостях, позволяя пластифицировать материал и производить множество эластичных изделий, включая провода, кабели и однослойные кровельные материалы. Наконец, внутреннее торможение молекулярного вращения и подвижности за счет присутствия атома хлора является причиной высокой жесткости материала, что бывает полезным в различных областях строительства. Уникальная порошкообразная структура ПВХ и его поведение при плавлении также важны и приводят к малой усадке при экструзии, что делает ПВХ чрезвычайно удобным материалом для экструзии профилей.

В табл. 17.1 приведено распределение ПВХ по областям применения в Северной Америке. Можно легко увидеть, что трубы и строительство образуют самую широкую область применения ПВХ, составляющую 75% от общего объема. Внутри этой области самую большую группу (45%) образуют трубы и фитинги. Основная причина этого — в сбалансированном сочетании жесткости и эластичности, а также в устойчивости к хлору, содержащемуся в воде. Не намного отстает строительство, составляя 30% от общего объема использования ПВХ. И вновь основная причина — в сбалансированном сочетании жесткости и эластичности. Превосходная устойчивость к влиянию атмосферных воздействий является дополнительным аспектом в этой области. Детали механизмов устойчивости к атмосферным воздействиям ПВХ рассмотрены в гл. 14.

Применение в сфере строительства подразделяется на несколько подгрупп, самая крупная из которых — сайдинг (15% общего объема использования ПВХ). За ним следуют окна и двери (6%), профили, включающие заборы и настилы (4%), напольные покрытия (3%), а также кровельные материалы и др. (по 1%). В Северной Америке наиболее пристальное внимание сосредоточено на окнах и профилях. Это неудивительно, если посмотреть на перспективные показатели роста в течение следующих пяти лет. Соотношение сайдинга и окон сильно отличается в случае Европы, где окна уже давно делают из ПВХ, а объемы использования винилово-

Таблица 17.1. Использование ПВХ в различных областях в США и Канаде

Область применения	2002 г., тыс. т	% от общего объема	Прогнозируемый рост за 2002–2007 гг., %	Прогноз на 2007 г., тыс. т
Трубы, фитинги	2952	45	3	3341
Строительство	1951	30	5	2460
Сайдинг	989	15	4	1232
Окна и двери	414	6	6	557
Профили	239	4	8	343
Напольные покрытия	208	3	0	207
Кровельные материалы	45	1	2	51
Другие строительные материалы	57	1	2	61
Потребительские товары	557	8	0	557
Упаковочные материалы	381	6	2	425
Электротовары/электроника	364	6	2	411
Транспорт	127	2	2	141
Предметы домашнего обихода	109	2	0	109
Другие области	118	2		148
Всего	6559		3	7592

Другие области включает медицинские принадлежности, покрытия и клеи.

Источник: SRI Консалтинг (США), СЕН (Справочник по химической экономике), отчет о результатах маркетингового исследования «Поливинилхлоридные смолы» (сентябрь, 2008 г.) [1].

го сайдинга до сих пор низкие. С развитием Восточной Европы ситуация отчасти меняется: виниловый сайдинг считается более подходящим с эстетической точки зрения.

Электротовары/электроника (6%) включают кабелепроводы, провода и кабели. Больше половины всех проводов и кабелей используют ПВХ в качестве оболочки или изоляции. Пожаробезопасность является очень важной составляющей того преимущества, которым обладает ПВХ в данной области применения. Подробности о механизмах, добавках и стандартах приведены в гл. 13.

За строительством следует широкий ряд изделий из ПВХ, распределенный по различным промышленным и потребительским областям. Многие из этих приложений используют эластичный ПВХ. Можно заметить, однако, что в этих областях ожидается небольшой рост использования ПВХ, так как он вступает в конкуренцию с другими материалами, среди которых важным новым претендентом является полиэтилен, синтезированный с использованием металлоценовых катализаторов. ПВХ постоянно подвергается критике, основанной на экологических соображениях, последние наладки были связаны с пластификаторами; см. гл. 5 и 18.

17.1.1. Источники информации в различных областях применения

До распространения интернета текущая информация никогда не была настолько доступна. Однако и сейчас поиск надежных источников часто может стать трудной задачей. Учитывая это, Институт винила, Европейский Совет производителей винила и Канадский Совет по винилу совместными усилиями запустили сайт www.vinyl.org. На сайте содержится общая информация о различных областях применения ПВХ. Кроме того, там есть информация о влиянии ПВХ на окружающую среду. На сайте поддерживается электронная рассылка, позволяющая быть в курсе последней информации. Но самое лучшее — там есть ссылки на основные промышленные и торговые организации по всему миру.

Институт винила (www.vinylinfo.org) разработал превосходный веб-сайт о применении ПВХ в строительной промышленности: www.vinylbydesign.com. Его назначение — быть «информационным ресурсом для профессионалов в области строительного проектирования». Он содержит обширную информацию по всем аспектам использования ПВХ в строительстве, включая трубы, сайдинг, окна и двери, заборы, настилы, напольные покрытия, кровельные материалы, покрытия стен и электрику.

Совет по химии хлора (ССС, www.c3.org) — бизнес-совет Американского Совета по химии имеет информационный веб-сайт — www.vinylfacts.com. Этот проект предназначен для широкой общественности и содержит хорошие обзоры по применению ПВХ в различных областях.

17.1.1.1. Организации

Институт винила, основанный в 1982 г., — основная торговая организация индустрии ПВХ в Северной Америке. Европейский Совет производителей винила (ЕСВМ, www.ecvm.org) — основная торговая организация производителей ПВХ в

Европе. Она является отделением Ассоциации производителей пластика в Европе (*APME, www.apme.org*). Канадский Совет по винилу (*www.cpia.ca/vinyl*) был основан в 1994 г. и является национальной торговой группой канадской промышленности ПВХ. Канадский Совет по винилу является отделением Канадской Ассоциации пластиковой промышленности (*www.cpia.ca*).

Другие организации, связанные с отдельными областями применений, будут упоминаться при обсуждении этих областей.

17.1.1.2. Стандарты и нормативы

Внедрение стандартов — важный шаг на пути к общественному признанию изделий на основе ПВХ. Специальные стандарты существуют для широкого круга изделий из ПВХ. Ниже приведены некоторые из важных североамериканских организаций по стандартизации.

Американский национальный институт стандартов (*ANSI, www.ansi.org*) — частная некоммерческая организация, координирующая появление рекомендуемых стандартов в США и выполняющая роль официального представителя США в различных международных организациях по стандартизации.

Американское общество по испытаниям и материалам (*ASTM*) [2], современное официальное название — *ASTM International (www.astm.org)*, было основано в 1898 г. в целях улучшения стандартов по материалам для железных дорог и является одной из крупнейших в мире добровольных организаций по разработке стандартов.

Канадская ассоциация стандартов (*CSA, www.csa.ca*) — некоммерческая ассоциация, разрабатывающая стандарты для канадского рынка и координирующая их с мировыми организациями по стандартизации.

Международная организация по стандартизации (*ISO, www.iso.ch*) — неправительственная организация по разработке стандартов. Организована как сеть национальных институтов по стандартизации.

В 1994 г. три ведущие организации по разработке эталонных норм и правил — Руководители строительств и контролеры нормативов (*BOCA*), Международная конференция руководителей строительств (*ICBO*) и Южный международный конгресс строительных нормативов (*SBCCI*) организовали Международный Совет по нормам и правилам (*ICC, www.iccsafe.org*). Цель *ICC* — разработка исчерпывающего свода национальных эталонных строительных норм и правил.

Основным источником специальных стандартов в США является *ASTM*. Мы будем ссылаться на стандарты *ASTM* для различных приложений ПВХ в разделах, посвященных этим конкретным приложениям. Стандарты *ASTM* обычно сами ссылаются на другие связанные стандарты, особенно на стандарты *ISO*. Стандарт *ASTM* на ПВХ, как таковой, — *D1755-92 (2001)* «Стандартные требования к поливинилхлоридным смолам». Подробности производства ПВХ смол и их свойства приведены в гл. 3.

Стандарт *ASTM* на жесткие компаунды ПВХ — *D1784-03* «Стандартные требования к жестким поливинилхлоридным (ПВХ) компаундам и хлорированным поливинилхлоридным (ХПВХ) компаундам». Соответствующие стандарты *ISO* — *ISO 1163-1:1985* и *ISO 1163-2:1980*. Компаундирование ПВХ подробно описано в гл. 9.

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), дооформленную и/или условную ответственность (ТК РФ Ст.146 лишен ее свободы на срок до 6 лет)

17.2. Трубы

Как уже было упомянуто, трубы и фитинги вместе образуют крупнейшую область применения ПВХ, на которую приходится 45% в сего объема ПВХ в Северной Америке. Основная причина — удачное сочетание жесткости, эластичности и устойчивости к хлору, содержащемуся в воде. Данные по прочности при растяжении ПВХ, модулю упругости и ползучести, являющиеся важными факторами при проектировании труб и фитингов, приведены в гл. 12. Трубы обычно зарывают или помещают внутри стен зданий, поэтому доступ к ним и ремонт в случае поломки — крайне важный предмет для рассмотрения. В частности, внутри зданий ущерб от воды, вызванный неисправностью труб, может быть очень крупным, поэтому понимание механизмов выхода из строя и их предсказание — очень важная часть проектирования труб (см. гл. 16).

Для производства труб из ПВХ используют процесс экструзии в одношнековых или двухшнековых экструдерах. В зависимости от того, какой экструдер используется, необходимо использовать различные комплексы смазочных материалов из-за большой разницы в механизмах подачи материала. Фитинги обычно изготавливают литьем под давлением. Детали процессов и механизмов переработки описаны в гл. 4 и 15.

17.2.1. Организации

Основная группа по стандартизации, которая занимается вопросами, связанными с трубами из ПВХ, — Национальный фонд санитарной защиты (*NSF International*, www.nsf.org). Фонд был основан в 1944 г. в Университете штата Мичиган. *NSF* — это некоммерческая неправительственная организация, разрабатывающая национальные стандарты, относящиеся к общественному здоровью, безопасности и защите окружающей среды. Сертификат *NSF/ANSI* Стандарт 14 показывает соответствие с Североамериканскими водопроводными нормами.

Ассоциация пластиковых труб и фитингов (www.pppfahome.org) — национальная торговая организация, работающая с компаниями, производящими пластиковые трубы и фитинги, поставляющими сырье и оборудование или обеспечивающими производственный сервис. Ассоциация имеет ряд публикаций, посвященных нормам и установке пластиковых труб, включая трубы из ПВХ, но не ограничиваясь только ими.

Ассоциация пластиковых труб *Uni-Bell* (www.uni-bell.org) является исследовательской и торговой организацией, связанной с индустрией ПВХ-труб. *Uni-Bell* была организована в 1971 г. и предлагает отрасли собственный «Справочник по трубам из ПВХ: проектирование и строительство».

17.2.2. Системы водоснабжения

Стандарт *ASTM* для труб из ПВХ, работающих под давлением, — *D1785-03* «Стандартные требования к поливинилхлоридным (ПВХ) пластиковым трубам типораз-

меров 40, 80 и 120». Этот стандарт включает систему классификации, номенклатуру и способы маркировки труб ПВХ, работающих под давлением. Трубы из ХПВХ этого типа описаны в стандарте F441/F441M-02 «Стандартные требования к системам горячего и холодного водоснабжения из хлорированного поливинилхлоридного пластика».

Стандарт *ASTM* на внешние системы водоснабжения — F845-02 «Стандартные рекомендации для выбора, проектирования и установки термопластиковых трубопроводных водяных систем, работающих под давлением». Данный стандарт ссылается на ряд других стандартов, касающихся полиэтиленовых и ПВХ-труб.

17.2.3. Дренаж, слив и вентиляция

Стандарт *ASTM* для дренажных, сливных и вентиляционных труб из ПВХ — D2265-04 «Стандартные требования к поливинилхлоридным (ПВХ) пластиковым трубам и фитингам для дренажа, слива и вентиляции». Данный стандарт ссылается на другие связанные стандарты, особенно в части фитингов и склеивания растворителями. Другие связанные стандарты: D2949-01a «Стандартные требования к поливинилхлоридным (ПВХ) пластиковым дренажным, сливным и вентиляционным трубам внешним диаметром 3,25 дюйма и фитингам» и F891-00e1 «Стандартные требования к соэкструдированным поливинилхлоридным пластиковым (ПВХ) трубам с ячеистой оболочкой». А также: F949-03 «Стандартные требования к поливинилхлоридным (ПВХ) гофрированным сливным трубам с гладкой внутренней поверхностью и фитингам». Эти стандарты учитывают требования, методы проверки и материалы для ПВХ труб диаметром от 4 до 36 дюймов, предназначенных для подземных сточных систем. Переработка ПВХ является крайне важным аспектом и преимуществом винила; имеется стандарт *ASTM* для сточных труб из переработанного материала — F1732-96 «Стандартные требования к поливинилхлоридным (ПВХ) сточным и дренажным трубам, содержащим переработанный ПВХ».

17.2.4. Составы исходных композиций

Композиция для дренажных, сливных вентиляционных труб

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (K66-68)	100
Эластификатор	2
Оловоорганический стабилизатор	0,4
Стеарат кальция	0,6
Парафиновый воск (165)	1,1
Окисленный полиэтилен	0,15
TiO ₂	1
CaCO ₃ (немодифицированный)	5

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), доминирующую и/или условную ответственность (УК РФ Ст.146 лишен не свободы на срок до 6 лет)

Данная работа является интеллектуальной собственностью автора. Все права защищены. Любое использование без письменного разрешения автора является нарушением авторских прав.

Композиция для сточных каналов / телефонных кабель-каналов

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К66-68)	100
Эластификатор	3
Оловоорганический стабилизатор	0,4
Стеарат кальция	0,8
Парафиновый воск (165)	1,2
Окисленный полиэтилен	0,15
TiO ₂	1
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	25

17.3. Строительство

Одно из ключевых преимуществ ПВХ — это то, что хлор помогает предотвратить сильную потерю прочности в результате атмосферных явлений и других форм воздействий окружающей среды. При разложении ПВХ происходит не только разрушение сетчатой структуры полимера, как в случае полиолефинов, но и некоторая сшивка. Это позволяет производить долговечные изделия без добавления избыточных количеств стабилизаторов. Это одна из важнейших причин того, почему ПВХ так популярен в качестве материала в строительной промышленности. Подробности приведены в гл. 14.

Веб-сайт Института винила — www.vinylbydesign.com — содержит обширную информацию по всем аспектам применения ПВХ в строительстве, включая трубы, окна и двери, заборы и настилы, напольные покрытия, кровельные материалы, настенные покрытия и электрику.

Стандарт *ASTM* на строительные изделия из жестких ПВХ и ХПВХ — *D4216-03* «Стандартные требования к жесткому поливинилхлориду (ПВХ) и соответствующим компаундам ПВХ и хлорированному поливинилхлориду (ХПВХ) для строительных изделий». Стандарт используется для классификации основных компаундов наружных строительных изделий. В нем используется групповая численная система классификации. Европейский стандарт на формовочные и экструзионные материалы из непластифицированного ПВХ — *EN ISO 1163-1*. Этот стандарт использует систему классификации, похожую на систему вышеупомянутого стандарта *ASTM*.

17.3.1. Сайдинг

Виниловый сайдинг (наружная облицовка стен) обычно производят из соэкструдированных листов на двухшнековом экструдере. Основной экструдер обычно имеет шнек диаметром 90–130 мм и работает с производительностью от 700–1400 кг/ч (1500–3000 фунтов/ч). Экструдированный лист имеет толщину около 0,9–1,3 мм (35–50 мил (тысячная часть дюйма)) с внешним слоем, составляющим приблизительно 15% общей толщины. Для придания желаемой формы лист дополнительно обрабатывают и формируют.

Институт винилового сайдинга (www.vinylsiding.org) — торговая организация производителей винилового сайдинга и поставщиков для промышленности. VSI, бизнес-подразделение Общества пластиковой промышленности (*Society of The Plastics Industry, Inc.*). VSI организовал Программу сертификации винилового сайдинга, использующую третьи стороны для проверки соответствия винилового сайдинга стандартам ASTM.

Для достижения ожидаемых эксплуатационных характеристик винилового сайдинга критической является его правильная установка. Действительно, существуют стандартные рекомендации ASTM по установке сайдинга и потолочных плит — D4756-03. В 1999 г. VSI также выпустил руководство «Виниловый сайдинг: руководство по установке».

Соответствующий стандарт ASTM для сайдинга из жесткого ПВХ — D3679-04 «Стандартные требования к поливинилхлоридному (ПВХ) сайдингу». Этот документ определяет «материалы, размеры, деформацию, усадку, ударную прочность, расширение, внешний вид и устойчивость к ветровым нагрузкам». Стандарт ASTM для потолочных панелей из жесткого ПВХ — D4477-04 «Стандартные требования к жестким (непластифицированным) поливинилхлоридным потолочным панелям». Этот документ определяет «материалы, размеры, кривизну, ударную прочность, устойчивость к атмосферным явлениям, расширение и внешний вид». Информация о физических свойствах приведена в гл. 12; закономерности, касающиеся ударопрочности и модификации, приведены в гл. 6.

Стандарт ASTM, определяющий погодную устойчивость сайдинга из ПВХ, — D6864-03ae 1 «Стандартные требования к сохранению цвета и внешнего вида сайдинга из цельного цветного пластика». Погодная устойчивость является критической характеристикой сайдинга. Компаунды, устойчивые к воздействию УФ-излучения, обычно получают добавлением диоксида титана (TiO_2). Этот ингредиент является достаточно дорогим, поэтому в целях снижения расходов и чтобы использовать TiO_2 только там, где он необходим, подавляющее большинство производителей сайдинга перешло на соэкструзию. Тонкий слой компаунда, обогащенного TiO_2 , экструдирован на поверхность, подвергаемую атмосферным воздействиям. Слой субстрата будет иметь низкое содержание TiO_2 и более высокое содержание карбоната кальция ($CaCO_3$) в качестве наполнителей. Детали по исходным композициям и закономерности, касающиеся сайдинга, описаны в гл. 14.

Композиция для основного слоя сайдинга

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (K66-68)	100
Эластификатор	4
Оловоорганический стабилизатор	1
Стеарат кальция	1
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	1
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO_2	1
$CaCO_3$ (поверхностно-модифицированный)	15

Композиция для внешнего слоя сайдинга

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К66-68)	100
Эластификатор	4
Оловоорганический стабилизатор	1,5
Стеарат кальция	1
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	1
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO ₂	10
CaCO ₂ (поверхностно-модифицированный)	2

17.3.2. Окна и двери

Американская ассоциация производителей строительных материалов (*AAMA, aamanet.org*), разработала «стандартные характеристики, систему сертификации изделий и образовательные программы для оконной промышленности». *AAMA* организовала программу сертификации, демонстрирующую соответствие *ANSI/AAMA/NWWDA 101/1.S.2* «Рекомендуемые требования для алюминиевых, виниловых и деревянных окон и остекленных дверей». Инспекция объектов и проверка третьими сторонами показывает соответствие самым высоким стандартам качества и свойств окон и дверей. Ассоциация производителей окон и дверей (*WDMA, www.wdma.com*) является торговой организацией производителей окон, дверей и застекленных потолков.

AAMA 303-01 «Рекомендуемые требования к поливинилхлоридным (ПВХ) профилям наружного применения» ссылается на стандарт *ASTM* для наружных окон и дверей — *D4726-02* «Стандартные требования к жестким поливинилхлоридным (ПВХ) экструдированным профилям наружного применения, используемым в сборных окнах и дверях». Он определяет «постоянство размеров, устойчивость к атмосферным явлениям и качество экструзии». Стандарт *ASTM* для профилей внутреннего применения — *D3678-97(2001)* «Стандартные требования к жестким поливинилхлоридным (ПВХ) экструдированным профилям внутреннего применения».

Сложная технология экструзии профилей, часто используемая при производстве окон и дверей, подразумевает, что реологические и усадочные характеристики экструдированного компаунда должны быть понятны и, если возможно, должны контролироваться. Это значит, что для контроля реологического поведения компаунда часто добавляют большие количества внутренних смазочных веществ; см. гл. 4 и гл. 2. Сложная форма изделий также означает, что технологию соэкструзии обычно нельзя использовать, поэтому компаунд сам по себе должен быть устойчив к атмосферным явлениям. Эти факторы приводят к тому, что компаунды для оконных и дверных профилей являются более «богатыми» по сравнению с компаундами для сайдинга и труб, а значит скорость экструзии гораздо ниже.

668 17. Области применения ПВХ: стандарты и нормы, составы исходных композиций

Композиция для оконных профилей

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К66-68)	100
Эластификатор	6
Оловоорганический стабилизатор	1
Стеарат кальция	0,5
Парафиновый воск (165)	1,2
Смазка на основе эфиров жирных кислот	0,5
Смазка из металлического мыла	1,5
Технологические добавки	1
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO ₂	9
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	2

Профили

Профили для наружного применения в форме заборов, перил и настилов — наиболее быстрорастущая область применения ПВХ; предполагают, что рост с 2002 г. по 2007 г. должен составить 8%. Они также являются одним из новейших приложений ПВХ. Так как эта область применения пока находится на ранней стадии развития, стандарты для нее только устанавливаются. Также не сформировалось ни одного стандартного подхода к производству изделий для этой области, делающего ее интересной для рассмотрения. Используются различные подходы к экструзии профилей, включая однослойную экструзию и соэкструзию, экструзию сплошных и рифленых профилей. Также варьируются и методы установки, особенно для настилов, где возможна как традиционная система резьбового крепления, так и интегрированная система замков.

17.3.2.1. Заборы и перила

Стандарт *ASTM* для заборов и перил — *F964-02* «Стандартные требования к жесткому поливинилхлоридному (ПВХ) профилю наружной установки для заборов». Стандарт определяет допуски по размерам, качество экструзии и погодную устойчивость. Стандарт *ASTM* на установку — *F1999-00* «Стандартные рекомендации по установке заборов из жесткого поливинилхлорида (ПВХ)». Применяются и стандарты *AAMA 303* и *ASTM D4726*, упомянутые выше при обсуждении оконных профилей.

17.3.2.2. Настилы

Стандарт *AAMA 2200-01* «Рекомендуемые требования к характеристикам дощатых пешеходных настилов наружного применения» охватывает минимальные требования к характеристикам всех дощатых материалов. Другой стандарт (*AAMA 306-02* «Рекомендуемые требования к жестким поливинилхлоридным (ПВХ) наружным дощатым профилям, используемым для настилов и пешеходных поверхностей погрузочных платформ») определяет «постоянство размеров, устойчивость к удару падающего груза, устойчивость к атмосферным воздействиям, термостойкость, тепловыделение и допуски по массе».

17.3.3. Напольные покрытия

ПВХ используется в листовых и плиточных напольных покрытиях. За счет использования пластифицированного ПВХ покрытия имеют некоторую «отдачу», поэтому его называют «упругим». Эта «отдача» делает полы более комфортабельными и менее шумными. Для создания ударопоглощающей поверхности может быть добавлена подкладка из вспененного ПВХ, что часто применяется в спортивных сооружениях. Устойчивость ПВХ к воде и дезинфицирующим веществам и возможность сваривать швы делает его идеальным для применения в учреждениях здравоохранения, где важной проблемой является санитария. Виниловая плитка производится литым или каландрованием либо в виде «цельновиниловой», либо в виде «композитной виниловой» плитки. Виниловые листы могут быть однородными, мозаичными или слоистыми композитами. Виниловые напольные покрытия могут выпускаться в самых различных цветах, с любым нанесенным рисунком, что делает их популярным материалом на потребительском рынке.

Всемирная ассоциация напольных покрытий (*WFCA, www.wfca.org*) является национальной торговой организацией индустрии напольных покрытий. Она была образована в 1995 г. в результате слияния Западной ассоциации напольных покрытий и Американской ассоциации напольных покрытий. *WFCA* организует всемирную выставку «*Surfaces®*». Институт упругих напольных покрытий (*RFCA, www.rfca.com*) — промышленная торговая ассоциация производителей упругих напольных покрытий.

Существует несколько стандартов *ASTM*, относящихся к напольным покрытиям на основе ПВХ. Стандарты *ASTM* на напольную плитку из ПВХ — F1066-99 «Стандартные требования к композитной виниловой напольной плитке» и F1700-99 «Стандартные требования к цельновиниловой напольной плитке». Соответствующие стандарты *ASTM* для листовых виниловых напольных покрытий — F1303-02 «Стандартные требования к листовым виниловым напольным покрытиям с подложкой» и F1913-04 «Стандартные требования к листовым виниловым напольным покрытиям без подложки».

17.3.4. Однослойные кровельные материалы

Однослойные кровельные материалы используются на коммерческих и промышленных зданиях, имеющих покатые крыши с небольшим наклоном. Эта широкая категория включает листы из термопластов, таких как ПВХ, термоотверждаемые пластики, такие как СКЭПТ (этиленпропилендиеновый каучук, *EPDM*) и модифицированные битумы. Другая важная категория — замена кровельного материала на готовых крышах, покрытых асфальтом и кровельным войлоком. С помощью нанесения слоя гибкого ПВХ на ткань из стекловолокна или полиэфира путем каландрования или экструзии производят кровельные листовые ПВХ-мембраны. Также может применяться процесс шпредингования с использованием пластизолей ПВХ; см. гл. 10 и гл. 15.

Торговая ассоциация производителей листовых мембран — Институт однослойных кровельных материалов (*SPRI, www.spri.org*). *SPRI* публикует руководство «Гиб-

информация об авторских правах (CPA) Ст. 17.3.3. Напольные покрытия. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены.

Информация об авторских правах (CPA) Ст. 17.3.3. Напольные покрытия. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены. © ЦОП «Профессионал», 2014. Все права защищены.

кие кровельные мембраны: профессиональное руководство по спецификациям» [3]. Стандарт *ASTM* на листы ПВХ для однослойных кровельных покрытий — *D4434-96* «Стандартные требования к поливинилхлоридным листовым кровельным материалам». Рекомендации *ASTM* по установке — *D5082-99* «Стандартные рекомендации по кровле крыш механически закрепленными поливинилхлоридными листами».

17.3.5. Другие строительные изделия

17.3.5.1. Настенные покрытия

Ассоциация настенных покрытий (www.wallcoverings.org) — торговая группа, работающая с фирмами, вовлеченными в «производство, распространение и продажу настенных покрытий». На веб-сайте ассоциации описаны различные типы настенных покрытий, включая покрытую винилом бумагу, покрытую ткань, цельные или имеющие бумажную основу виниловые листы, а также две категории винила на тканевой основе, цельного винила и бумаги. Эти разнообразные категории настенных покрытий различаются по тому, насколько моющимися, легко снимающимися и «дышащими» они являются.

Ассоциация химических тканей и пленок (*CFFA*, www.chemicalfabricsandfilm.com) — торговая ассоциация, занимающаяся изделиями из пленок ткани на полимерной основе, — способствует обучению потребителей и поддерживает исследования и разработку стандартов. Пленки и ткани на полимерной основе используются в настенных покрытиях, облицовке бассейнов, обивочных материалах, спортивных товарах, обуви, одежде и т. д. Стандарт *CFFA* для настенных покрытий из ПВХ — *CFFA-W-101-D 2002* «Стандарт качества для настенных покрытий с виниловым слоем». Стандарт *CFFA* ссылается на классификационный стандарт *ASTM F793-93(2004)* «Стандартная классификация настенных покрытий по износоустойчивости».

17.3.5.2. Прокладочный материал для захоронений отходов

Стандарт *ASTM* для геомембран из ПВХ — *B4451-96(2001)* «Стандартные требования к пластиковым поливинилхлоридным (ПВХ) гибким водостойким мембранам скрытой установки».

17.3.5.3. Расширительные соединения

Стандарт *ASTM* на использование переработанного ПВХ в расширительных соединениях — *D1752-04* «Стандартные требования к предварительно сформованным корковым и губчатым резиновым термокомпенсационным наполнителям для бетонных дорожных покрытий и строительных конструкций».

17.4. Потребительские товары и предметы домашнего обихода

ПВХ используют при производстве широкого круга потребительских товаров и предметов домашнего обихода. Изделия варьируются от тканей с покрытием до деталей домашних приборов и игрушек, занавесок для душа, кредитных карт и садовых шлангов. Они изготавливаются различными способами, включающими экс-

трузию, каландрование, литье под давлением, раздувное формование и термоформование. Ниже приведено несколько примеров изделий, для которых разработаны специальные стандарты. Существует огромное множество других изделий, производство которых не стандартизовано. Также показаны составы исходных композиций для этих примеров. Благодаря универсальности ПВХ, единственное ограничение здесь — воображение дизайнера!

CFFA (www.chemicalfabricsandfilm.com) группа, занимающаяся торговлей и стандартизацией в области пленок с полимерным покрытием, разработала стандарт на виниловую облицовку для вкапываемых в землю плавательных бассейнов — CFFA-P-101A. Она также разработала стандарты для обивочных тканей с виниловым и другими химическими покрытиями.

Стандарт для домашних тканей — CFFA-U-201B, стандарт для морских приложений — CFFA-M-201B.

Стандарт ASTM для стержней и брусков из ПВХ — D6263-98(2003) «Стандартные требования к экструдированным стержням и брускам, изготовленным из жесткого поливинилхлорида (ПВХ) и хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ)».

Существует стандарт ASTM для деталей централизованных вакуумных систем — F2158-01 «Стандартные требования к трубам и фитингам для домашних централизованных вакуумных систем».

Композиция для мини-жалюзи

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (K66-68)	100
Эластификатор	4
Оловоорганический стабилизатор	1,3
Стеарат кальция	0,7
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	1,0
Окисленный полиэтилен	0,15
TiO ₂	8
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	30

Композиция для жестких листов — тип 1

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (K66-68)	100
Эластификатор	2
Оловоорганический стабилизатор	0,4
Стеарат кальция	0,8
Парафиновый воск (165)	1,2
Окисленный полиэтилен	0,15
TiO ₂	1
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	25

входит за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), интеллектуальную и/или условную ответственность (ТК РФ Ст.146 лишен ее свобода и а срок до 6 лет)

Дизайнер может сделать копию не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца авторских прав. © Изготовитель и продавец изделия.

672 17. Области применения ПВХ: стандарты и нормы, составы исходных композиций

Композиция для жестких листов – тип 2

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К66-68)	100
Эластификатор	5
Оловоорганический стабилизатор	0,4
Стеарат кальция	0,8
Парафиновый воск (165)	1,2
Окисленный полиэтилен	0,15
TiO ₂	1
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	8

Полужесткая низкотемпературная композиция

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К57-58)	100
Эластификатор	5
Оловоорганический стабилизатор	1,5
Стеарат кальция	1
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	2
Смазка на основе эфиров жирных кислот	0,5
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO ₂	2
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	5

Полужесткая высокотемпературная композиция

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (К66-68)	100
Эластификатор	5
Оловоорганический стабилизатор	1,5
Стеарат кальция	1
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	2
Смазка на основе эфиров жирных кислот	0,5
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO ₂	2
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	5

17.4.1. Эластичные изделия

Стандарт *ASTM* для эластичных компаундов ПВХ – *D2287-96* (2001) «Стандартные требования к нежестким винилхлоридным полимерным или сополимерным литьевым и экструзионным компаундам». Этот стандарт аналогичен стандарту

ISO 2898-1:1986 «Пластифицированные пластиковые компаунды гомополимера или сополимера винилхлорида (ПВХ-П)».

Стандарт *ASTM* для эластичных пен ПВХ — *D1667-97* «Стандартные требования к эластичным ячеистым материалам из винилхлоридного полимера и сополимера (пена с закрытыми порами)». Соответствующий стандарт *ASTM* для конкретной области применения такой пены ПВХ — *C543-03* «Стандартные требования к предварительно сформованной гибкой эластомерной ячеистой термоизоляции листовой и трубчатой формы».

Стандарт *ASTM* на гибкий ПВХ для лестничных ступеней — *F2169-02* «Стандартные требования к упругим лестничным ступеням». Для плинтусов — *F1861-02* «Стандартные требования к упругим плинтусам».

Игрушки

ПВХ является ведущим материалом в индустрии игрушек. В 1998 г. группа из 11 организаций по защите окружающей среды и общественной безопасности подала в Комиссию по безопасности товаров потребления США заявление о запрете использования ПВХ в производстве игрушек и других изделий, предназначенных для детей младше пяти лет. После рассмотрения результатов «обширных научных и технических исследований» *CPSC* проголосовала против введения запрета или каких-либо рекомендаций по охране здоровья [4]. Институт винила совместно с другими группами, занимающимися продажей ПВХ и пластификаторов, запустили веб-сайт www.vinyltoys.com, основной задачей которого является ответы на вопросы, связанные с использованием пластифицированного ПВХ в игрушках.

Стандарт безопасности игрушек — *ASTM F9630-03* «Стандартные требования потребительской безопасности для игрушек». Соответствующая спецификация *ISO — ISO 8124-1:2000* «Безопасность игрушек, аспекты безопасности, связанные с механическими и физическими свойствами».

17.5. Упаковочные материалы

Превосходные защитные свойства ПВХ делают его ведущим упаковочным материалом, особенно для овощей и мяса. Другие приложения включают упаковку медицинских изделий, blisterную упаковку и лотки. Высокая полярность ПВХ делает его замечательным материалом для бутылок, предназначенных для хранения продуктов, содержащих углеводородные масла — от моторного масла и масла для жарки до арахисового масла. Стандарт *ASTM* для пленок из ПВХ — *D1593-99* «Стандартные требования для нежестких винилхлоридных пластиковых пленок и защитных покрытий». Стандарт *ASTM* для медицинской упаковки — *F2097-01* «Стандартные рекомендации по проектированию и оценке первичной упаковки для медицинских изделий».

17.6. Электротовары/электроника

ПВХ применяют в широком круге различных электрических и электронных приложений. Присущая ПВХ огнестойкость и его хорошая диэлектрическая прочность

делают его идеальным кандидатом для изготовления оболочек электронных компонентов, поэтому ПВХ можно встретить во множестве таких изделий, как компьютеры, клавиатуры, телефоны, мобильные телефоны, инструменты, холодильники, стиральные машины и кондиционеры воздуха.

Огнестойкость и хорошая диэлектрическая прочность, низкий вес, простота монтажа и долговечность делают гибкий ПВХ идеальным выбором для проводов и кабелей. Эластичный ПВХ впервые был использован в качестве изоляции и оболочки в 1950-х гг. Замечательные качества ПВХ и универсальность, которой этот материал обладает, благодаря разнообразию составов исходных композиций, позволили применять ПВХ практически во всех типах проводов и кабелей, включая гибкие шнуры, провода для бытовых нужд, проводку в зданиях, телефонные кабели, коаксиальные кабели, оптоволоконные кабели, транспортные провода, распределительные кабели и промышленные кабели. Подобная универсальность привела к тому, что ПВХ занял приблизительно 40% рынка изоляции и оболочки для проводов и кабелей.

Провода и кабели

Энергия, хранимая в электрических системах, делает огнестойкость одним из критических факторов для любой системы проводов и кабелей. Сам по себе ПВХ устойчив к возгоранию, однако добавки, в особенности пластификаторы, могут существенно влиять на противопожарные характеристики гибких компаундов ПВХ. Подробности механизмов и составы компаундов приведены в гл. 13 и гл. 10.

При правильном подборе состава эластичный ПВХ может соответствовать жестким требованиям противопожарной безопасности Национальных электрических норм Национальной ассоциации противопожарной защиты (*NFPA, www.nfpa.org*). Другая важная организация, публикующая международные стандарты, относящиеся к электрическим и электронным технологиям, — Международная электротехническая комиссия (*IEC, www.iec.ch*). Интересный факт: лорд Кельвин, будучи первым президентом *IEC*, сказал знаменитые слова: «Если вы не можете это измерить, вы не сможете это улучшить».

Можно также подбирать состав ПВХ таким образом, чтобы он прошел четыре основных противопожарных теста *Underwriters Laboratories (UL, www.ul.com)* для проводов и кабелей. Простейший тест — пламенные испытания *VW-1* на горелке Бунзена, входящие в состав теста *UL1581*. Следующее испытание — *UL1685* «Тест на распространение пламени и выделение дыма в вертикальном режиме для электрических и оптоволоконных кабелей». Тест Райзера *UL1666* «Тест для определения высоты распространения пламени и плотности дыма для кабелей, установленных вертикально в шахтах» разработан для имитации распространения пожара с одного этажа на другой. Наконец, тест в тоннеле Штейнера *UL910* «Стандартный тест для определения распространения пламени и плотности дыма для электрических и оптоволоконных кабелей, используемых в местах с доступом атмосферного воздуха» — наиболее сложный тест. *UL* — некоммерческая организация по испытанию безопасности изделий и их сертификации. Существует основной стандарт *UL* для проводов и кабелей — *UL1581* «Эталонный стандарт на электрические провода, кабели и гибкие шнуры».

Стандарты *ASTM* по проводам и кабелям различаются в соответствии с предполагаемой температурой использования: *D2219-02* «Стандартные требования к поливинилхлоридной изоляции проводов и кабелей, рабочая температура — 60 °С», *D2220-02* «Стандартные требования к поливинилхлоридной изоляции проводов и кабелей, рабочая температура — 75 °С» и *D6096-02* «Стандартные требования к поливинилхлоридной изоляции проводов и кабелей, рабочая температура — 90 °С».

Изоляция ПВХ для проводов и кабелей [5]

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола	100
ДОФ	32
ДИДФ	14
Свинцовый глет	9
Основной силикат свинцовых белил	6
Плавленый стеарат свинца	0,8
Минеральное масло	1,6
Глинозем 33	1,6

Оболочка ПВХ для проводов и кабелей [6]

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ смола	100
ДИДФ	45
ДОФ	22
Свинцовый глет	9
Основной силикат свинцовых белил	3,7
Плавленый стеарат свинца	0,9
Минеральное масло	0,5
Глинозем 33	1,8

Стандарт *ASTM* для оболочки из ПВХ — *D1047-95* (2001) «Стандартные требования к поливинилхлоридной оболочке проводов и кабелей». Стандарт *ASTM* для ПВХ/БНК оболочки — *D4244-95* (2001) «Стандартные требования к бутадиенитрильным/поливинилхлоридным (БНК/ПВХ) оболочкам проводов и кабелей общего назначения, мощных и супермощных».

Стандарт *ASTM* для жестких изолирующих труб из ПВХ — *D922-00a* «Стандартные требования к жестким винилхлоридным полимерным трубкам». Кроме того — *D3150-00* «Стандартные требования к термоусадочным трубкам для электрической изоляции из сшитого и несшитого поливинилхлорида».

Стандарт *ASTM* для изоляционной ленты из ПВХ — *D2301-99* «Стандартные требования к самоклеющейся винилхлоридной пластиковой электроизоляционной ленте». Кроме того, существует стандарт *ASTM* специально на изоляционную ленту для низкотемпературных приложений: *D3005-99* «Стандартные требования к самоклеющейся винилхлоридной пластиковой электроизоляционной ленте, устойчивой к воздействию низких температур».

выдает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), ахованно-правовую (ГК РФ Ст.146 лишен не свободы и а срок до 6 лет)

ете не к можно-печально для размещения в основе БС № 2011162008 по адресу www.kitbook.ru. **Нарушение авторских прав**

Интеллектуальная собственность не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца авторских прав. © Издательство «Книга по запросу»

17.6.1. Кабель-каналы

Жесткий ПВХ с его огнестойкостью, низким весом, ударопрочностью и легкостью монтажа является превосходным материалом для изготовления кожухов, кабелепроводов и кабельных каналов. Стандарт *UL* для кабелепроводов — *UL651* «Стандарт для кабелепроводов типоразмеров 40 и 80 из жесткого ПВХ». Стандарт *ASTM* для кабелепроводов подземной установки — *F512-95(2001)e1* «Стандартные требования к гладкостенным поливинилхлоридным кабелепроводам и фитингам для подземного монтажа».

Состав композиции для кабелепроводов

Ингредиент	Масс. ч.
ПВХ-смола (K66–68)	100
Эластификатор	3
Оловоорганический стабилизатор	0,8
Стеарат кальция	1
Парафиновый воск (165)	1,2
Технологические добавки	1
Окисленный полиэтилен	0,2
TiO ₂	1
CaCO ₃ (поверхностно-модифицированный)	10

17.7. Транспорт/автомобили

По данным Автомобильного образовательного центра на www.plastics-car.com, ПВХ является вторым по объему использования в автомобилях пластиком после полипропилена. Самая крупная область применения — звукоизоляция, за ней следует изоляция пола, а далее внутренняя обшивка, жгуты проводов и элементы салона. Важные области применения виниловых изделий для внутренней отделки автомобилей — оболочки панели приборов и дверные панели. Низкая горючесть ПВХ делает его идеальным материалом для автомобилей и других транспортных средств. Превосходная погодная устойчивость ПВХ, его стойкость к действию масел и ржавчины дают дополнительные преимущества при использовании ПВХ в автомобильных приложениях.

17.8. Другие приложения

17.8.1. Медицинские изделия

ПВХ используют в широком спектре медицинских изделий, таких как мешки для крови, трубки для капельниц, медицинские перчатки. Применение ПВХ в медицинских изделиях регулируется стандартом *ASTM F554-98 (2003)* «Стандартная классификация винилхлоридных пластиков, используемых в биомедицинских приложениях». Винил является популярным материалом для производства медицинских

перчаток благодаря низкой стоимости, высокой прочности и хорошим защитным характеристикам. Другой важный аспект состоит в том, что перчатки из натурального латекса могут вызывать проблемы у людей, страдающих аллергическими реакциями на протеины, попадающие в латекс из латексного дерева. Эта аллергическая реакция является важнейшей проблемой в медицинской промышленности, так как профессиональным работникам здравоохранения постоянно приходится работать в резиновых перчатках. Некоторые работники, у которых обнаружилась подобная аллергия, были вынуждены оставить работу в области здравоохранения. ПВХ, будучи чисто синтетическим материалом, не создает таких проблем. Стандарт *ASTM* для медицинских перчаток из ПВХ — *D5250-00e4* «Стандартные условия на поливинилхлоридные (ПВХ) перчатки для медицинских приложений».

17.8.2. Покрытия

Покрытия металлических поверхностей — важная область использования ПВХ. Хорошая устойчивость ПВХ к атмосферным воздействиям и его водостойкость помогают защитить покрытый металл, в особенности сталь, предотвращают окисление и коррозию, возникающую под действием влаги. Стандартом *ASTM* для покрытий для ограждений из проволочной сетки является стандарт *F1664-01* «Стандартные условия на покрытую поливинилхлоридом (ПВХ) стальную проволоку, используемую для сетчатых заборов». Существует ряд других спецификаций, относящихся к стали, покрытой ПВХ, в том числе на проволочную сетку для ландшафтных работ, на колючую проволоку и на сетчатые заборы вокруг теннисных кортов, бейсбольных стадионов, мест заключения и исправительных учреждений.

17.9. Организации

Институт винила

The Vinyl Institute
1800 Wilson Boulevard, Suite 800
Arlington, VA 22209
Tel: 1-703-741-5670
Fax: 1-703-741-5672
www.vinylinfo.org

Совет по химии хлора

Chlorine Chemistry Council
1800 Wilson Boulevard
Arlington, VA 22209
Tel: 1-703-741-5000
Fax: 1-703-741-6000
www.cc3.org

Канадская ассоциация пластиковой промышленности

The Canadian Plastics Industry Association
5915 Airport Rd., Suite 712
Mississauga, ON L4V1T1
Tel: 1-905-678-7748
Fax: 1-905-678-0774
www.cpi.ca

Европейский Совет производителей винила

The European Council of Vinyl Manufacturers
Avenue E Van Nieuwenhuysse 4
Box 4
B-1160 Brussels
Belgium
Tel: +00 322 676 74 41
Fax: +00 322 676 74 47
www.ecvm.org

Американский национальный институт стандартов

American National Standards Institute
Headquarters:
1819 L Street, NW
Washington, DC 20036
Tel: 1-202-293-8020
Fax: 1-202-293-9287
Operations:
25 West 43rd Street,
New York, NY 10036
Tel: 1-212-642-4900
Fax: 1-212-898-0023
www.ansi.org

Ассоциация производителей пластика в Европе

Association of Plastics Manufacturers
in Europe
Avenue E van Nieuwenhuysse 4
Box 3
B-1160 Brussels
Belgium
Tel: +32 2 676 17 32
Fax: +32 2 675 99 35
www.apme.org

Американское общество по испытаниям и материалам

American Society for Testing and Materials
ASTM International,
100 Barr Harbor Drive, PO Box C700,
West Conshohocken,
Pennsylvania, USA 19428-2959
Tel: 1-610-832-9585
Fax: 1-610-832-9555
www.astm.org

Канадский Совет по вину

Vinyl Council of Canada/Conseil du Vinyle du
Canada
5915 Airport Road, Suite 712
Mississauga, Ontario L4V1T1
Tel: 1-905-678-7405
Fax: 1-905-678-0774
www.vpc.ca/vinyl

Канадская ассоциация стандартов

Canadian Standards Association
5060 Spectrum Way
Mississauga, Ontario
L4W 5N6, Canada
Tel: 1-416-747-4000
Fax: 1-416-747-2473
www.csa.ca

Центральный секретариат ISO

ISO Central Secretariat
International Organization for
Standardization (ISO)
1, rue de Varembe, Case postale 56
CH-1211 Geneva 20, Switzerland
Tel: +41 22 749 01 11
Fax: +41 22 733 34 30
www.iso.ch

Институт винилового сайдинга

Vinyl Siding Institute
1801 K Street, NW
Suite 600K
Washington, DC 20006
Tel: 1-888-For-VSI-1 (367-8741)
Fax: 1-202-296-7005
www.vinylsiding.org

Международный Совет по нормам и правилам

International Code Council
5208 Leesburg Pike
Suite 600
Falls Church, VA 22041
Tel: 1-703-0931-4533
Fax: 1-703-379-1546
www.iccsafe.org

Национальный фонд санитарной защиты

NSF International
P.O. Box 130140
789 N. Dixboro Road
Ann Arbor, MI 48113-0140, USA
Tel: 1-734-769-8010
Fax: 734-769-0109
www.nsf.org

включает за собой гражданское равноправие (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (ГК РФ Ст.146 лишен не свобода и а срок до 6 лет)

Настоящая публикация подготовлена по инициативе издательства «Профессионал» с использованием материалов публикаций в ведущих юридических журналах и опубликована с согласия авторов.

Американская ассоциация производителей строительных материалов

American Architectural Manufacturers Association
1827 Walden Office Square, Suite 104
Schaumburg, IL 60179-4628, USA
Tel: 1-847-308-5664
Fax: 1-847-308-5774
www.aamanet.org

Ассоциация производителей окон и дверей

Window and Door Manufacturers Association
1400 East Touhy Ave., Suite 470
Des Plaines, IL 60018, USA
Tel: 1-847-299-5200
Fax: 1-847-299-1286
www.wdma.com

Ассоциация пластиковых труб и фитингов

Plastic Pipe and Fittings Association
Building C, Suite 20
800 Roosevelt Road
Glen Ellyn, Illinois 60187, USA
Tel: 1-630-858-6540
Fax: 1-630-790-8095
www.ppfahome.org

Всемирная ассоциация напольных покрытий

World Floor Covering Association
2211 East Howell Avenue
Anaheim, CA 92806, USA
Tel: 1-714-978-6440
Fax: 1-714-978-6066
www.wfca.org

Ассоциация труб ПВХ «Uni-Bell»

Uni-Bell PVC Pipe Association
2655 Villa Creek Drive, Suite 155
Dallas, Texas 75284, USA
Tel: 1-972-248-8902
Fax: 1-972-248-8907
www.uni-bell.org

Институт упругих напольных покрытий

Resilient Floor Covering Institute
401 E. Jefferson St., Suite 102
Rockville, MD 20850, USA
Tel: 1-801-840-8580
Fax: 1-801-840-7288
www.rfci.com

Ассоциация химических тканей и пленок

Chemical Fabrics & Film Association, Inc. (CFFA)
1800 Sumner Avenue
Cleveland, OH 44115-2851, USA
Tel: 1-216-241-7888
Fax: 1-216-241-0105
www.chemicalfabricsandfilm.com

Институт однослойных кровельных материалов

Single-Ply Roofing Institute, Inc.
77 Rumford Avenue, Suite 8B
Waltham, MA 02458, USA
Tel: 1-781-647-7026
Fax: 1-781-647-7222
www.spri.org

Ассоциация настенных покрытий

Wallcoverings Association
401 N. Michigan Avenue
Chicago, IL 60611-4267, USA
Tel: 1-312-644-6610
Fax: 1-312-321-6869
www.wallcoverings.org

Международная электротехническая комиссия

International Electrotechnical Commission
8, rue de Varembe
P.O. Box 181
CH – 1211 Geneva 20
Switzerland
Tel: +41 22 919 02 11
Fax: +41 22 919 03 00
www.iec.ch

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252, 1253 до 5 млн. руб.), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя использовать данную книгу или ее материалы без разрешения в какой-либо форме без письменного разрешения владельца. Книга является интеллектуальной собственностью издателя.

**Национальная ассоциация
противопожарной защиты**

National Fire Protection Association
1 Batterymarch Park Quincy,
MA 02169-7471, USA
Tel: 1-617-770-8000
Fax: 1-617-770-0700
www.nfpa.org

Корпорация «Underwriters Laboratories»

Underwriters Laboratories, Inc.
33 Pfingsten Road
Northbrook, IL 60062-2096, USA
Tel: 1-847-272-8800
Fax: 1-847-272-8129
www.ul.com

Литература

1. Chemical Economics Handbook Program, SRI Consulting, 333 Ravenswood Avenue, Menlo Park, CA 94025-3477, Tel: 1-650-859-3715, Fax: (650) 859-2182, ceh.sri.com.
2. ASTM International, West Conshohocken, PA. Упомянутые стандарты ASTM можно найти на веб-сайте ASTM, www.astm.org, или связавшись со службой поддержки ASTM по адресу service@astm.org. Для информации по содержанию Ежегодного сборника стандартов ASTM см. сводную страницу документов на веб-сайте ASTM.
3. «Flexible Membrane Roofing: A Professional's Guide to Specifications», 4th ed. (1995) Needham, MA, SPRI.
4. Письмо от Тодда А. Стенвенсона (Todd A. Stevenson), секретаря CPSC, касательно: Petition No. HP 99-01, www.cpsc.gov/LIBRARY/FOIA/FOIA03/petition/Asseunder.pdf.
5. Gillett J. K., and Suba M. M., (Eds.), Electrical Wire Handbook, p. 84, The Wire Association International, Inc., Guilford, CN.
6. Gillett J. K., and Suba M. M., (Eds.), Electrical Wire Handbook, p. 86, The Wire Association International, Inc., Guilford, CN.

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст. 1252, 1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст. 146 лишен ее свободы на срок до 6 лет)

Нельзя считать данную статью на сайте бесплатной. Если вы хотите использовать ее в своей работе на любом форуме, без письменного разрешения автора, пожалуйста, напишите мне письмо.

18. ПВХ: БЕЗОПАСНОСТЬ, ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И ЗДОРОВЬЯ

Дэвид Визнер, Джеймс Льюис, Фред Крауз, Рональд Камински

18.1. Введение

Эта глава посвящена отдельным аспектам безопасности, охраны окружающей среды и здоровья, связанным с производством ПВХ и изделиями из него.

Объем производства и потребления ПВХ постоянно растет, что связано с универсальным характером полимерного материала и невысокой ценой. От медицинских устройств, спасающих жизни, до трубопроводов, подводящих чистую, безопасную питьевую воду, и электрической изоляции, пользующейся спросом благодаря своей пожарной безопасности, — во многих областях изделия на основе ПВХ имеют значительный успех.

Любая продукция, и ПВХ не исключение, оказывает влияние на окружающую среду на всех этапах своего существования, начиная от получения сырья, заканчивая утилизацией после выхода из строя. При выборе материала для определенного применения обычно приходится взвешивать множество разнообразных вариантов. Одним из факторов при выборе материала является его воздействие на окружающую среду.

18.1.1. Размер производства и показатели безопасности

Потребности мировой промышленности в 2003 г. составили 27 млн т ПВХ, при этом потребности в мономерном винилхлориде — приблизительно на 10% выше. Несмотря на большие объемы производства данного материала, исследование жизненного цикла, проведенное независимой организацией *Franklin Associates*, показало, что на производство продуктов на основе винила приходится менее 0,3% всего потребления газа и нефти в США [1]. По оценкам Института винила (*Vinyl Institute*), от 3000

до 4000 рабочих (в США) напрямую задействованы в производстве мономерного винилхлорида и поливинилхлоридной смолы, из них приблизительно одна треть задействованы в изготовлении мономера и две трети — в изготовлении ПВХ. Что касается безопасности этих рабочих, длительность работы производств, учтенных в исследовании Института винила, в 2002 г. составила 7,14 млн человеко-часов, при этом количество несчастных случаев, регистрируемых Управлением по технике безопасности и охране здоровья (*OSHA*), составило 1,19 на 100 полноценно занятых рабочих в год, что является одним из лучших показателей безопасности в стране по сравнению с 7,2 регистрируемыми случаями в целом в промышленности и 3,3 регистрируемыми случаями для химической промышленности [2].

18.2. Обзор нормативных документов по мономерам и полимерам (ДХЭ, МВХ, ПВХ)

Производство винила в США строго регламентировано в целях минимизации воздействия на окружающую среду и для защиты здоровья человека. Например, в соответствии с правилами *OSHA* среднее по времени содержание мономерного винилхлорида (МВХ) в рабочей зоне в течение 8 ч не должно превышать 1 миллионную долю (1 ppm), при этом максимальная доза составляет 5 ppm в течение не более 15 мин [3]. Эти правила являются обязательными. Кроме того, Агентство по охране окружающей среды (*EPA*) регламентирует технологические выбросы в атмосферу в рамках «Закона о контроле над загрязнением воздуха» (*Clean Air Act*) (раздел 112). Эти нормы обычно контролируются государственными агентствами по охране окружающей среды, что может накладывать и накладывает еще более строгие ограничения на источники выбросов.

Таблица 18.1. Отходы винилхлорида, зарегистрированные в Реестре токсичных выбросов (*TRI*)¹, фунты

Год	№ ²	Выбросы на предприятии					Передача на утилизацию	Суммарные отходы на предприятии и вне его
		Суммарные выбросы в атмосферу	Суммарные выбросы в воду	Закатка под землю	Суммарные выбросы в почву	Суммарные выбросы на предприятии		
1988	58	1 440 000	2 060	58	4 410	1 460 000	4 560	1 460 000
1995	48	1 050 000	525	88	1	1 050 000	15 700	1 070 000
1998	55	886 000	78	154	0	886 000	69 800	956 000
1999	51	849 000	106	405	1	850 000	14,100	864 000
2000 ³	51	774 000	177	48 700	0	818 000	628	818 000
2001 ³	52	738 000	102	96 100	1	830 000	1,010	830 000

¹ Источник: Отчет *EPA TRI* за 2001 год.

² Номера в соответствии с отчетом.

³ О заклатке под землю сообщила только одна компания.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Нельзя сказать, что данная информация не может быть воспроизведена в какой-либо форме без письменного разрешения владельца информации. Это не означает, что нельзя копировать

18.2.1. Выбросы в окружающую среду в США

Несмотря на то что дихлорэтилен (ДХЭ) и МВХ выбрасываются в окружающую среду в процессах получения ДХЭ/МВХ и ПВХ, уровень загрязнения был значительно снижен благодаря ряду мероприятий по его предотвращению, введенных в 1970-х гг. Выбросы ДХЭ и МВХ тщательно отслеживаются *ЕРА* и публикуются в открытой печати в Реестре токсичных выбросов (*TRI*) в соответствии с требованиями раздела 313 «Закона о планировании действий по предотвращению чрезвычайных ситуаций и праве общественности на информацию» (*EPCRA*) [4].

Выбросы МВХ в окружающую среду были существенно снижены в соответствии с федеральными нормами и нормами отдельных штатов, а также благодаря добровольным усилиям предприятий по уменьшению выбросов, зарегистрированных в *TRI*. Как показано в табл. 18.1, выбросы в атмосферу составляют более 99% общих выбросов на предприятиях. К тому же общие выбросы, неуклонно уменьшаясь, сократились за последнее десятилетие приблизительно на 40% при росте годового производства приблизительно на 35%.

Индустрии ПВХ также удалось сократить выбросы ДХЭ в окружающую среду. Так суммарные выбросы ДХЭ на предприятиях уменьшились с 780 т в 1988 г. до 113 т в 2001 г. [5].

18.2.2. Допустимые концентрации в воздухе вблизи предприятий

В США выбросы в атмосферу от предприятий-производителей ПВХ сократились более чем на 99% с 1976 г. [6]. По оценкам стандарта *ЕРА* для МВХ 1976 г. среднегодовая концентрация МВХ в воздухе в радиусе пяти миль от завода по производству ДХЭ, МВХ или винила не должна превышать 1 миллиардной доли (ppb) [7].

С 1970-х гг. ряд программ был направлен на контроль загрязнения воздуха вблизи производств для того, чтобы выявить потенциальное воздействие процессов производства винила или других продуктов на жителей, проживающих в этих районах [8]. В случае МВХ обнаруженные концентрации в основном находились ниже пределов обнаружения и в среднем были ниже 1 ppb (2,6 мкг/м³), что соответствует предполагаемым показателям *ЕРА*.

18.2.3. Содержание в рабочей зоне

В 1970-х гг. длительное воздействие высоких концентраций МВХ связывали с появлением у рабочих виниловой промышленности редкой формы рака печени — ангиосаркомы печени. Это заболевание также связывали с диоксидом тория и мышьяком, применяемыми в медицине, а также с использованием анаболических стероидов. В 1997 г. Центры по контролю заболеваемости (*CDC*) США провели пересмотр отчета по МВХ за 1974 г., чтобы «показать процесс оздоровления общества в сфере техники безопасности и охраны здоровья — от первичного выявления новой проблемы... до нацеленной нормативно-правовой реакции, которая практически искоренила новую осознанную проблему». В заключениях Центров по контролю заболе-

ваемости было сказано, что разработка и внедрение в промышленности замкнутого циклического процесса полимеризации «практически полностью исключили воздействие на рабочих» и что «новые случаи ангиосаркомы печени у рабочих, занятых в процессе полимеризации винилхлорида, практически исключены» [9].

Более того, в заключении отчета *OECD SIDS* сказано, что «начиная с 1977 г. за счет постоянного улучшения промышленного оборудования, систем контроля и организации рабочего пространства в США содержание винилхлорида в рабочей зоне были снижено ниже предела в 0,5 ppm, установленного *OSHA*». Исследования Национального института здравоохранения (*NIOSH*), направленные на оценку вреда здоровью, показали, что после 1977 г. концентрация винилхлорида в большинстве случаев находится ниже предела определения. Отсутствуют задокументированные случаи ангиосаркомы печени среди работников заводов по производству винилхлорида, начавших работать в промышленности после введения новых регламентов [10]. Таким образом, было доказано, что ограничение содержания до текущего допустимого уровня в 1 ppm является эффективным средством защиты рабочих.

18.2.4. Диоксины

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ) являются постоянными органическими загрязнителями, образующимися в небольших количествах как побочные продукты сгорания, а также многих природных и промышленных процессов. Их исключительная токсичность, а также широкое освещение в прессе их применения в реактиве «Эйджент орандж» (*Agent Orange*) — дефолианте, используемом во Вьетнаме, привлекли пристальное внимание к регулированию содержания ПХДД/Ф. Образование ПХДД/Ф возможно в основном на двух стадиях жизненного цикла ПВХ: изготовление и конечная утилизация сжиганием.

Несмотря на то что виниловая индустрия никогда не была значимым источником диоксина, неуклонно снижают его выбросы. *EPA* опубликовало Реестр источников диоксина в США на основании данных по выбросам вплоть до 1995 г. (см. табл. 18.2) и провело оценку выбросов диоксина на 2002–2004 гг. [11]. По расчетам Агентства общие выбросы в 1995 г. составляли 3,252 г токсического эквивалента (*TEQ*) и должны были снизиться до 1,106 г *TEQ* к 2002/2004 гг. Снижение обуславливается, в первую очередь, значительным уменьшением выбросов от муниципальных и медицинских печей для сжигания отходов, печей для обжига цемента и вторичной переработки меди.

Этилен и хлор реагируют с образованием дихлорэтилена (ДХЭ), который распадается до винилхлорида и HCl . В «сбалансированном» процессе образовавшийся HCl реагирует с дополнительным количеством этилена в присутствии воздуха или кислорода и катализатора, обычно содержащего медь. Высокомолекулярные побочные продукты этой реакции, называемые «хвостовыми фракциями», отделяются от ПВХ при помощи перегонки. ПХДД/Ф могут содержаться в хвостовых фракциях, как правило, в количестве миллионных долей. Хвостовые фракции уничтожаются либо на одной из стадий интегрального процесса, либо отдельно, с помощью сжигания. Хвостовые фракции не выбрасываются непосредственно в окружающую среду;

18.2. Обзор нормативных документов по мономерам и полимерам (ДХЭ, МВХ, ПВХ) 685

выбросы ПХДД/Ф, если они присутствуют (в гораздо меньшем количестве, чем их образуется), идут из печей для сжигания или через сточные воды. Кроме того, некоторое количество ПХДД/Ф прилипает к частичкам катализатора, которые в конечном итоге попадают в твердые отходы.

Большое разнообразие продуктов, получаемых на различных предприятиях, не позволяет отдельно охарактеризовать выбросы ПХДД/Ф при производстве МВХ. Однако можно обозначить верхний предел этих выбросов, если взять из Реестра токсичных выбросов данные по выбросам всех предприятий, производящих ДХЭ и МВХ. В единицах токсического эквивалента (TEQ) выбросы от всех этих производств в США упали от 30 г в 2000 г. ниже 10 г в 2002 г.

Данные по выбросам диоксина, связанным с производством винила, публикуются по группам: ДХЭ/винилхлорид в воздухе, почве и воде. В соответствии с исследованиями *EPA* суммарные выбросы диоксина от производства винила составляли 13 г TEQ, что составляет менее 1% от выбросов диоксина в окружающую среду в 1995 г.

Таблица 18.2. Реестр источников диоксиноподобных соединений в США: 1987 и 1995 гг.

Источник	1987 Выбросы	1995 Выбросы	Снижение 1987-1995, %
Сжигание твердых городских отходов, воздух	8877,0	1250,0	86
Горение мусорных баков, воздух	604,0	628,0	-4
Сжигание медицинских отходов, воздух	2990,0	488,0	81
Вторичная переплавка меди, воздух	988,0	271,0	72
Печи обжига цемента (сжигание опасных отходов), воздух	117,8	156,1	-88
Шламы сточных вод в почве, почва	76,6	76,6	0
Дровяное отопление жилищ, воздух	89,6	62,8	30
Установки с угольным отоплением, воздух	50,8	60,1	-18
Дизельные грузовые автомобили, воздух	27,8	35,5	-28
Вторичная переплавка алюминия, воздух	16,8	29,1	-79
2,4D (2,4-дихлорфеноксиацетиловая кислота), почва	33,4	28,9	13
Обжиг железной руды, воздух	32,7	28,0	14
Промышленное сжигание древесины, воздух	26,4	27,6	-5
Целлюлозно-бумажные комбинаты, вода	356,0	19,5	95
Печи обжига цемента (сжигание неопасных отходов)	13,7	17,8	-80
Сжигание шламов сточных вод, воздух	6,1	14,8	-148
ДХЭ/винилхлорид, воздух	-	11,2	-
Установки с нефтяным отоплением, воздух	17,8	10,7	40
Крематории, воздух	5,5	9,1	-65

Таблица 18.2 (окончание)

Источник	1987 Выбросы	1995 Выбросы	Снижение 1987–1995, %
Неэтилированный бензин, воздух	3,6	5,6	-56
Сжигание опасных отходов, воздух	5,0	5,8	-16
Печи обжига легковесных заполнителей, опасные отходы, воздух	2,4	3,3	-38
Коммерчески ценные шламы сточных вод, почва	2,6	2,6	0
Варка крафтцеллюлозного щелока, воздух	2,0	2,3	-15
Регенерация катализатора нефтехеработки, воздух	2,24	2,21	1
Этилированный бензин, воздух	37,5	2,0	95
Вторичная переплавка свинца, воздух	1,29	1,72	-33
Шламы целлюлозно-бумажных предприятий, почва	14,1	1,4	90
Сигаретный дым, воздух	1,0	0,8	20
ДХЭ/винилхлорид, почва	-	0,73	-
Первичная выплавка меди, воздух	0,5	0,5	0
ДХЭ/винилхлорид, вода	-	0,43	-
Бойлеры/промышленные печи	0,78	0,39	50
Сжигание покрышек, воздух	0,11	0,11	0
Утилизация отходов в бочках, воздух	0,1	0,1	0
Печи регенерации угля, воздух	0,08	0,06	2
Итого	13 998	3 255	77

18.3. Процессы компаундирования

18.3.1. Исходные материалы

18.3.1.1. ПВХ смолы: безопасное обращение

Общие сведения: ПВХ-смолы могут поставляться в трех формах: суспензия, дисперсия и в массе. Эти термины относятся к процессам полимеризации ПВХ-смолы. Наиболее распространены смолы в виде суспензий. Полимеризация в массе не нашла широкого применения из-за высокой стоимости и опасности для окружающей среды. Дисперсные смолы (эмульсионный полимеризационный процесс) представляют собой смолы с гораздо меньшим размером частиц, содержащих также гораздо большие количества поверхностно-активных веществ (ПАВ), чем в случае суспензионных смол. Основное применение дисперсные смолы находят в жидких полимерных смесях — пластиоляж, однако они также иногда подмешиваются в качестве добавок в другие смеси на основе ПВХ.

Легкотекучие суспензионные смолы могут поставляться без тары (железнодорожные вагоны, грузовые машины) или в расфасованном виде (специальные паке-

ты, в том числе бумажные). Дисперсные смолы, не являющиеся легкотекучими, поставляются в основном расфасованными в пакеты, на платформах.

Хранение: ПВХ-смолы могут храниться на складах или в бункерах. Понятия пределов воспламенения (верхний и нижний пределы взрываемости) в данном случае неприменимы, как и неприменимо понятие температуры самовоспламенения из-за того, что ПВХ воспламеняется чрезвычайно трудно. Для пожаротушения на складах могут быть использованы стандартные средства, такие как вода, сухой порошок или пена. При отсутствии дополнительного источника тепла или огня пламя погаснет самостоятельно. Следует проверять сертификаты безопасности материала (*Material Safety Data Sheets, MSDS*) для того, чтобы быть уверенным в отсутствии добавок, требующих особого обращения.

Необходимо также обращать внимание на влажность окружающего воздуха. Отдельные ПАВ на ПВХ-смолах могут быть гигроскопичными (поглощать атмосферную влагу). Избыточная влажность в процессах компаундирования или переработки может вызывать ухудшение качества материала. Рекомендуется, чтобы как складское оборудование, так и складские операции обеспечивали минимальное воздействие влаги.

Складское оборудование должно, как правило, обеспечивать отсутствие загрязнения в процессах компаундирования и переработки ПВХ. Следует избегать накопления статического электричества. Складские помещения должны адекватно вентилироваться. Поставщики смол и производители оборудования могут контролировать выбор оборудования, а также схемы организации хранения.

Меры противопожарной безопасности. Полимеры на основе ПВХ возгораются очень плохо. При отсутствии существенного внешнего источника тепла или огня пламя гаснет само. В соответствии со стандартом *ASTM D1929* температура возгорания приблизительно равна 391 °C (736 °F), а понятие температуры самовоспламенения в данном случае не используется.

Оборудование пожаротушения должно включать изолирующий противогаз, используемый в режиме избыточного давления. Он необходим для защиты дыхания от воздушных примесей. Побочным продуктом горения является хлороводород (HCl). Для минимизации коррозионного воздействия после пожара показана немедленная очистка поверхностей моющими средствами на водной основе, а также бикарбонатом натрия (пищевой содой). Любые дополнительные требования должны быть описаны в сертификатах безопасности (*MSDS*), получаемых от производителей материалов.

Взрывобезопасность. ПВХ-смолы характеризуются очень низкой вероятностью взрыва. Однако, как и при обращении с любыми порошками, необходимо предотвращать возникновение пылевых облаков и минимизировать источники огня.

Потенциальный вред здоровью. Коммерческие ПВХ-смолы могут содержать следовые количества остаточного винилхлорида (номер *CAS 76-01-4*), однако его содержание должно быть ниже допустимых пределов, установленных *OSHA*. *OSHA* рассматривает винилхлорид как потенциальный канцероген и ограничивает его содержание в соответствии с регламентом *29 CFR 1910.1017* сборника федеральных норм. Проверьте соответствие по сертификатам безопасности (*MSDS*) поставщиков. Правила безопасности приведены ниже.

- *Вдыхание.* При комнатной температуре ПВХ-смола в виде мелких частичек или пыли, как и другие инертные материалы, может вызывать раздражение. При возникновении запыленности используйте соответствующие противопыльные маски.
- При температурах переработки выбросы продукта могут вызывать повреждения. Рекомендуется, чтобы на производствах были обеспечены необходимые меры предосторожности, включая общую и локальную вентиляцию, чтобы обеспечить низкое (ниже нормируемых пределов) содержание в воздухе пыли или паров, выбрасываемых при переработке.
- *Попадание в глаза.* Необходимы те же меры предосторожности, что и для органов дыхания. При попадании пыли необходимо немедленно промыть глаза большим количеством воды. Если раздражение не проходит, обратитесь к врачу.
- *Проглатывание.* Не ожидается никаких вредных эффектов.
- *Попадание на кожу.* Опыт показывает отсутствие каких-либо особых повреждений.

18.3.12. ХПВХ

В этом разделе приведены краткие сведения по аспектам безопасности, охраны окружающей среды и здоровья для хлорированного ПВХ (ХПВХ). Более детально они описаны в разделе 11.5.

Правила обращения с ХПВХ схожи с правилами, разработанными для ПВХ. Пыль от смолы может быть так же опасна, как и в случае ПВХ, поэтому органы дыхания должны быть защищены. Ингредиенты для компаундирования для ХПВХ и ПВХ также схожи и требуют соответствующего обращения. На производствах должны быть обеспечены необходимые меры предосторожности, включая общую и локальную вентиляцию.

Дополнительное содержание хлора в ХПВХ-смолах в сравнении как с ПВХ, так и с другими термопластичными материалами обеспечивает наилучшие характеристики пожарной безопасности среди конечных продуктов, произведенных из этих компаундов. Одно из значительных преимуществ ХПВХ над другими термопластами — высокий предельный кислородный индекс (*LOI*). Для ХПВХ *LOI* равен 60, для ПВХ — 49, для полипропилена — 18. Такое высокое значение *LOI* означает, что ХПВХ не будет поддерживать горение при воздействии очень интенсивного источника тепла или пламени; вместо этого на материалах из ХПВХ будет образовываться вспученный, обуглившийся слой.

Показатели распространения пламени и выделения дыма ХПВХ являются важными характеристиками и часто регламентируются соответствующими ведомствами. Их измеряют в соответствии со стандартом *ASTM E84*. Показатель распространения пламени для ХПВХ компаундов обычно лежит в пределах 4–18, а выделение дыма — в пределах 40–150. Большое количество исследований было направлено на изучение выделения ядовитых паров из материалов, изготовленных из ХПВХ, при воздействии на них высоких температур и пламени. Было показано, что во всех случаях из ХПВХ выделялись хлороводород, монооксид углерода и диоксид углерода. Монооксид и диоксид углерода выделяются из всех материалов при горении

или термическом разложении. Тесты, проведенные Федеральным управлением авиации США и Юго-Западным научно-исследовательским институтом (*Southwest Research Institute*), показали, что воздействие HCl в концентрациях вплоть до 30 000 ppm (3% в воздухе) в течение 5 мин не наносит вреда павианам. Дополнительные исследования, проведенные Институтом вина на павианах в Юго-Западном научно-исследовательском институте, показали, что при воздействии 5000 ppm HCl (0,5% в воздухе) в течение 15 мин у павианов не возникает никаких долговременных легочных эффектов. Это означает, что летальная доза HCl, как минимум, выше 150 000 ppm, а чтобы вызвать нетрудоспособность или смерть, необходима исключительно высокая концентрация HCl. Соответственно, токсичность ХПВХ материалов при горении не выше, чем у обычных конструкционных материалов, таких как древесина.

18.3.1.3. Стабилизаторы

В данном разделе приведены краткие сведения по аспектам безопасности, охраны окружающей среды и здоровья для стабилизаторов ПВХ. Более детально они описаны в гл. 4.

Термостабилизаторы являются важными компонентами компаундов. В соответствии с региональными нормами в разных странах предпочитают использовать разные стабилизаторы для каждого изделия из ПВХ. Например, при стабилизации жестких труб из ПВХ в трубной индустрии США используют оловоорганические меркаптиды, тогда как в Европе переходят со стабилизаторов на основе свинца к технологиям разнообразных смешаннометаллических (кальций/цинк) стабилизаторов. Большинство развивающихся стран при изготовлении труб из ПВХ используют свинцовые стабилизаторы.

ПВХ прошел долгий путь успешного и безопасного применения по всему миру, при этом использовались все известные термостабилизаторы. Стабилизаторы являются реакционноактивными химическими веществами и требуют соответствующего обращения. Большинство коммерческих термостабилизаторов для ПВХ содержат соединения от одного до двенадцати и более металлов, из которых шесть являются наиболее важными с исторической точки зрения: свинец, кадмий, барий, олово, кальций и цинк. Среди этих металлов свинец и кадмий рассматривают как тяжелые металлы.

Миллионы километров стабилизированных свинцом жестких труб из ПВХ и проводов в стабилизированной свинцом гибкой виниловой изоляции непрерывно использовались по всему миру на протяжении десятилетий. Несмотря на исторически безопасное использование свинцовых соединений в виниле, эти соединения требуют должного обращения в процессе изготовления и при компаундировании винила. Управление по технике безопасности и охране здоровья США (*OSHA*) опубликовало Стандарты по свинцу, устанавливающие уровень содержания свинца в воздухе, равный 0,05 мг/м³ в течение 8-часового рабочего дня или 40-часовой рабочей недели [12, 13].

Индустрия ПВХ в США добровольно ограничила применение свинцовых стабилизаторов случаями, когда не может быть найдена никакая технологическая альтернатива. В Европе производители обязались сократить применение свинца на 50%

к 2010 г. и полностью прекратить использование стабилизаторов на основе свинца к 2015 г. [13].

Кадмийсодержащие термостабилизаторы, в основном на основе барий-кадмиевых смешаннометаллических систем, были во всем мире основными коммерческими стабилизаторами в разнообразных эластичных ПВХ до конца 1970-х гг. Кадмий является тяжелым металлом и требует аккуратного обращения при переработке и компаундировании ПВХ. Стандарты по кадмию, введенные OSHA, определяют допустимые дозы и эта же организация осуществляет контроль за разрешениями. В соответствии с этим стандартом предельно допустимая концентрация кадмия в воздухе равна 2,5 мкг/м³ [13, 14]. EPA установила нормы содержания кадмия в Законе о контроле качества питьевой воды. На сегодняшний день предельно допустимое содержание равно 0,005 мг/л [15].

В ранее используемых барий-кадмиевых стабилизаторах кадмий обычно присутствовал в виде карбоксилатов. В последнее время они, по большей части, вытеснены соответствующими карбоксилатами цинка в комбинации с органическими и неорганическими синергистами, такими как специальные фосфористые эфиры, diketоны, цеолиты и гидроталькиты.

Барий продолжают использовать преимущественно в эластичных компаундах. Его чаще всего комбинируют с соединениями цинка. Усредненная по времени пороговая концентрация бария и растворимых соединений бария в воздухе, установленная Американской конференцией правительственных и промышленных специалистов по гигиене (ACGIH TLV-TWA), равна 0,5 мг/м³ [13].

Производители стабилизаторов продолжают работать над замещением бария кальцием в смешаннометаллических стабилизаторах общего назначения.

Некоторые оловоорганические стабилизаторы соответствуют стандартам Управления по надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) и могут быть использованы в виниловых изделиях, контактирующих с пищевыми продуктами. Однако при этом не должна превышать пороговая концентрация (ACGIH TLV-TWA) оловоорганики в воздухе, равная 0,1 мг/м³ [13].

В 1978 г. Международный институт олова (*International Tin Research Institute*) образовал Ассоциацию программ по защите окружающей среды от оловоорганических соединений (ORTEP), в которую входят наиболее крупные производители оловоорганики. ORTEP проводит исследования и стимулирует распространение технической информации, касающейся воздействия оловоорганических соединений на окружающую среду [16].

В конце 1960-х гг. в США и Западной Европе первыми оловоорганическими соединениями, соответствующими стандартам для хранения пищевых продуктов, были признаны диоктилолово малеат, диоктилолово бис(изооктилмеркаптоацетат) и бутилтилооловая кислота. В последующие годы соответствующими были также признаны моно- и диметилолово, сложные оловоорганические эфиры, а также обратный эфир метилолово(изооктилмеркаптоацетат)сульфид. Некоторые оловоорганические стабилизаторы также соответствуют стандартам Национального фонда санитарной защиты (NSF) для использования в трубах для питьевой воды. Стандарт NSF 61, признанный Агентством по охране окружающей среды (EPA) США за критерий безопасного использования, устанавливает общую допустимую концентрацию

(TAC) олова в воде на уровне 0,02 мг/л для моно- и дибутилоловянных соединений и 0,03 мг/л — для моно- и диметилоловянных соединений [15].

Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов США (FDA) в регламенте 21 CFR 178.2650 приводит оловоорганические стабилизаторы, допускаемые к использованию в качестве косвенных пищевых добавок. В Европейском союзе Научный комитет по пищевым продуктам (SCF) установил допустимую норму потребления оловоорганики при контакте с пищей и игрушками.

18.3.1.4. Пластификаторы

В этом разделе приведены краткие сведения по аспектам безопасности, охраны окружающей среды и здоровья для пластификаторов. Более детально они описаны в гл. 5.

На протяжении нескольких лет группа активистов (защитников окружающей среды) критиковала ПВХ в связи с содержанием в нем хлора, ошибочно полагая, что производство, использование и утилизация изделий из ПВХ наносят серьезный ущерб окружающей среде. Позже их внимание сместилось на добавки, используемые в ПВХ, в частности, на металлосодержащие стабилизаторы и отдельные пластификаторы — фталаты. Добавки типа фталатов попали под прицел, так как при определенных условиях небольшие количества могут выделяться из некоторых эластичных виниловых изделий.

За отдельными неполными исследованиями фталатов последовали более детальные, опровергавшие первичные выводы. Кроме того, правительственные агентства во многих странах провели собственные поиски, приведшие к тому же результату: фталаты представляют очень низкий риск для здоровья. Как результат, эфиры фталевой кислоты — один из наиболее изученных классов химических соединений [17, 18].

Токсичность любых веществ является мерой его влияния на живые организмы, которая определяется дозой. Кратковременный токсический эффект вещества определяется эффектом единичной дозы. Параметр, определяющий кратковременную токсичность, — доза, летальная для 50% протестированных животных, приведенная на килограмм массы тела (LD_{50}). Многие регламентирующие организации принимают, что значения LD_{50} выше 5000 мг/кг массы тела отражают низкий уровень токсичности. Исходя из этого критерия эфиры фталевой кислоты считаются нетоксичными при кратковременном воздействии. Кроме того, отсутствие сведений о кожных раздражениях и аллергиях, вызванных действием пластификаторов на основе фталатов, говорит о малой вероятности того, что эти пластификаторы могут спровоцировать возникновение астмы [19].

Долговременный токсический эффект определяется действием вещества на живой организм в течение длительного времени. Было показано, что некоторые эфиры фталевой кислоты вызывают повышение вероятности опухоли печени у крыс и мышей в случаях, когда эти животные получали фталаты в очень больших количествах. Более поздние исследования показали, что фталаты не генотоксичны, пластификаторы не взаимодействуют с геномным материалом. Другие исследования показали, что пероральное введение высоких количеств пластификаторов вызывает изменения, называемые пролиферацией (быстрым размножением) пероксисом

в печени грызунов, тогда как введение тех же пластификаторов другим животным, например мартышкам, не приводит к пролиферации пероксисом и заболеваниям печени. В результате было признано, что рак, вызываемый пролиферацией пероксисом, не встречается у человека [20, 21].

Фталаты также обвиняли в разрушении эндокринной системы, считалось, что они способны вызывать гормональные изменения, приводящие к нарушениям репродуктивной функции. Ряд неподдающихся сомнению исследований показал, что основные коммерческие эфиры фталевой кислоты не являются эстрогенными [22]. В то же время результаты других исследований предполагают, что диэнонилфталат (ДИНФ) и диизодецилфталат (ДИДФ) на влияют на эндокринную систему. За последнее время независимая группа ученых, возглавляемая доктором Эверетом Купом, бывшим министром здравоохранения США, исследовала риски для здоровья, связанные с использованием эластичных виниловых изделий. Данная группа установила, что изделия, пластифицированные диоктилфталатом (ДОФ) и ДИНФ не опасны [23]. Кроме того, исследования рисков для ДИНФ и ДИДФ, проведенные в Европейском союзе, показали, что эти пластификаторы, по всей вероятности, не опасны для взрослых, детей и новорожденных. Позже Комиссия по безопасности продуктов потребления в США объявила игрушки, содержащие ДИНФ, безопасными для здоровья.

Как и все химические вещества, пластификаторы могут попадать в окружающую среду при производстве и транспортировке или при компаундировании и изготовлении эластичных виниловых изделий. Нет доказательств накопления пластификаторов в воде, почве или воздухе благодаря их биологической и фотохимической деградации. Разложение происходит особенно быстро в аэробных условиях; при этом образуются диоксид углерода и вода [24].

Кроме фталатов существуют альтернативные пластификаторы, доступные на рынке: адипаты, тримеллитаты, цитраты, новые полимерные пластификаторы, циклогексаноаты и бензоаты.

18.3.2. Технологические операции

18.3.2.1. Производство и материалы: смола и компаундирование

Суспензионные ПВХ-смолы приобретают свои химические и физические свойства при добавлении других ингредиентов, таких как пластификаторы, стабилизаторы, наполнители, красители, в зависимости от характеристик конечного продукта. Описание оборудования, предназначенного для смешения, экструзии и других способов переработки, приведено в гл. 9.

Большинство производителей изделий из ПВХ покупают компаунды в виде, позволяющем загружать их непосредственно в формующие машины, например в виде гранул, таблеток или в виде порошка. Некоторые крупные предприятия совмещают компаундирование и изготовление конечного изделия на одном объекте, при этом технологические операции в этих двух процессах и факторы опасности, связанные с ними, одинаковы.

Процесс компаундирования включает следующие технологические операции: хранение исходных материалов, взвешивание, смешение, каландрование или экс-

трузию, охлаждение, резку и упаковку для отправки изготовителям конечного продукта. Как и в большинстве других производств, операции с ПВХ подразумевают различные факторы опасности. После того как эти факторы будут определены, процесс компаундирования можно сделать безопасным путем внедрения соответствующих систем управления, безопасных приемов работы и оборудования, безопасного для персонала. В данном разделе рассмотрены некоторые источники опасности и защитные меры, необходимые для обеспечения безопасного изготовления компаундов.

Хранение и обращение с материалами

Исходные материалы должны храниться в изолированном друг от друга виде при постоянном контроле, особенно если конечный продукт будет использоваться для хранения пищевых продуктов, хранения лекарств или в медицине. Защита от загрязнений, повторная герметизация любых открытых упаковок и правильная маркировка — важные факторы при хранении материалов.

Для безопасного и эффективного проведения технологических операций необходимы хорошее освещение, наличие свободных проходов и раздельное хранение материалов. Правильная организация хранения позволяет минимизировать воздействие вредных веществ на персонал и загрязнение исходных материалов, а также обеспечивает безопасные условия для работы. Любые пролитые или просыпанные вещества должны быть немедленно собраны и уничтожены в соответствии с их сертифицированным уровнем безопасности *MSDS*, а также в соответствии с местными и государственными нормами.

Контейнеры с материалами, помещенными в мешки, или бочки не должны штабелироваться более чем в три ряда для достаточной устойчивости. Увеличение высоты возможно только при наличии соответствующих стальных стеллажей. Необходимо пересмотреть правила противопожарной безопасности, чтобы определить, не требуется ли дополнительная система разбрызгивания. Для безопасной установки и извлечения материалов с помощью погрузчиков требуется достаточное пространство для их маневрирования. Рекомендуется не хранить материалы в тех местах, где погрузчикам пришлось бы работать на наклонной поверхности. Упаковка контейнеров в пленку увеличивает устойчивость и уменьшает потери материалов из плохо упакованных или выпавших пакетов при транспортировке. При разрезании ремней на контейнере необходимо проявлять осторожность, чтобы избежать их резкого высвобождения. При выполнении операций рабочие должны надевать перчатки и защитные очки с боковыми щитками.

При хранении бочек с жидкостями необходимо наличие дополнительно изолированного помещения или контейнеров с дополнительной защитой. Это обеспечит безопасность при разливе жидкости в случае внезапной разгерметизации бочки.

Для доступа в бункеры, транспортные или промышленные емкости необходимо использовать промежуточные камеры [25]. При доступе к оборудованию и его обслуживании необходимо выполнять процедуру блокировки и опломбирования участка электрических коммуникаций [26]. В зависимости от размера и характера материалов, хранящихся в емкости, могут понадобиться ремни безопасности и внешнее наблюдение.

Для обеспечения необходимой противопожарной защиты в хранилищах необходимо выполнение как местных правил противопожарной безопасности, так и рекомендаций из правил Национальной ассоциации противопожарной безопасности (NFA) [27]. Некоторые из упаковочных материалов, пластификаторов, стабилизаторов и смазочных материалов горючи.

Весь персонал, работающий с пылящими порошками, например, при взвешивании или выгрузке, должен быть снабжен респираторами [28]. Респираторы также необходимы при чистке складских отсеков, бункеров, а также оборудования для взвешивания и перемешивания.

Факторы риска при использовании оборудования

На всех производствах, занятых компаундированием пластмасс и изготовлением пластиковых изделий, присутствуют многочисленные факторы риска и существует опасность контакта персонала с вредными веществами. При компаундировании ПВХ используются тяжелое оборудование с вращающимися элементами, опасное сырье, горячая вода; работа проходит в шумных условиях. Процесс подразумевает использование большого количества материалов, характеризующихся разнообразными физическими факторами риска. Для обеспечения безопасной рабочей обстановки необходимо использовать соответствующие механические экраны и средства электрической безопасности. Оборудование должно снабжаться механическими экранами [29] и должно соответствовать электрическим стандартам [30]. Любые технические требования, выходящие за рамки минимальных требований OSHA, должны соответствовать правилам и локальным нормам по использованию средств безопасности, а также правилам строительства. В помещениях с мокрыми полами крайне желательна, а зачастую и обязательна, защита от замыканий на землю.

Процесс компаундирования начинается со взвешивания различных сырьевых материалов, при этом необходим контроль за содержанием вредных веществ в соответствии с нормами OSHA [31]. Для некоторых добавок, таких как стабилизаторы на основе солей свинца, существуют специальные требования [32]. Некоторые исходные материалы могут создавать взрывоопасные пылевые скопления и, соответственно, требуют специального обращения, детально описанного в стандартах OSHA [33].

Для операций взвешивания и смешения необходимо наличие хорошо спроектированных вытяжных отверстий и вытяжной вентиляции. Вытяжная вентиляция должна быть оборудована системой сбора пыли и должна быть взрывозащищенной.

После замешивания порошкообразных и жидких добавок в ПВХ-смола процесс компаундирования может продолжаться на двухвальцовых каландрах и оборудовании с горячими поверхностями. Безопасные приемы работы должны исключать любую возможность получения ожогов. Вокруг соответствующего оборудования целесообразно обозначить зону возможного получения повреждения. При работе внутри обозначенной зоны возможного получения ожога необходимо применять маски, термозащитные рукавники, перчатки и передники.

Оборудование и проходы вокруг него должны быть четко размечены; все потенциальные факторы риска должны быть учтены. Для защиты проходов должны использоваться поручни и подобные защитные устройства.

Другие стадии производства могут включать экструзию, охлаждение в охлажденном слое охладителя и упаковку. В этих частях процесса безопасное проведение технологических операций направлено на защиту от возможных порезов и высоких уровней шума.

Прежде чем открывать любое оборудование, используемое при компаундировании, для очистки и обслуживания необходимо заблокировать и опломбировать участок электрической сети. Запрещается ремонтировать или чистить нагреваемое или движущееся оборудование, пока оборудование не будет проверено на безопасность и пока все операторы не заблокируют свои персональные участки.

На компаундирующих предприятиях иногда присутствуют высокие уровни шума, особенно при резке лент или нитей на гранулы. Шумоизоляция отрезного и шлифовочного оборудования является лишь частичным решением, позволяющим снизить уровень шума возле машин ниже 85 дБ. В случае воздушных компрессоров и вентиляторов, используемых для подачи воздуха в транспортные системы, можно применять инженерные решения типа размещения шумного оборудования в удаленных местах. Между технологическими линиями необходимо предусматривать соответствующие промежутки. При невозможности снизить уровень шума, используя инженерные решения, данные участки должны быть помечены как участки с высоким уровнем шума, требующие применения средств защиты органов слуха, таких как беруши.

Температура воды в охлаждающих емкостях, применяемых для охлаждения нитей перед гранулированием, может достигать опасных значений. Охлаждающие емкости должны быть спроектированы должным образом для предотвращения выплескивания горячей воды. Зона возможного получения ожога должна быть размечена на полу вокруг емкостей на достаточном расстоянии, а весь персонал при входе в опасную зону должен одевать защитную одежду.

В конце линии компаундирования материал запаковывается, например, в 50-фунтовые мешки, 2000-фунтовые ящики или отправляется в крупногабаритных емкостях по железной дороге или с помощью грузовиков.

Отходы и выбросы

Твердые отходы от технологических операций в процессе компаундирования включают упаковочный материал от сырья, деревянные контейнеры, пыль из пылесборников, мусор с полов, пластиковые обрезки, ленты или нити, смазочные масла, отходы от чистки линий подачи пластификаторов и стабилизаторов, а также технологический продукт, не соответствующий требованиям.

Некоторые из отходов могут быть классифицированы как «опасные», исходя из результатов проверки EPA на токсичные металлы, а также исходя из знания процесса, как обозначено в Законе о сохранении и восстановлении ресурсов (RCRA). Полная ответственность за правильное обращение с отходами в ходе всего процесса, включая утилизацию, лежит на производителе.

Любое действие должно быть направлено на минимизацию количества отходов и побочных продуктов. В случае генерации отходов в процессе производства в первую очередь необходимо рассмотреть возможность их повторного использования. При невозможности возврата в производство отходы должны быть проанализированы

для их классификации в соответствии с *RCRA*. Как минимум, отходы должны быть подготовлены и одобрены к утилизации. Движение всех отходов должно быть за-протоколировано с указанием названия и контактной информации утилизирующей компании, а также местонахождения и контактной информации места захоронения. Данная информация должна храниться на предприятии все время.

Как правило, операции компаундирования производят минимальное количество сточной воды. Сточные воды обычно удовлетворяют требованиям большинства муниципалитетских постановлений. Ниже приведены типичные ограничения, встречающиеся в городских постановлениях [34].

- < 350 мг/л общего количества взвешенного твердого вещества (*TSS*);
- < 350 мг/л — биологическая потребность в кислороде в течение 5 сут (*BOD5*);
- уровень pH 6,0–9,0;
- < 100 мг/л масел и твердых жиров.

Необходимо проверять все городские требования по месту нахождения места захоронения для учета специальных требований. В дополнение к городским требованиям *USEPA* приняла ограничения на сточные воды, накладывающие дополнительные требования на сброс воды в процессе производства.

EPA обнародовало два стандарта, накладывающие ограничения на сточные воды от процессов литья под давлением и термоформования. Один стандарт применяется к литью и формованию при изготовлении сырого промежуточного пластичного материала, предназначенного для отгрузки на другие предприятия [35]; другой — к процессам производства готовых изделий [36].

Данные стандарты определяют и подробно описывают требования для Наилучшей практически осуществимой технологии предотвращения загрязнений (*BPT*), Наилучшей разработанной технологии (*BCT*), Наилучшей имеющейся технологии (*BAT*), Нормы выбросов для новых источников вредных веществ (*NSPS*), Нормы предочистки для существующих источников (*PSES*) и Нормы предочистки для новых источников (*PSNS*).

Производственные выбросы в атмосферу иногда содержат видимые примеси дыма от процессов экструзии или каландрования, который представляет собой полетучие соединения, образующиеся из жидких стабилизаторов и пластификаторов, используемых в компаундах. Нормы по атмосферным выбросам в компаундировании опубликованы *USEPA* [37]. Границы обычно гораздо выше, чем реальные выбросы в процессах компаундирования. Лабораторные анализы компаундов и выбросов в процессе компаундирования показали хорошую корреляцию с реальными показателями крупномасштабных производств [38].

В Законе о всесторонней защите окружающей среды, компенсациях и ответственности при ее загрязнении (*CERCLA*) *EPA* опубликовало правила контроля за утечками или выбросами в окружающую среду опасных материалов [39]. О любой достаточно крупной утечке материала, внесенного в список, должно быть заявлено в национальный центр реагирования, государственному координатору по ликвидации чрезвычайных ситуаций и местному координатору по ликвидации чрезвычайных ситуаций в течение 15 мин после обнаружения. Невыполнение этого требования может повлечь за собой серьезные санкции. Для каждого материала, применяемого

на производстве, необходимо, в соответствии с правилами, установить минимальное количество, при выбросе которого в окружающую среду требуется заявить в вышеперечисленные организации.

Информационные руководства *EPA* дают обзор резиновой и пластиковой промышленности, описание процессов и сведения по применимым нормам и правилам [40].

18.3.2.2. Содержание вредных веществ и выбросы в рабочей зоне

После введения в конце 1970-х гг. изменений в технологический процесс в США уровень остаточного содержания винилхлорида в смоле значительно снизился с уровня выше 500 ppm до текущего современного уровня ниже 1 ppm [41]. Уровень МВХ в воздухе рабочей зоны при хранении, транспортировке и термической обработке ПВХ-смола также снизился. Оценочные диффузионные модели предсказывают, что содержание в воздухе рабочей зоны при переработке сегодняшних смол будет ниже 0,05 ppm (в основном ниже 1 ppm по остаточному МВХ) [42], а реальные заявляемые количества оказались невыявляемыми [43].

Форрест с соавторами исследовали выбросы при переработке нескольких термопластов, включая пластифицированный ПВХ [44]. Направленные на воспроизведение реальных условий рабочего пространства исследования показали, что, хотя в зоне процесса выявляется большое количество химических веществ, содержание ни одного из них во всех исследованных ситуациях не превышало существующие нормы. Хлороводород — известный продукт разложения поливинилхлорида при перегреве — не обнаружен. Исследователи также не смогли обнаружить присутствие МВХ вблизи оборудования для переработки жестких и эластичных виниловых полимеров.

В 1995 г. Институту винила было поручено провести исследование процессов экструзии жестких виниловых материалов [45]. Были изучены процессы и оборудование, применяемое обычно для смешения и экструзии жестких компаундов ПВХ, используемых при изготовлении виниловых труб, оконного профиля и сайдинга (внешней обшивки стен). Взятие образцов и тестирование проводились в соответствии с образцовыми методиками и спецификациями *EPA* и под его контролем. Выбросы летучих органических веществ при переработке жесткого ПВХ составляли приблизительно 0,054 г/кг, при этом содержание ни одного из опасных веществ, включая винилхлорид, бензол и толуол, не доходило до предела обнаружения.

18.3.2.3. Безопасность

В сегменте виниловой промышленности, занимающемся изготовлением конечного продукта, большое внимание уделяется безопасности рабочих. В 2002 г. *OSHA* и *SPI* пришли к соглашению об организации альянса, содействующего повышению безопасности и охране здоровья рабочих. Основное направление деятельности альянса — предоставление рабочим информации и рекомендаций, которые помогут защитить их здоровье и обеспечить безопасность. Информация, в частности, касается обнаружения и устранения различных факторов опасности. Особое внимание уделяется предотвращению ампутаций, а также уменьшению и предотвращению воздействия эргономических факторов опасности [46].

Один из продуктов деятельности альянса — курс по безопасной работе на термопластавтомате, помогающий определить виды травм, которые можно получить при работе на этой машине, и способы избежать этих травм. Альянс также участвовал в разработке ряда компьютерных программ (*eTools*) OSHA — такие программы содержат рекомендации и меры по безопасности при работе на литьевой машине [47].

18.3.2.4. Пыль ПВХ

В 2001 г. Институту винила было поручено составление обзора существующей литературы по пыли ПВХ [48]. После рассмотрения и изучения более 120 работ исследователи пришли к заключению, что длительное воздействие высоких концентраций пыли ПВХ, в основном из эмульсионных смол, может подавлять механизм очищения легких у животных, что приводит к формированию доброкачественного пневмокониоза. Благодаря своим уникальным свойствам эмульсионные смолы с малым размером частиц могут применяться только в специализированных приложениях. Поэтому смолы используют при производстве только 4% всего объема производства ПВХ. Общее число рабочих, потенциально контактирующих с эмульсионными смолами, ограничено. С другой стороны, эмульсионные смолы часто перевозятся в меньших по размеру контейнерах и могут требовать большего количества ручных операций по сравнению с суспензионными смолами, которые чаще транспортируются в крупногабаритных контейнерах. В США OSHA установило следующие обязательные нормы по содержанию пыли этого типа: 15 мг/м³ TWA для вдыхаемой пыли и 5 мг/м³ для взвешенной пыли.

18.3.3. Изготовление изделий

18.3.3.1. Общие сведения

Изготовление изделий из ПВХ может начинаться со смешения и компаундирования основного сырья или может проводиться с использованием гранул, поставленных производителем. В любом случае присутствуют схожие факторы опасности, которые связаны с работающими машинами, использующими для производства тепло и давление. Крупномасштабные и крупнотоннажные предприятия, производящие готовые изделия, обычно включают операции смешения и компаундирования в собственную технологическую цепочку.

Чем меньше машин используется на предприятии и чем меньше действий необходимо совершать с сырьем, тем меньше потенциальная опасность для персонала. Отходы при изготовлении изделий, как правило, представляют минимальную опасность для здоровья человека и для окружающей среды [49].

Пластиковые обрезки и бракованная (низкокачественная) продукция, как правило, пригодны для возврата в производство изделий или могут быть переработаны в побочный продукт. Все материалы, не пригодные для повторного использования, могут быть захоронены на полигоне класса D при условии прохождения теста на токсичность EPA. Материалы, не прошедшие тест EPA на токсичность, могут быть захоронены на полигоне класса C.

Сточные воды процессов изготовления изделий обычно могут быть выведены на муниципальные станции водоочистки. Содержание загрязняющих веществ в воде, скорее всего, не будет превышать любые муниципальные требования. Те загрязняющие вещества, которые все же содержатся в небольшом количестве в сточных водах, обычно включают следы смазочных масел из механизмов, химикаты для очистки оборотной охлаждающей воды и частички пластика.

Выбросы в атмосферу и воздействие на персонал обычно пренебрежимо малы при условии обеспечения достаточной вентиляции рабочей зоны. Контроль за содержанием вредных веществ необходим в случае нанесения покрытий или окрашивания изделий [50].

18.3.3.2. Факторы опасности, связанные с оборудованием

В процессах изготовления изделий используется более широкий спектр разнообразных механизмов и технологических операций, чем в процессах компаундирования. Отчеты OSHA по несчастным случаям на производстве свидетельствуют о повышенном уровне опасности и травматичности в процессах, использующих прессы, термопластавтоматы и другое подобное тяжелое оборудование с движущимися частями.

В соответствии с правилом OSHA 29 CFR 1910.216 все такие механизмы должны быть огорожены и экранированы, при этом для обеспечения правильной эксплуатации и сохранности оборудования необходимо проведение тщательного планово-профилактического обслуживания и ремонта.

Многие производственные операции используют высокоскоростное, сложное, автоматизированное оборудование, подающее продукцию на конвейерные ленты и упаковочные машины. Операторы и обслуживающий персонал должны быстро реагировать на любые неисправности оборудования для предотвращения больших потерь материалов и изделий. Важными факторами снижения аварийности являются правильное проектирование оборудования и обучение операторов.

Список травм, получаемых при использовании ножей и работе с горячими материалами и подлежащих регистрации, включает падения, ожоги, порезы и растяжения.

В табл. 18.3 приведено сравнение данных Бюро трудовой статистики США по несчастным случаям за 2002 г. для различных процессов производства пластмассовых изделий [51].

Можно отметить, что количество происшествий при производстве изделий и синтетических материалов (смола) составило около половины количества происшествий перерабатывающего сектора отрасли, равного 7,2. Эти данные отражают вклад как работодателей, так и персонала в обеспечение безопасности при производстве материалов и заставляют стремиться к дальнейшему снижению этих показателей за счет лучшей подготовки кадров и более совершенного проектирования оборудования.

Таблица 18.4 содержит выборочные данные Бюро трудовой статистики США за пять лет и демонстрирует тенденцию к снижению числа несчастных случаев благодаря вкладу промышленности в создание безопасных условий труда [51].

Таблица 18.3. Количество несчастных случаев при производстве пластмассовых изделий

Федеральные данные	Несчастные случаи, на 100 рабочих		
	Код стандартной промышленной классификации	Все несчастные случаи / болезни	Количество пропущенных рабочих дней
Разные пластиковые изделия, не отнесенные к другим категориям	308	9,0	5,2
Пластиковые пленки и листы	3081	8,0	5,2
Пластиковые профили	3082	6,8	3,6
Ламинированные пластиковые панели и листы	3083	6,6	3,9
Пластиковые трубы	3084	7,5	3,7
Пластиковые бутылки	3085	6,5	3,5
Изделия из вспененных материалов	3086	8,4	4,7
Собственное компаундирование приобретенных смол	3087	7,9	5,2
Пластиковое сантехническое оборудование	3088	8,8	5,0
Пластиковые изделия, не отнесенные к другим категориям	3089	9,9	5,6
Переработка		7,2	4,1
Пластики и синтетические материалы	282	3,1	1,8
Оборудование для переработки	3542	11,4	5,5
Упаковочные машины	3565	5,5	2,8

Таблица 18.4. Тенденция изменения количества несчастных случаев по данным Бюро трудовой статистики США

Федеральные данные	Код стандартной промышленной классификации	Несчастные случаи, на 100 рабочих				
		1998	1999	2000	2001	2002
Все производство	-	9,7	9,2	9,0	8,1	7,2
Пластики и синтетические материалы	282	3,1	4,2	4,0	3,8	3,1
Разные пластиковые изделия, не отнесенные к другим категориям	308	11,4	10,3	10,5	8,6	9,0

18.4. Применение

С момента изобретения ПВХ на его основе были разработаны тысячи различных продуктов для сотен рынков. Благодаря важной роли этого материала в строительных и конструкционных материалах, в основном из-за его долговечности, присущей ему огнестойкости и большого разнообразия модификаций (от жесткого до

включает за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственности (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Несанкционированное использование материалов, опубликованных на сайте Катбука, является нарушением законодательства Российской Федерации об авторском праве и интеллектуальной собственности.

входит за собой гражданско-правовую (УК РФ Ст.125,125.1,125.2 до 5 млн. руб), административную и/или уголовную ответственности (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

эластичного), ПВХ называют «инфраструктурным пластиком». В данном разделе описаны наиболее крупные и структурированные рынки ПВХ (см. рис. 18.1); особый акцент сделан на перспективных аспектах безопасности, охраны окружающей среды и здоровья.

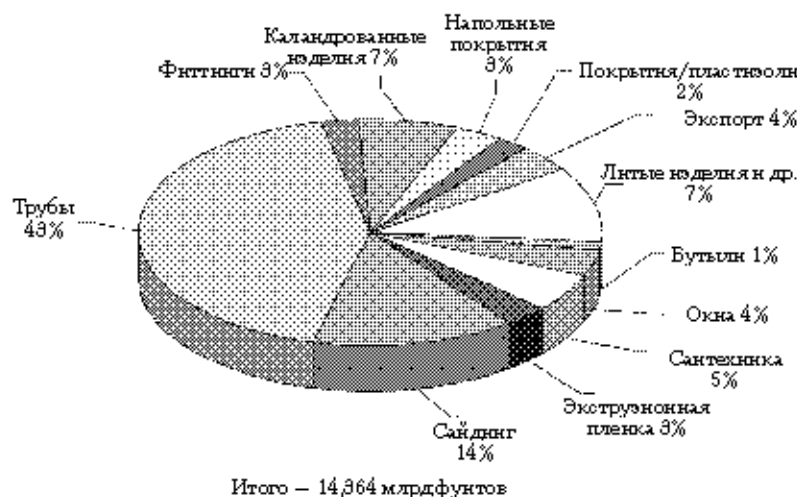


Рис. 18.1. Рынок изделий из ПВХ, 2000 г. Данные по США и Канаде, содержание смолы. В напольные покрытия входят каландрованные и с нанесенным защитным слоем. Источник: Ассоциация прогрессивного обмена информацией (APC)

18.4.1. Строительство

С точки зрения безопасности, защиты окружающей среды и здоровья обсуждение изделий на основе ПВХ стоит начать с изделий, применяющихся при строительстве зданий и других сооружений, так как в этой области используется более двух третей винила. Существует две основные категории виниловых продуктов: из жесткого (непластифицированного, иногда обозначаемого как «нПВХ») и эластичного (пластифицированного) ПВХ. Начнем с четырех самых больших областей применения жесткого ПВХ. Трубы и фитинги, сайдинг, окна и заборы/настилы/перила.

18.4.1.1. Трубы и фитинги

Преимущества ПВХ с точки зрения безопасности, защиты окружающей среды и здоровья наилучшим образом демонстрируются при использовании труб, изготовленных из этого материала. Жесткие трубы из ПВХ доказали свою долговечность и экономичность в сравнении с традиционными металлическими и цементными трубами. Первые трубы из ПВХ были введены в эксплуатацию в Германии в 1934 г. [52] и впервые представлены в США в 1951 г. Сегодня трубы из ПВХ используются в самых различных областях: например, для питьевой воды, водных стоков, дренажа,

Полное наименование книги: «ПВХ: свойства, применение, безопасность». Автор: ЦОП «Профессия». Издатель: ЦОП «Профессия». Год издания: 2014. Объем: 144 стр. ISBN: 978-5-905100-08-8

водопроводных систем, промышленных трубопроводов, телефонных и электрических кабелепроводов и газопроводов. Для обеспечения наилучших потребительских свойств в каждой из этих областей проводились отдельные разработки.

Продолжительность использования и охрана природных ресурсов

Трубы, установленные в 1934 г. (более 70 лет назад) были отремонтированы и продолжают соответствовать первоначальным требованиям [49]. Результаты такого длительного испытания доказывают, что при правильной установке виниловые трубы на протяжении 100 лет не вызовут проблем в эксплуатации в любой местности. Документально доказано, что трубы из ПВХ ломаются реже, чем металлические трубы [53], что приводит к существенному снижению денежных затрат и уменьшению потерь воды. За счет коррозионной стойкости трубы из ПВХ не загрязняют воду или стоки. Уменьшение количества поломок сокращает вероятность затоплений, нарушений снабжения и других неприятностей, связанных с неисправностями трубопроводов. Кроме того, стойкость труб из ПВХ к электрохимической коррозии исключает попадание продуктов коррозии или других веществ в воду, таким образом гарантируя ее качество. Все эти преимущества, как и преимущества, описанные в следующем параграфе, становятся еще более значимыми будучи помноженными, как минимум, на сто лет эксплуатации миллионов километров труб по всему миру.

Безопасность и охрана здоровья

Аспекты безопасности и охраны здоровья всегда были на первом месте при использовании виниловых труб. В Северной Америке трубы из ПВХ проверяются на соответствие всем требованиям национальных стандартов для питьевой воды США и Канады посредством сертификации такими организациями, как Национальный фонд санитарной защиты (*NSF*), *Underwriter Laboratories (UL)* и *CSA* [54].

Исследования, проведенные Институтом винила вместе с Ассоциацией поливинилхлоридных труб *Uni-Bell*, подтвердили, что в процессе экструзии труб из ПВХ не происходит никакого существенного загрязнения воздуха [45]. Готовая труба из ПВХ является практически инертной и не причиняет вреда окружающей среде.

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

Изготовление труб из ПВХ — малоотходное производство [55]. Как и в случае большинства других виниловых продуктов, производители обычно берут все чистые отходы от труб или фитингов, перемалывают их и используют повторно, удостоверившись, что они соответствуют всем требованиям и технологическим спецификациям. Потребительские и промышленные виниловые материалы после их использования также могут подвергаться переработке в целях производства труб для определенных целей. К примеру, стандарт *ASTM F1760* позволяет использовать до 60% потребительских и до 100% промышленных отработанных материалов в центральном слое стенок труб, предназначенных для стока или дренажа воды. После установки и применения в полевых условиях трубы из ПВХ также могут быть возвращены в производство. Трубы из ПВХ настолько долговечны, что их переработка в целях повторного производства является несущественным, но все же одним из вариантов окончания жизненного цикла.

Эффективность использования энергии

Производство труб из ПВХ является энергетически эффективным. Исследование, проведенное *Franklin & Associates* [57], выявило, что производство труб высокого давления, используемых в строительной и транспортной промышленности, требует на 60 000 триллионов килоджоулей энергии меньше, чем производство железных и цементных труб. К тому же, поскольку трубы из ПВХ легче, чем трубы из альтернативных материалов, на их транспортировку также тратится меньшее количество энергии.

По этим причинам трубы и фитинги из ПВХ кардинальным образом изменили строительную промышленность. Они стали символом жизнеспособности виниловой промышленности и заслужили устойчивый спрос на рынке. При отличных перспективах дальнейшего глобального роста трубы и фитинги из ПВХ продолжают вносить свой вклад в безопасность и защиту окружающей среды и здоровья общества в обозримом будущем [58].

18.4.1.2. Сайдинг, окна и заборы/настилы/перила

18.4.1.2.1. Сайдинг

За последние 35 лет популярность винилового сайдинга (наружной обшивки стен) увеличилась за счет его долговечности, простоты в обслуживании, универсальности и низкой стоимости. На сегодняшний день дизайнерам предоставлен огромный выбор винилового сайдинга и аксессуаров.

В настоящее время виниловый сайдинг занимает около 44% рынка материалов, предназначенных для внешней отделки жилых и малых коммерческих зданий [59]. И хотя иногда считают, что виниловый сайдинг предназначен только для внешней отделки жилых зданий, его все чаще и чаще используют в строительстве малых коммерческих зданий, включая пансионаты, многоквартирные дома и офисные парки. Растущее признание и быстрое увеличение рынка винилового сайдинга за последние 20 лет привели к улучшению экологической обстановки.

Продолжительность использования и охрана природных ресурсов

Виниловый сайдинг зачастую вытесняет или заменяет алюминиевый сайдинг и деревянные покрытия. Большая часть винилового сайдинга, установленного за последние 35 лет, до сих пор в хорошем состоянии. Виниловый сайдинг требует минимального ухода или вообще может не обслуживаться: он не требует чистки, покраски, защиты от ржавчины и влаги, сильнодействующих чистящих веществ.

Не менее важным фактором, чем долговечность и отсутствие необходимости в уходе, является способность внешней отделки противостоять влаге, гнили и плесени. Отсутствие необходимости в ремонте может сэкономить большое количество ресурсов, времени и денег, необходимых для поддержания экологической ситуации в других местах. Например, ключевое отличие между кирпичом и винилом — это то, что кирпич может служить хранилищем влаги, а винил не может. Кирпич поглощает дождевую воду и удерживает ее во внутренней пористой структуре. Виниловый сайдинг не содержит пор и не поглощает дождевую воду. Когда резервуар с влагой находится на внешней стороне стены, он может служить источником воды [60].

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

Характеристики винилового сайдинга неуклонно улучшаются благодаря развитию технологии экструзии, специальных добавок и тщательного контроля качества. В 1998 г. Институт винилового сайдинга (*VSI*) создал и внедрил программу сертификации продуктов, основывающуюся на стандарте *ASTM D3679*. Виниловый сайдинг, сертифицируемый в рамках Программы сертификации винилового сайдинга *VSI*, проверяется независимой лабораторией: он должен соответствовать или превосходить требования *ASTM D3679*, являющегося промышленным стандартом качества. Сертифицированный виниловый сайдинг должен пройти строгое испытание на ветровые нагрузки, устойчивость к погоде, ударам и другие критерии.

Виниловый сайдинг и аксессуары пригодны для переработки как до использования (обрезки при производстве и строительные отходы), так и после использования (в конце срока службы). Обрезки винилового сайдинга до или после использования обычно находятся в состоянии, замечательно подходящем для переработки; использование специальных коллекторов минимизирует загрязнение винила другими материалами. Институт винила постоянно организует сбор обрезков винилового сайдинга на строительных объектах благотворительного общества *Habitat for Humanity* и обеспечивает его переработку в дренажные, сливные и вентиляционные трубы. Несколько предприятий перерабатывают большие объемы винилового сайдинга на коммерческой основе.

Привлечение внимания к правильной установке и правильному выбору материалов посредством обучения, руководств и видеоматериалов позволит уменьшить количество обрезков в процессе строительства и ремонта. Производители и дистрибьюторы винилового сайдинга имеют устоявшуюся традицию дарить остатки снятых с производства моделей/цветов сайдинга и других продуктов благотворительным организациям, чтобы не выбрасывать нераспроданный товар.

Виниловый сайдинг по своей природе годится для переработки, как и любой термопластичный полимер, его можно многократно размалывать, переплавлять и формовать в разнообразные новые изделия. Переработанный виниловый сайдинг может быть использован в ряде областей, среди которых:

- напольные покрытия;
- древесно-пластиковые композиты для наружной фурнитуры, заборов и настилов;
- ирригационные и сливные трубы;
- электрические каналы;
- съемные отделочные панели для домов.

Эффективность использования энергии

Производство килограмма винила требует значительно меньшего количества энергии, чем производство килограмма алюминия [54]. Меньшие затраты энергии означают меньшее воздействие на окружающую среду посредством загрязнения воздуха, почвы и воды. Виниловый сайдинг гораздо легче, чем некоторые альтернативные материалы, такие как кирпич, волокнистый цемент, что приводит к экономии энергии и топлива при транспортировке.

Внешняя отделка здания, которую легко устанавливать, которая служит десятилетиями и практически не нуждается в обслуживании или ремонте на протяжении всего срока использования, — это мечта любого домовладельца. С учетом других экономических ресурсов и с учетом отсутствия обслуживания и ремонта, виниловый сайдинг вносит значительный вклад в охрану окружающей среды.

18.4.12.2. Окна

Использование ПВХ в производстве оконных рам началось в Европе в 1954 г. задолго до его прихода в США и, как и применение винилового сайдинга, быстро выросло в объемах за 1980–1990-е гг. Его способность заменять древесину и, таким образом, сохранять при этом лес, сыграла важную роль в защите окружающей среды в Европе.

Виниловые окна используются во многих типах жилых и малых коммерческих зданий, начиная от школ и офисных парков и заканчивая многоквартирными домами, пансионатами и отелями. Виниловые окна устроены практически так же, как и алюминиевые или деревянные, однако ячеистая экструдированная виниловая рама обеспечивает экономию энергии, долговечность и простоту в обслуживании.

Некоторые производители окон также предлагают деревянные окна с защитным виниловым покрытием. Если нет специальных упоминаний, информация, приведенная в данном разделе, относится исключительно к полностью виниловым окнам.

Продолжительность использования и охрана природных ресурсов

При остеклении зданий, например в окнах или стеклянных дверях, винил соперничает с материалами, такими как древесина, и явно превосходит алюминий, предлагая сравнимую или лучшую энергетическую эффективность, эстетичность, широкие дизайнерские возможности и низкую стоимость и сохраняя при этом природные ресурсы.

Срок службы виниловых окон после их установки обычно совпадает со сроком службы дома или здания. В этом заключается существенное отличие от деревянных окон, так как на протяжении всего жизненного цикла виниловые окна полностью избавляют от применения красок, морилок, растворителей и разбавителей. Еще важнее то, что виниловые окна экономят время и средства на ремонт или замену каких-либо элементов, что бывает необходимым для поддержания других типов окон, а сэкономленное время и средства можно потратить на поддержание окружающей среды каким-либо другим способом.

Виниловые окна обладают преимуществом сберегать ресурсы на протяжении всего жизненного цикла, так как винил сам по себе является эффективным изолирующим материалом. Рамы и углы свариваются, что обеспечивает максимальную прочность и защиту от проникновения воздуха и влаги.

Эффективность использования энергии определяется многими факторами, однако измерения типичных коэффициентов теплопередачи, отражающих скорость проникновения тепла через окно или стеклянную дверь, показали, что винил является таким же качественным или даже лучшим материалом для рам. Например, типичный коэффициент теплопередачи виниловых окон находится в пределах 0,3–0,5, при этом меньшее значение означает меньший поток тепла и, соответственно, лучшую теплоизоляцию. Коэффициенты теплопередачи деревянных окон находятся

в тех же пределах, тогда как окна, покрытые алюминием или винилом, характеризуются значениями 0,4–0,6, а полностью алюминиевые окна — значениями 1,0–2,2.

По этой причине энергоэффективные виниловые окна часто имеют маркировку Национального совета по оценке остекления (*NFRC*) или Агентства по охране окружающей среды США и программы Департамента энергетики США «*Energy Star*». Для получения такой маркировки изделия должны снижать потребление энергии, снижать коммунальные платежи и способствовать защите окружающей среды. Изделия, имеющие маркировку «*Energy Star*», должны также соответствовать таким критериям, как ограничение содержания вредных веществ внутри помещений, доступ свежего воздуха и комфортная температура.

Энергетическая эффективность виниловых окон снижает потребление энергии, необходимой для обогрева или охлаждения жилищ или строений, снижая выбросы парниковых газов, связанных с работой угольных тепловых электростанций. Использование в окнах винила вместо альтернативных материалов позволяет США экономить почти 2 триллиона британских тепловых единиц энергии в год — энергии, достаточной для обеспечения потребностей в электричестве 20 000 домов на одну семью [57].

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

На протяжении многих лет с момента внедрения виниловых окон производители непрерывно улучшают их качество с помощью применения высокотехнологичного дизайна и более совершенных технологий экструзии, специальных добавок и более эффективного процесса изготовления. Хороший пример снижения потребления материалов — уменьшение средней толщины стенки виниловых окон на целых 40% [61] при непрерывном улучшении качества и эффективности.

Для подтверждения качественной конструкции и эксплуатационных показателей многие виниловые окна проходят процедуру сертификации с привлечением независимых программ и испытательных лабораторий в соответствии с жесткими промышленными стандартами, такими как *ANSI/AAMA/WDMA 101/1.S.2*.

Виниловые оконные профили пригодны для вторичной переработки в целях повторного использования как до использования (производственные и строительные отходы), так и после использования (демонтаж в конце срока службы). Винил, как термопластичный материал, может быть переработан для возврата в производство с использованием тепла с минимальной потерей своих полезных качеств. В оконной промышленности некоторые крупнейшие производители виниловых окон не только перерабатывают свои собственные обрезки, но также принимают, а в некоторых случаях и скупают, обрезки других производителей окон для переработки в новые виниловые окна. Обрезки от виниловых окон также высоко ценятся для применения в других изделиях из жесткого винила, таких как трубы ПВХ.

Эффективность использования энергии

Пластиковые окна не только сберегают огромные количества энергии в течение своего срока службы, но также требуют гораздо меньше энергии при производстве. Исследования жизненного цикла, проведенные *Franklin Associates*, показали, что

при производстве виниловых окон расходуется в три раза меньше энергии, чем при производстве алюминиевых окон [54].

Если при сравнении виниловых и деревянных окон учесть неприхотливость в обслуживании в течение срока службы и переработку после использования (более характерно для Европы), то деревянным окнам сложно достичь такого же низкого уровня воздействия на окружающую среду, который достигается в случае виниловых окон. В то же время специфическая долговечность винила означает, что эти изделия будут служить дольше и производить меньше отходов, чем в случае использования менее долговечных материалов.

18.4.12.3. Заборы/настилы/перила

Виниловые заборы/настилы/перила и другие изделия, предназначенные для установки снаружи жилых помещений, включая арки, беседки и мосты, являются одними из новых и наиболее быстрорастущих сегментов среди промышленных строительных изделий [62]. Винил предлагает более простую в обслуживании и более долговечную альтернативу материалам, ранее доминировавшим на этом рынке, таким как дерево и металлы. Виниловые заборы могут выглядеть так же, как и любой побеленный деревянный забор, и производятся в стандартных вариантах, таких как «ранчо», «скрещенные кольца», «столбы с балками» и «штакетник». Производители расширяют ассортимент, используя новые цвета, например, коричневый и серый, и новые стили, так что простые в обслуживании виниловые заборы могут заменить практически любые варианты заборов.

Продолжительность использования и охрана природных ресурсов

Использование древесины, как и любых других ресурсов, пагубно влияет на окружающую среду, приводит к потере естественной среды и почвы в маховых и старых лесах, дающих лучшее сырье. К тому же рост стоимости пиломатериалов вынуждает специалистов и потребителей искать альтернативу древесине. Даже несмотря на обычно более высокую первоначальную стоимость, применение винила приводит к более низким суммарным затратам на протяжении жизненного цикла из-за малых расходов на обслуживание, что делает винил экологически и финансово выгодной альтернативой. Долговечность и высокая устойчивость к воздействию погоды позволяют не менять виниловые заборы, настилы и перила так часто, как большинство других материалов для наружного строительства. Долговечность приносит большую пользу окружающей среде, так как для поддержания, ремонта и замены изделий необходимо меньше энергии и других ресурсов. Не требуется использовать краски и морилки, что избавляет от необходимости специально подготавливать их остатки для утилизации. Также не нужны и защитные химические вещества, что исключает вероятность их попадания в грунтовые воды.

Виниловые настилы выполняются в тех же вариантах, что и деревянные, включая доски для обшивки, поручни и ступени. Гладкой поверхности виниловых настилов придают шероховатость для предотвращения скольжения, и так как их изначально выпускают в трех цветах: белом, коричневом или сером, виниловые настилы можно согласовать по цвету с внешним видом строения или дома.

Виниловые перила по внешнему виду похожи на металлические или деревянные. Они могут выглядеть как металлические трубчатые перила, закрепленные на склонах, балконах, или как типичные деревянные перила, установленные на приусадебных участках.

Виниловые заборы, настилы и перила все чаще применяются снаружи и внутри коммерческих зданий, кондоминиумов, отелей и даже парков развлечений. Виниловые заборы используются на военных базах США, в международных аэропортах, на фермах и ранчо.

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

Виниловые заборы, настилы и перила — изделия достаточно новые и настолько долговечные, что еще не исчерпали свой срок службы. Однако, принимая во внимание, что их состав и структура, в общем, близки к трубам из жесткого ПВХ, окнам и сайдингу, можно утверждать, что заборы, настилы и перила будут иметь аналогичные характеристики, касающиеся сокращения отходов, повторного использования и переработки.

Так как виниловые заборы, настилы и перила изготовлены из термопластичного материала, их можно нагреть, расплавить и использовать повторно. Как и производители окон, производители виниловых заборов, настилов и перил перерабатывают большинство, если не все собственные отходы. Даже виниловые опилки, образующиеся при установке настилов, могут быть переработаны и возвращены в производство.

В то время как виниловые заборы, настилы и перила набирают популярность, другие виниловые изделия, предназначенные для установки снаружи жилых помещений, также завоевывают свой рынок в разных областях, таких как использование в морских доках; при этом существенно сокращается потребление ресурсов, снижаются стоимость обслуживания и время, необходимое для ремонта, особенно при воздействии соленой воды.

18.4.2. Упаковка

ПВХ был одним из первых полимеров, широко применяемых для упаковки взамен большинства традиционных материалов, таких как стекло, бумага и картон. Винил обладает преимуществами над этими материалами, такими как чистота, удароустойчивость, хорошие изолирующие свойства, возможность переработки на автоматизированном оборудовании и придания любой современной формы и, что самое важное, низкая стоимость.

Виниловые емкости часто используют для упаковки в разных случаях, особенно там, где требуются чистота, химическая устойчивость и наличие ручек. Значительную долю рынка виниловых упаковочных материалов составляет «блистерная» упаковка, где чистота, прозрачность и формуемость ПВХ помогают наглядно продемонстрировать пищевые продукты, игрушки, инструменты, компакт-диски и большое количество других изделий. В фармацевтике виниловая блистерная пленка обеспечивает аккуратную дозировку, стерильность и защиту от подделок. Эластичная виниловая тянущаяся липкая пленка также широко используется при упаковке

пищевых продуктов и мяса благодаря ее чистоте, прозрачности, проницаемости для кислорода и герметичности получаемой упаковки. Другая очень важная область, где эластичный ПВХ как упаковочный материал применялся последние 50 лет, — это медицинские капельницы и пакеты для крови. Чистота, прозрачность, эластичность винила, устойчивость к перегибам и уникальная способность значительно продлевать жизнь красных кровяных клеток сыграли критическую роль в уходе современной медицины от традиционного легкобьющегося стекла.

Охрана здоровья и безопасность

Время от времени некоторые неправительственные организации поднимали два вопроса, касающихся виниловой упаковки:

- миграция мономерного винилхлорида (МВХ);
- миграция пластификатора.

Как уже отмечалось, в начале 1970-х гг. было показано, что МВХ в высоких дозах обладает канцерогенными свойствами в отношении человека, и с тех пор в приложениях, связанных с упаковочными материалами для пищевых продуктов и напитков, этому начали уделять пристальное внимание. Усилия предприятий и введение ограничений на предельное содержание МВХ привели к изменениям в технологии, позволившим на сегодняшний день производить смолу ПВХ с содержанием остаточного МВХ менее 1 миллионной части (ppm). Это гарантирует, что миграция в тонкой пленке будет незаметной, и что миграция из виниловых емкостей будет не более 5 частей на миллиард (ppb), что соответствует требованиям FDA.

Вопрос о миграции пластификатора был поставлен, потому что пластификаторы химически не связаны с матрицей ПВХ и могут со временем выходить из нее в очень малых количествах. Однако некоторые из крупнейших списков исследований индивидуальных веществ содержат исследования миграционных и токсикологических свойств фталатов. Исследователи оставили этот вопрос, когда Международное агентство раковых исследований (IARC) объявило, что 2-диэтилгексилфталат (ДЭГФ) не обладает канцерогенными для человека свойствами [20]. Вместо этого теми же исследовательскими группами был поднят другой вопрос, связанный с разрушающим действием фталатов на эндокринную систему. Однако в этой области также были проведены значительные исследования, а результаты изучаются Национальной токсикологической программой США и FDA, а также Европейской комиссией. И хотя действие больших доз на мышей влияло на их репродуктивную систему, на настоящий момент нет сведений о подобном влиянии на человека. Более подробная информация приведена в гл. 5.

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

Упаковка — одно из немногих применений ПВХ, имеющих относительно короткий жизненный цикл (в среднем менее 2 лет) по сравнению с изделиями, применяемыми в строительстве, использующимися более 50 лет. Как и в случае большинства пластиковых упаковочных материалов, усовершенствование процесса компаундирования ПВХ и технологии изготовления обусловило значительное сокращение потребления материала за счет более прочных, но более тонких стенок. Виниловая блистерная упаковка после использования в промышленных условиях используется

большим спросом на рынке вторичного сырья как превосходный источник качественного материала [52].

ПВХ часто обвиняют в засорении вторичного рынка использованной тары, зато, в основном, ПЭТ-бутылками из-под газированной воды и полиэтиленовой молочной тарой. Однако на рынке предлагается оборудование, способное отделять различные пластики друг от друга. Разработкой такого оборудования изначально совместно занимались Институт винила и производители оборудования для переработки вторичного сырья в середине 1980-х гг. К сожалению, переработка небольшого количества использованных виниловых емкостей, встречающихся среди отходов, оказалась экономически невыгодной.

Эффективность использования энергии

В сравнении со стеклом, бумагой и картоном, винил позволяет очень экономно использовать природные ресурсы. Лишь 43% смолы ПВХ происходит из невозобновляемого нефтяного сырья, тогда как остальные 57% производятся из соли. В результате на мировое производство винила приходится менее 0,3% всей ежегодной добычи нефти и газа [63]. Сравнительные исследования различных упаковочных материалов свидетельствуют, что в случае винила потребляется наименьшее количество энергии, выделяется наименьшее количество диоксида углерода и расходуется наименьшее количество ископаемого топлива [64]. Анализ энергетических затрат на транспортировку упаковки показывает, что винил является одним из трех пластиков, требующих наименьшего количества энергии, что позволяет экономить более 34 миллионов британских тепловых единиц на тысячу фунтов материала. Анализ жизненного цикла также показал, что винил сравним с другими пластиками в вопросах защиты окружающей среды, включая потребление энергии [65].

18.4.3. Медицинские изделия

Винил уже более 50 лет используется в сотне медицинских приложений. Фактически, 25% всех медицинских изделий, содержащих пластик, сделаны из ПВХ [66]. Из винила производят пакеты и трубки для крови, емкости и другие компоненты для капельниц, катетеры, оборудование для диализа, перчатки для осмотра, дыхательные маски, надувные шины и множество других изделий. Качества, критичные для медицинских принадлежностей, — чистота и прозрачность, гибкость, долговечность, возможность стерилизации, совместимость с большинством фармацевтических продуктов, устойчивость к растрескиванию и перегибам трубок, простота изготовления и, что самое важное, надежное качество при оптимальной стоимости. Производители медицинского оборудования продолжают искать новые более совершенные материалы, но винил продолжает оставаться самым используемым пластиком. Как и трубы из ПВХ в области строительства, использование винила в медицинских приложениях стало символом промышленности ПВХ.

Охрана здоровья и безопасность

Время от времени виниловые медицинские изделия становятся объектом критики со стороны неправительственных организаций по двум причинам:

- образование диоксина во время изготовления винилового прекурсора и во время сжигания виниловых медицинских изделий;
- миграция пластификатора из гибких виниловых медицинских изделий.

Диоксин. Тема диоксина обсуждалась ранее. Большинство медицинских печей для сжигания, неспособных достичь температур, достаточных для разрушения диоксина и других опасных продуктов, были остановлены и заменены на автоклавы, в других случаях отходы посылают на коммерческие установки для сжигания опасных отходов. В любом случае, как обсуждается в разделе, посвященном диоксину, винил не представляет опасности.

Миграция пластификатора. Пластификатор в очень малых количествах может выходить из гибкого винила, так как он химически не связан с матрицей вещества. Утверждалось, что фталатные пластификаторы, особенно ди(2-этилгексил)фталат (ДЭГФ), могут наносить вред пациентам. Однако в феврале 2000 г. после длительных детальных исследований Международное агентство раковых исследований (IARC), отделение Всемирной организации здравоохранения значительно понизило категорию опасности ДЭГФ (ослабив свое внимание) до «не классифицируемого как канцероген по отношению к человеку». Это был всего лишь второй случай, когда IARC понизило категорию опасности какого-либо вещества. Позже, на основании изучения действия больших количеств ДЭГФ на мышей и крыс, возникли опасения, что ДЭГФ может влиять на репродуктивную систему человека. Оценка этого исследования, посвященного разрушению эндокринной системы, была проведена Национальной токсикологической программой (NTP) Национального института здравоохранения и FDA. Был сделан вывод об отсутствии доказательств влияния на репродуктивную систему человека, при этом и NTP, и FDA выразили «серьезную озабоченность» возможностью влияния ДЭГФ на тяжелобольных детей. Однако NTP подчеркивало, что «польза от медицинских процедур (с использованием винила) может перевесить риски». Подробный анализ фталатов проводился и находится на финальной стадии в Европе, Японии и Канаде. Для дополнительной информации о безопасности фталатов смотри главу, посвященную пластификаторам, или информацию Комиссии по фталатным эфирам Американского химического совета [67].

Текущий опыт

По оценкам, острое действие ДЭГФ, содержащегося в виниловых изделиях, составило от пяти до семи миллиардов койко-дней, а хроническое действие — от одного до двух миллиардов койко-дней, при отсутствии задокументированных фактов какого-либо вредного воздействия [64]. Тем не менее необходимо помнить об упомянутых выше исследованиях, касающихся защиты пациентов, получающих интенсивное лечение.

18.4.4. Автомобили

ПВХ — один из наиболее используемых материалов в автомобилях. Например, интерьер пассажирского салона: передняя и дверные панели, сидения и подлокотники; наружные элементы, такие как покрытие и герметизация нижней части кузова, молдинги и электрическая проводка. Возможность точной подстройки состава смеси для соответствия строгим спецификациям и стандартам качества производителей основного оборудования — вот почему ПВХ можно найти в автомобилях в столь

различных вариантах. Кроме улучшения качества, безопасности и экономичности современных дорожных автомобилей, винил вносит существенный вклад в уменьшение их влияния на окружающую среду.

Продолжительность использования и охрана природных ресурсов

Тонкое, но прочное и долговечное покрытие днища кузова защищает металлический кузов автомобиля от коррозии, в то время как внутри виниловые дверные панели, обшивка и передняя панель защищены от износа. Вклад винила в увеличение прочности и продление срока службы на протяжении долгого времени считается важным экологическим аспектом его жизненного цикла.

Охрана здоровья и безопасность

Звукопоглощающие свойства винила в подкладке ковриков, покрытиях и обивке снижают шум, повышая комфортность и снижая нагрузку на водителя и пассажиров. Кроме того, винил — важная составляющая компонентов амортизирующей системы мягких приборных щитков, снижающих травматичность при столкновении. А способность винила ингибировать горение повышает общую безопасность автомобиля.

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

При использовании виниловых компонентов их небольшой вес в сравнении с традиционными материалами помогает сократить общую массу автомобиля и, тем самым, снизить потребление топлива. Сидения в сборе или системы дверей могли бы быть использованы повторно, хотя это чаще всего и не предусмотрено, так как современная виниловая обшивка выполняется из усовершенствованных составов, способных выдерживать очень низкие и очень высокие температуры в течение длительного времени, как того требуют характеристики автомобилей.

Вторичная переработка виниловых деталей, использующихся в автомобилях, проводится как в США, так и в Европе с конца 1980-х гг. [68]. В дополнение к переработке приборных панелей в замкнутом цикле обратно в приборные панели, предприятия по переработке вторсырья производят звукопоглощающие листы для оснований автомобильных ковриков, а также для звукоизоляции коммерческих напольных покрытий. Электрическая проводка, покрытая винилом, также перерабатывается, в основном, в целях извлечения ценного медного провода.

Эффективность использования энергии

Так как ПВХ-смола состоит из углеводородов менее чем на половину, это сразу выводит ее вперед в сохранении природных ресурсов по сравнению с другими полностью углеводородными, пластиками и особенно по сравнению с металлами. После компаундирования и изготовления эластичных изделий для автомобилей преимущество винила, связанное с содержанием углеводородов, несколько снижается, однако общее низкое потребление энергии во время его процессинга при низких температурах означает, что за время своего жизненного цикла винил наносит сравнительно небольшой вред окружающей среде [69].

Благодаря важной роли винила современные машины стали легче, безопаснее и долговечнее, что уменьшило их влияние на окружающую среду. Если эти заслуги

сложить с недорогой ценой, универсальностью и простотой обработки, то становится понятным, почему винил имеет такую ценность для производителей автомобилей, и почему винил продолжает пользоваться все большим спросом на мировом автомобильном рынке.

18.4.5. Игрушки

Игрушки изготавливают из винила уже почти 50 лет. Благодаря широкому диапазону свойств (от очень мягкого до очень жесткого) виниловые игрушки являются безопасными, долговечными и легко чистящимися. Эти характеристики позволяют прекрасно проектировать и легко создавать составы для экструзии или литья под давлением практически в любом цвете. Ассоциация производителей игрушек плотно сотрудничает с Комиссией по безопасности продуктов потребления и Американским обществом по испытаниям и материалам (*ASTM*) в целях добровольной разработки стандартов безопасности для игрушек.

Охрана здоровья и безопасность

На протяжении многих лет (начиная с середины 1980-х гг.) возникали ошибочные подозрения насчет пластификатора 2-диэтилгексилфталата (ДЭГФ) и его миграции из мягких виниловых игрушек при длительном нахождении игрушки во рту у ребенка. Подозрения базировались на исследованиях по скармливанию высоких доз ДЭГФ мышам и крысам, показавших его потенциальные канцерогенные свойства. В то время часть производителей игрушек переключилась на альтернативные пластификаторы, такие как диизононилфталат (ДИНФ).

В середине 1990-х гг. Международное агентство раковых исследований (*IARC*), всемирно известная и уважаемая организация, объявило, что ДЭГФ не является опасным для человека канцерогеном. Кроме того, после нескольких лет исследований Комиссия по безопасности продуктов потребления (*CPSC*) отклонила заявление о запрете использования ДИНФ в виниловых игрушках для детей 5 лет и младше на основании «непроверенного риска». *CPSC* заключила, что ДИНФ не будет представлять опасности для детей, даже если будет входить во все игрушки, погремушки и прорезыватели.

В целях предосторожности Европейская комиссия наложила временный запрет на использование фталатных пластификаторов в игрушках, которые могут попадать в рот детей до трех лет. Этот временный запрет был продлен в ожидании разработки достоверного метода определения количества вещества, попадающего в организм при глотании. Тем временем Еврокомиссия опубликовала научную оценку, показывающую, что действие ДИНФ не создает опасности для человеческого здоровья или для окружающей среды. Эти результаты подняли вопрос о необходимости проведения формального законопроекта.

Сокращение отходов, повторное использование и переработка

После своего появления виниловые игрушки заменили игрушки, изготавливаемые из разных материалов: крашеного дерева, металла, бумаги и ткани. Стойкость цвета (все изделие является цветным в отличие от применения нескольких слоев краски)

у виниловых игрушек уменьшила необходимость применения нескольких различных материалов, расширила дизайнерские возможности и вселила уверенность в родителей, что в их детей из игрушек практически ничего не попадает. Благодаря долговечности винила дети могут использовать их много раз и даже передавать из поколения в поколение через несколько лет. Хотя виниловые игрушки не часто попадают в потоках муниципальных твердых отходов, их переработка является технически возможной при проведении обычных процедур разделения и переработки.

18.4.6. Безопасность и токсичность при сгорании

В данном разделе собраны общие сведения о горении ПВХ и аспектах противопожарной безопасности, относящихся к личной безопасности, охране окружающей среды и здоровья (подробнее см. гл. 13).

Все органические полимеры сгорают под действием достаточного количества тепла. Однако ПВХ относится к полимерам, имеющим превосходные противопожарные свойства.

Для начала горения газы, образующиеся при термическом разложении, должны воспламениться, а затем передать материалу обратно количество тепла, достаточное для продолжения образования газообразных горючих паров или летучих соединений. В случае обугливаемых материалов, таких, например, как древесина или ПВХ, большая часть углерода остается в остатке, часто в виде пористого угля. Образование слоя угля почти всегда выгодно с точки зрения противопожарной безопасности.

При введении пластификаторов на органической основе и других углеводородных ингредиентов во многие эластичные виниловые компаунды уменьшается общее содержание ПВХ-смолы, что обычно приводит к уменьшению огнестойкости и противопожарной безопасности. Это происходит из-за уменьшения общего содержания хлора при увеличении содержания углеводородов.

Термическое разложение ПВХ происходит, в основном, за счет распада сшитой структуры полимера на отдельные цепи; при распаде выделяется хлороводород (HCl), после чего цепи зачастую частично сшиваются. Этот процесс способствует образованию угля. Таким образом, коммерческие виниловые компаунды начинают выделять HCl при температурах, превышающих 245 °C, стадия дегидрохлорирования начинается при 325 °C [70]. Между 425 и 475 °C выделяется водород, образовавшийся в ходе карбонизации, следующей за циклизацией получающихся частиц. При более высоких температурах сшивка цепей приводит к полностью карбонизованному остатку. Это превосходный способ снижения горючести полимера.

Преобразование ароматических соединений на второй стадии разложения винила приводит к образованию дыма [67, 71–74].

Стоит заметить, что хлорированный поливинилхлорид (ХПВХ) часто используется при необходимости применения более высоких рабочих температур, чем в случае ПВХ. ХПВХ характеризуется тем же механизмом распада сшитой структуры полимера, что и винил. В результате получается твердое вещество — полиацетилен, который образует намного меньше дыма и хуже горит [75].

Противопожарная безопасность подразумевает комбинацию противопожарных характеристик, включающих воспламеняемость, простоту пожаротушения, горю-

честь образующихся продуктов, количество тепла, выделяющегося при горении, скорость выделения тепла, распространение пламени, снижение видимости из-за дыма и токсичность дыма.

Без возгорания материала не будет пожара. Соответственно, низкая воспламеняемость — первая линия защиты против пожара. Многочисленные данные ясно говорят, что виниловые материалы трудно воспламеняются.

После воспламенения чем выше горючесть материала, тем выше будет связанная с ним опасность. Для мелкомасштабных испытаний пластиковых материалов на горючесть широко используют тесты из серии *UL 94* [76], также стандартизованные как *ASTM*, *ISO* и *IEC*, но более известные как стандарты *UL*. Жесткие виниловые материалы принадлежат к классу *UL 94 V-0* вплоть до самой малой измеряемой на практике толщины — обычно 1 мм. Эластичные виниловые материалы практически неизменно получают рейтинг *UL 94 V*, хотя некоторые материалы, не ингибирующие горение, могут получить и более низкий рейтинг, такой как *UL 94 V-2*. Большинство других материалов в этих условиях не пройдут тест (сгорят).

Для понимания потенциальной пожарной опасности любого материала важно знать способность материала распространять пламя от источника огня. Тесты на распространение пламени проводят в соответствии со стандартом *ASTM 84* [77] в специальном приборе — туннеле Штейнера. Когда пластик начинали использовать в строительстве, его испытывали с помощью этого теста, однако это не всегда правильно. Например, образцы, которые невозможно неподвижно закрепить над дном испытательного тоннеля, или образцы, которые расплавляются и продолжают гореть на дне туннеля (что является типичным поведением большинства термопластов), продолжают испытывать на данном оборудовании, несмотря на неверные результаты. Метод *ASTM E162* [78] также позволяет определить индекс распространения пламени, хотя он отличается от полученного в туннеле Штейнера и поэтому сейчас его называют методом радиационной панели. Однако этот тест также не смог адекватно предсказывать противопожарные характеристики реальных систем, так как плавление образцов или образование горящих капель, по-видимому, влияет на распространение пламени неоднозначным образом.

Основной вопрос, связанный с пожаром, — насколько большим он будет. Характеристика материала, помогающая ответить на этот вопрос — максимальная скорость тепловыделения. Пожарная опасность определяется скоростью тепловыделения [79–82]. На самом деле скорость тепловыделения является намного более важным фактором, чем возгораемость, токсичность дыма или распространение пламени, определяющим время для спасения, имеющееся в распоряжении потенциальных жертв пожара [83]. Конический калориметр, разработанный для испытания скорости тепловыделения, дает результаты, коррелирующие с результатами полномасштабных испытаний [84–88]. Для полномасштабных противопожарных испытаний пластиковых изделий был разработан ряд современных методов, опирающихся на измерение скорости тепловыделения. Испытания в помещении фактически внесены в новые издания нормативных документов как альтернатива методу туннеля Штейнера, позволяющая получать более полезные результаты. При полномасштабных испытаниях пожаров на самолетах, проводимых Федеральным авиационным управлением США [90, 91], и при испытаниях в жилых помещениях по *ISO 9705*

[92] было показано, что индекс пожаробезопасности, полученный с помощью конического калориметра [89], является показателем, способным достоверно предсказывать время вспышки. Наиболее важны результаты, полученные при испытаниях в жилых помещениях: все жесткие ПВХ-смеси выделяют очень малое количество тепла и не приводят к вспышке.

Плотность дыма (ослабление проходящего света) является серьезной проблемой при пожаре. Наиболее распространенный лабораторный тест для измерения выделения дыма при горении — традиционная дымовая камера в вертикальном режиме. На сегодняшний день показано, что этот тест имеет некоторые серьезные недостатки, из которых самый важный — несоответствие данных по плотности дыма в реальных условиях и определяемых для плавящихся материалов, например термопластов [93–97]. На настоящем пожаре все плавящиеся материалы будут гореть и выделять дым. При правильной оценке виниловые материалы могут выделять столько же дыма, сколько и остальные материалы, а в некоторых случаях, при правильном подборе состава, — даже меньше.

Большинство материалов, характеризующихся низкой скоростью распространения пламени (или низким тепловыделением), проявляют также низкое дымовыделение. Однако примерно 10% исследованных материалов показали адекватные характеристики тепловыделения (или роста пламени), но при этом имели очень высокое дымовыделение [98, 99]. Нормативные документы в США определяют критерии дымовыделения при проведении тестов в помещениях как альтернативу тестам *ASTM E84* в туннеле Штейнера. Это следует иметь в виду при использовании материалов на основе ПВХ для изделий, занимающих большие площади поверхности, потому что ПВХ характеризуются большим выделением дыма при горении всей поверхности материала.

Причина большинства жертв при пожаре — вдыхание дыма и продуктов горения, а не последствия ожогов. Различные организации на протяжении многих лет пытались разработать методики испытаний токсичности дыма и соответствующие инструкции. Однако при обсуждении вопросов, касающихся интерпретации результатов или требований по использованию животных для испытаний, они наталкивались на различные эмоциональные заявления. Приведенный ниже список принят большинством специалистов по противопожарной безопасности [100–107] и является определяющим для понимания того, как оценивать опасность при пожаре.

1. Большинство жертв при пожарах бывает на пожарах большой площади.
2. Концентрация монооксида углерода (СО) в воздухе в условиях вспышки пламени (пожары, в которых возникновение жертв наиболее вероятно) практически не зависит от химического состава горючих материалов.
3. Выход СО при полномасштабной вспышке пламени составляет около 0,2 г/г.
4. Значения токсической активности, полученные при наиболее подходящих лабораторных тестах токсичности (радиантных испытаниях *NIST*), согласуются с токсичностью при полномасштабных пожарах. Любой дым является чрезвычайно токсичным, практически вне зависимости от горящего материала.
5. Почти все распространенные материалы имеют приблизительно одинаковую токсичность дыма.

6. Тщательные исследования показали, что по статистике именно вдыхание монооксида углерода является основной причиной жертв при пожаре [102, 103, 108].

В общем случае, решение о соответствии материала нормам противопожарной безопасности принимается после проверки соответствия материала ряду принятых требований безопасности. Многие методики, наиболее часто используемые для определения требований пожарной безопасности (стандартные пожарные испытания), были разработаны много лет назад и могут иметь ряд недостатков. Так как винил обычно не выводится из пламени за счет плавления, он часто показывает худшие результаты в традиционных тестах, чем другие типичные плавящиеся термопласты. Если в ходе испытаний образец закрепляется вертикально или вверх, результаты в случае плавящихся материалов могут оказаться неверными.

Несмотря на снижение пожарной опасности при применении хлорсодержащих материалов, таких как винил, любое использование хлора, включая его присутствие в виниле, критикуется некоторыми защитниками окружающей среды. Обычно критика направлена на образование диоксида во время пожара. Этот вопрос рассматривался в разделе этой главы, посвященном диоксину. Однако диоксин также упоминается в контексте городских и медицинских мусоросжигательных печей. При обнаружении диоксида в выбросах недостаточно эффективной печи его необходимо дожечь при более высоких температурах. Современные печи для сжигания спроектированы для работы при этих достаточно высоких температурах, и исследования процесса горения в печах показали, что количество винила во входящем потоке не влияет на содержание диоксида, образующегося при горении [109, 110]. Другими словами, если бы винил никогда не существовал, выбросы диоксида, образующегося при неэффективном сгорании натуральных источников хлора, оставались такой же проблемой.

18.5. Завершение срока эксплуатации

Тема «завершение срока эксплуатации» касается вопроса, что происходит с каким-либо материалом, когда срок его практического коммерческого использования подошел к концу. Существует несколько способов утилизации изделий в конце срока их эксплуатации: сокращение отходов, повторное использование и переработка, сжигание, предпочтительно с рекуперацией энергии, и, на крайний случай, захоронение. Простая в понимании, проблема утилизации становится сложной на практике, когда сталкивается с вопросами местоположения и экономики. Системы, предназначенные для переработки таких материалов, как бумага, стекло, сталь и алюминий, существуют уже десятки лет, налажена инфраструктура для сбора, сортировки, переработки и утилизации. Для пластиков, в том числе винила, подобная инфраструктура пока что только развивается.

18.5.1. Сокращение отходов, повторное использование и переработка

Три фактора: сокращение отходов, повторное использование и переработка, часто называемые в англоязычной литературе «3 R» (*Reduce, Reuse, Recycling*), являются наиболее важными вопросами при обсуждении проблем завершения срока эксплу-

атации, так как они часто подразумевают снижение воздействия на окружающую среду.

Сокращение отходов

Сокращение отходов, в первую очередь, означает использование меньшего количества материалов при производстве изделий. Использование пластика и, в частности, ПВХ неразрывно связано с общим сокращением отходов и потребления энергии, так как они зачастую приходят на замену стеклу, металлам, дереву и бумаге. Значительное уменьшение объемов (снижение количества используемых материалов) упаковочных материалов во многих областях происходило благодаря применению пластика, таких как винил. Так, более тонкие стенки пластиковых бутылок плюс дизайн и использование большей по объему и более прочной тары позволяют хранить большие количества и снижать вес тары на единицу массы хранимого материала. Как следствие, сегодня вы можете легко смять в руке пластиковую бутылку из-под напитка, а еще десять лет назад это было невозможно. К тому же блистерная виниловая упаковка избавила от необходимости помещать предметы в коробку, окружая их большим количеством индивидуальных упаковок и амортизирующего материала. Сейчас требуется только кусок подложки (обычно используют картон).

Повторное использование

Несмотря на то что повторное использование — наименее популярный вариант среди «3 R», для пластика, в том числе ПВХ, это является прекрасной альтернативой благодаря их долговечности. Возможно многократное использование виниловой тары. Все чаще и чаще организаторы семинаров и конференций просят своих посетителей возвращать покрытые винилом именные таблички в конце сессии для того, чтобы они могли использовать их еще раз. Покрытые винилом папки заранее спроектированы и сделаны долговечными и моющимися, чтобы использовать их снова и снова.

Вторичная переработка

Вторичная переработка пластмасс постоянно модернизируется, и переработка ПВХ — неотъемлемая часть этого процесса. Во вторичной переработке используют ряд определений, из которых наиболее распространенными являются следующие:

- *Переработка промышленных отходов*

Вторичная переработка материалов, образующихся при заводских операциях. Переработка промышленных отходов уже давно является развитым, экономически эффективным бизнесом с крупными рынками покупателей и продавцов в Северной Америке. Вот почему 99% всех виниловых обрезков, образующихся на предприятиях по изготовлению и переработке ПВХ, полностью перерабатываются, то есть в отходы идет менее 1% [111].

- *Переработка бытовых отходов*

Вторичная переработка продуктов потребления, отслуживших определенный срок. В 1997 г. было переработано около 8000 т вторичного ПВХ из таких ис-

точников, как основа ковров, медицинские изделия, окна и сайдинг, а также упаковочные материалы. Жесткие и эластичные изделия обычно перерабатываются по отдельности. Жесткие изделия перерабатываются в другие полезные изделия, в том числе безнапорные трубы, оконные рамы, электрические коробки. Наиболее крупной областью применения переработанных обрезков эластичного материала являются садовые шланги, а кроме этого: автомобильные коврики, облицовка бассейнов, обувные подошвы, а также такие изделия, как пружины блокнотов и обложки чековых книжек. Так как количество переработанных бытовых виниловых отходов мало по сравнению с общим количеством произведенного винила, важно понимать, что переработка бытовых отходов сильно зависит от доступности материала, равно как и от ценовых факторов, таких как сбор материала и уровень его загрязнения. Если общая стоимость получения переработанного материала превышает общую стоимость получения первичного материала, объемы переработки будут низкими. В обратном случае объемы переработки вырастут.

Интерес к переработке бытовых отходов в первые возник в конце 1980-х гг. Упаковочные материалы — тара, пленка и блистерная упаковка — были наиболее заметным классом перерабатываемых изделий благодаря сравнительно короткому сроку службы, а именно 1–2 года. Однако ПВХ уникален среди пластиков, потому что на упаковочные материалы его расходуется не так много, как на другие области его использования. Крупнейшая область применения ПВХ (более 65%) — долговечные, надежные изделия, используемые в строительстве, такие как трубы, сайдинг, окна, заборы и настилы, напольные покрытия, стеновые покрытия, кровельные материалы, а также провода и кабели. Другие пластики, как правило, гораздо чаще используют для более краткосрочных приложений, а также в упаковочных материалах, имеющих ультракороткий срок службы. Подавляющая часть виниловых изделий имеет срок службы, превышающий 40 лет, и, как результат, в сегодняшних отходах присутствует относительно небольшое количество ПВХ.

– Доступность

Как говорилось ранее, большинство изделий из ПВХ используется в долгосрочных строительных приложениях и, соответственно, недоступно для переработки. Трубы из ПВХ, сайдинг, окна, напольные покрытия, покрытия стен, кровельные материалы, заборы, настилы, перила и электрические кабели должны служить много лет и даже десятилетий. На основании данных о реально установленных и используемых трубах ПВХ — одном из самых масштабных применений винила, они могут служить более 70 лет, а экспрестесты показали, что они могут прослужить гораздо дольше.

– Сбор

Винил зачастую не собирают целенаправленно для переработки в рамках программ по утилизации твердых муниципальных бытовых отходов, так как в них содержится не много винила. Это происходит из-за того, что винил не часто используют для производства тары и упаковочных материалов. Лидирующие позиции среди упаковочных пластиков, перерабатываемых в Север-

ной Америке как бытовые отходы, занимают двухлитровые ПЭТ-бутылки из-под газированных напитков, помеченные цифрой «1» внутри стрелок, часто выдавливаемых на дне пластиковой бутылки, и емкости из-под молока объемом один галлон из полиэтилена низкого давления, помеченные цифрой «2». Виниловая тара, обычно помечаемые цифрой «3», применяется для упаковки и хранения в таких важных областях, как блистерная упаковка фармацевтических продуктов, большие прозрачные контейнеры с ручками и бутылочки для косметики. Этот тип тары редко встречается среди твердых муниципальных отходов. Стоимость сбора и отделения малых количеств материала, как правило, перевешивает возможные доходы. Для крупных производителей таких изделий, как ковровые плитки на виниловой основе, стоимость сбора может быть более подходящей благодаря обратной перевозке груза: они могут договориться с клиентами об обратной перевозке использованных продуктов в грузовиках, привозивших новые изделия.

– *Загрязнение*

Переработка пластика, включая ПВХ, из бытовых городских отходов требует сортировки и разделения смешанных отходов для получения чистых однородных материалов. Для любых пластиков даже малое количество загрязняющего вещества может привести к отбраковке целой партии и отказу конечного заказчика. Эти сложности значительно увеличивают стоимость переработки. На протяжении многих лет Институт винила участвовал в финансировании и проведении технической экспертизы в целях поддержки многих проектов, направленных на решение этих проблем. Среди важнейших решений, которым содействовал Институт винила, — автоматизированная система сортировки пластиков, которая может эффективно сканировать и разделять пластики по типу, минимизируя таким образом проблемы, связанные с загрязнением. Ряд таких автоматизированных систем сейчас используется по всей территории США. Институт винила создал дирекцию по вторичной переработке, в которую входят компании, перерабатывающие ПВХ [112].

• *Переработка в сырье*

Технология, в которой под действием очень высоких температур пластики, такие как винил, разлагаются на прекурсоры. В случае ПВХ одним из основных получаемых компонентов является хлороводородная кислота (HCl). HCl очищается и повторно используется в процессе производства мономерного винилхлорида как исходное вещество для оксихлорирования. Процесс переработки в сырье проходит коммерческую оценку в Европе и Японии.

• *VinyLoop™*

Другой процесс вторичной переработки — процесс *VinyLoop™*, разработанный компанией *Solvay SA*. В процессе *VinyLoop* используют растворители для того, чтобы селективно растворить, отделить, а затем осадить вторичные бытовые виниловые продукты, такие как провода/кабели, напольные покрытия, покрытия стен и покрытые винилом текстильные изделия. В настоящее время в Европе и в Японии строятся пилотные установки коммерческого масштаба [113].

18.5.2. Сжигание

Городские отходы, предназначенные для сжигания, сегодня содержат смесь пластиков, в том числе ПВХ. Пластики имеют высокий запас энергии, эффективно горят и оставляют очень малое количество несгоревшего вещества. Технология сжигания с рекуперацией энергии (отходы — в энергию) распространена во всем мире, и некоторые полагают, что этот способ также является вариантом переработки материала с возвратом в производство. Существовали опасения, что при неэффективном сжигании любых материалов образуются нежелательные стойкие побочные продукты, такие как полиароматические углеводороды (ПАУ), диоксины и фураны. Однако современные печи для сжигания, функционирующие в соответствии с текущими стандартами США, включают технологию, минимизирующую подобные выбросы. Диоксин уже ранее обсуждался более подробно в этой главе.

18.5.3. Захоронение

Захоронение отходов должно применяться только в крайних случаях, однако на сегодняшний день — это наиболее широко используемый метод утилизации отходов в США, поскольку он является самым дешевым. В Европе и Японии нехватка пространства для захоронения увеличила стоимость утилизации, а само захоронение было ограничено законодательными актами. Существовало подозрение, что добавки, используемые в ряде виниловых компаундов, могут вымываться из некоторых захороненных виниловых изделий. Но на самом деле многие захоронения сегодня закрываются виниловыми геомембранами, а сверху засыпаются землей для предотвращения доступа кислорода и влаги. Исследования профессора Вильяма Ратле в Аризоне показали, что в захоронениях деградация даже органических веществ начинается только через много лет [114]. Долгосрочное поведение виниловых изделий в лабораторных испытаниях, симулирующих захоронения, показало, что деградация полимера ПВХ не происходила, что виниловые отходы не вносят значимого вклада в содержание тяжелых металлов в захоронениях и что присутствие пластификаторов (фталатов) и стабилизаторов (оловоорганических соединений) в водах, фильтрующихся через захоронения, не представляет опасности для водной среды [115].

Исследования, направленные на изучение несчастных случаев, вызванных мономерным винилхлоридом (МВХ), обнаруженным в грунтовых водах, питьевой воде и водах, фильтрующихся через захоронения, выявили, что источником МВХ является, по-видимому, не разложение полимера ПВХ, а микробное разложение хлорированных растворителей [116]. Эти исследования также показали, что захоронения, содержащие винил, не представляют существенной опасности для окружающей среды.

Литература

1. Comparative Energy Evaluation of Plastic Products and Their Alternatives for the Building and Construction and Transportation Industries (March 1991), Franklin Associates.
2. OSHA recordable case, Table 1: Incidence rates of nonfatal occupational injuries and illnesses by industry and case types (2002). Доступно по адресу: <http://www.bls.gov/iif/oshwc/osh/cas/casbl244.pdf>.
3. C. Federal Register §1910.1017.
4. U.S.C. 11011 etseq.

5. Рассчитанно по данным 2001 TRI, источник: <http://www.epa.gov/triexplorer/>.
6. Расчет основан на данных US EPA: «Scientific and Technical Assessment Report on Vinyl Chloride and Polyvinyl Chloride» NTIS EPA-600/6-75-004. Опубликовано в: *Regulatory Toxicology and Pharmacology* Volume 20, August 1994, Chapter 3; общие выбросы в воздух – 770,447 фунтов (349,47 Mg) для SIC Code 28, Chemicals and Allied Products в соответствии с базой данных 2000 TRI по адресу: <http://www.epa.gov/triexplorer/>.
7. «... среднее содержание в районе данных предприятий до установки контрольно-измерительного оборудования в соответствии со стандартом равно 17 частей на миллиард». 41 Fed. Reg. 46,560.
8. Хьюстонская региональная мониторинговая корпорация (HRM) – консорциум более сорока компаний с предприятиями в районе Хьюстон Шип Ченел (Houston Ship Channel) в восточном Харрисе Каунти, Техас – с 1988 г., используя протоколы EPA (24-часовые сводки каждые 6 дней), проводит мониторинг более 150 определенных веществ в воздухе, в том числе винилхлорида. Остальными двумя программами были: Houston Area Source Toxic Emissions (HASTE) Project; Health Effects Evaluation, Texas Natural Resource Conservation Commission, Office of Air Quality/Toxicology & Risk Assessment Section (SFR-33) (февраль 1996 г.), EPA Docket A-97-44, No. II-A-14 и Calcasieu Parish Air Sampling Project Information Bulletin, EPA (июнь 2001 г.).
9. *Epidemiologic Notes and Reports Angiosarcoma of the Liver Among Polyvinyl Chloride Workers* (1997) Kentucky, Centers for Disease Control and Prevention Web site. Доступно по адресу: <http://www.cdc.gov/epo/mmrwrt/preview/mmwrhtml/00046136.htm>.
10. Воесок, М., представлено: Medichem. (2002) Baltimore, MD, октябрь 2002 г.
11. Winters, D., представлено: North American Commission on Environmental Cooperation for 2002/2004 Estimate, U.S. Environmental Protection Agency. См. также: Database of Sources of Environmental Releases of Dioxin like Compounds in the United States. U.S. Environmental Protection Agency National Center for Environmental Assessment Web site. 2001. Доступно по адресу: <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=20797>.
12. Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances, Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1025, (1998) Occupational Safety and Health Administration (OSHA).
13. TLVs and BEIs. Threshold Limit Values for Chemical Substances and Physical Agents, Biological Exposure Indices, (2004) American Conference of Governmental Industrial Hygienists (ACGIH), Cincinnati, Ohio.
14. Occupational Safety and Health Standards, Toxic and Hazardous Substances. Code of Federal Regulations 29 CFR 1910.1027, Occupational Safety and Health Administration (OSHA).
15. Drinking Water System Components – Health Effects, (2003) NSF International Standard NSF/ANSI 61-2003e.
16. Smith, P. J., Toxicological Data On Organotin Compounds, International Tin Research Institute, Publication No. 538.
17. Cadogan, D. R., J. VinylTech. (1991) 13 (2), pp. 104–109.
18. Taples, C. S., (Ed.), In: *The Handbook of Environmental Chemistry: Phthalate Esters*, (2003) Springer.
19. Medeiros, A. M., et al, *Cont. Dermat* (1999) 41: 287.
20. IARC (1995) IARC technical report, No 24, Press, Lyon.
21. Klauuz, In *Critical Reviews in Toxicology* (2003) 33, pp. 655–780.
22. Zacharewski, T. R., et al, *Toxicological Science* (1998) 46, pp. 282–293.
23. Koop, C. E., MD, ScD; Juberg, D. R., PhD; Benedek, E. P., MD; Ronald W. Brecher, PhD; Brent, R. L., MD, PhD; Cole, P., MD, DrPh; Corn, M., PhD; Covello, V., PhD; Downes, T. W., PhD; Gad, S. C., PhD; Gold, L. S., PhD; Guengerich, F. P., PhD; Higginson, J., MD; Konemann, W. H., PhD; James C. Lamb, J. C., IV, PhD; Liou, P. J., PhD; Lundberg, G. D., MD; Thompson, K. M., ScD, Review and Consensus Statement: A Scientific Evaluation of Health Effects of Two Plasticizers Used in Medical Devices and Toys: A Report from the American Council on Science and Health, June 22, 1999.
24. Staples, C. A., et al, *Chemosphere* (1977) 35 (4), pp. 667–749.
25. 29 CFR section 1910.146 & 120 (b) (4) (ii) (1), (c) (3).
26. 29 CFR section 1910.147.
27. National Fire Codes Volume 3 <http://www.nfpa.org>.
28. 3M Brand 8511, 3M Brand 8212 или аналог.
29. 29 CFR Part 1910.216.

30. 29 CFR Subpart S, sections 303-304.
31. Предельные концентрации см. в 29 CFR Part 1910.1000.
32. 29 CFR 1910.1025 and 252 (f) (7).
33. 29 CFR 1910.107, .108, 260, 265, 94.
34. City of Manchester industrial waste ordinance <http://www.manchesternh.gov/CityGov/DPW/EPD/Industrial/Home.html>.
35. 40 CFR 414.40-414.46.
36. 40 CFR 463 standards.
37. USEPA under AP-42.
38. Ernez, D. A., Griffin, J. P., J. Vinyl Add. Technol (1996) 2 (3), p. 180.
39. В подразделе J – Superfund, Emergency Planning and Community Right-To- Know Program, названия опасных материалов и подлежащие уведомлению количества содержатся в списке, приведенном 40 CFR Part 302.4.
40. 29 CFR Parts 1900 to 1910.999 Labor standards.
40. CFR Parts 261, 262, 263,264 and 265 RCRA Hazardous Waste Management, www.manchesterNH.gov/pretreatment.
41. SIDS Assessment Report, supra note 1.
42. BFGoodrich Chemical Group, Technical Service Bulletin No. 12, Vinyl Studies, Ноябрь 1983 г.
43. Там же.
44. Forrest, M. J., Jolly, A. M. holding S. R. Richards, S. I. Ann. Occup Hygiene (1995) 39, pp. 35-53.
45. Ernez, D. A., Griffin, J. P., J. Vinyl Add. Technol (1996) 2 (3), p. 180.
46. Копия соглашения SPI-OSHA, публиковалась по адресу: http://www.osha.gov/SLTC/ergonomics/alliance_plastics.html.
47. Для более подробной информации по этим промышленностям и действиям OSHA см. раздел Plastics Focus на веб-сайте OSHA по адресу: <http://www.osha.gov/SLTC/plastics/index.html>.
48. TLV for PVC Dusts. (April 10,2002) The Sapphire Group, Inc. .
49. 29 CFR Parts 1900 to 1910.999 Labor standard.
50. AP-42 chapter 6.6.1 Polyvinyl Chloride emission factors; 40 CFR 302.1-302.4 Designation, Reportable quantities, and notification; 40 CFR 414.41-414.46 Organic Chemicals, plastics & Synthetic Fibers Subpart D – Thermoplastic resins Effluent Limitations and pretreatment standards; 40 CFR 463 – Effluent Limitations and pretreatment standards for Plastic Molding and Forming Point Source Category, www.epa.gov/compliance/resources/publications/assistance/sectors/notebooks.
51. www.OSHA.gov/OSHAstats/work.html.
52. Huelmann, T., Nowak R. E., Plastics Pipe XII, European Vinyl Corporation & ALPHACAN. Omniplast, GmbH (2004) . .
53. Rajari, B. and McDonald, S., «Water Main Break Data for Different Pipe Materials for 1992 and 1993» National Research Council Canada, August 1995.
54. См. NSF -PW Standard 61 и Standard 14 at <http://www.nsf.org/>.
55. «Post-Industrial and Post-Consumer Vinyl Reclaim: Material Flow and Uses in North America» Principia Partners, December 1998 .
56. См. <http://www.etipipe.com/ubcioid.html> и http://www.ipexinc.com/Content/EN_CAJ2_0_Products/2_5_Municipal/2_5_2_2_ultraria.asp.
57. «Comparative Energy Evaluation Of Plastic Products And Their Alternatives For The Building And Construction And Transportation Industries» (1991) prepared for The Society Of The Plastics Industry, Inc. by Franklin Associates, LTD .
58. Uni-Bell PVC Pipe Association по адресу www.uni-bell.org/ и the Plastic Pipe and Fittings Association по адресу <http://www.pppfahome.org/>.
59. Plastics News February 13, 2004 re: The Sabre Report at <http://www.budbootier.com/> .
60. Building Science Corp re: «Solar Driven Moisture in Brick Veneer» по адресу <http://www.building-science.com/resources/walls/solar-driven-moisture-brick.htm>.
61. См. the American Architectural Manufacturers Association (AAMA) по адресу www.aamanet.org .
62. «Fencing» May 2003, Freedomia Group.

Ответ за собой гражданско-правовую (ГК РФ Ст.125,125.3 до 5 млн. руб), административную (или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Услуга не подлежит оплате. Публикация в журнале «ЭКОЛОГИЯ» 2011 № 10. Авторство не подлежит защите. Публикация в журнале «ЭКОЛОГИЯ» 2011 № 10. Авторство не подлежит защите.

Публикация в журнале «ЭКОЛОГИЯ» 2011 № 10. Авторство не подлежит защите.

63. «PVC and the Environment», (1992) Norsk Hydro.
64. «Vinyl Products Lifecycle Assessment», March 1992 Chem Systems, Inc., Tarrytown, New York.
65. «Life Cycle Assessment of PVC and of principal competing materials» commissioned by the European Commission, April 2004. Доступно по адресу: http://europa.eu.int/comm/enterprise/chemicals/sustd/evlpvc-final_report_1ca.pdf.
66. «Projected U.S. consumption of all medical plastics in 1996» (October 1996) The Freedonia Group опубликовано Sherwin Shang и Leon Woo в Medical Device & Diagnostic Industry Magazine (MDDI).
67. См. информационно American Chemistry Council's Phthalate Ester Panel по адресу <http://www.phthalates.org>.
68. Belliveau, P., «Separation and Reuse of Composite Instrument Panels» (1992).
69. «PVC in Cars» (1998) отчет для European Council of Vinyl Manufacturers by Mavel Consultancy.
70. Montaudo, G. and Puglisi, C., Polymer Degradation and Stability (1991) 33, pp. 229–262.
71. Hirschler, M. M., «Evolution from the Heating of Poly(vinyl Chloride) Compounds», Fire and Materials (в печати).
72. Starnes, Jr., W. H. and Girois, S., Polymer Yearbook, Pethrick, R. A. (Ed.), (1995) 12, p. 105, Gordon & Breach Publ.
73. Starnes, Jr., W. H. and Edelson, D., Macromolecules (1979) 12, p. 797.
74. Edelson, D., Lum, R. M., Reents Jr., W. D., Starnes Jr., W. H., and Westcott, Jr., L. D., Proc. Nineteenth (Int.) Symp. on Combustion, The Combustion Institute, Pittsburgh, PA, (1982), pp. 807–814.
75. Chandler, L. A. and Hirschler, M. M., Europ. Polymer. (1987) 23, pp. 677–683/
76. UL 94, Standard for Test for Flammability of Plastic Materials for Parts in Devices and Appliances, Underwriters Laboratories, Northbrook, IL.
77. ASTM E 84, «Standard Test Method for Surface Burning Characteristics of Building Materials», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
78. ASTM E 162, «Standard Test Method for Surface Flammability of Materials Using a Radiant Heat Energy Source», Annual Book of ASTM Standards, 4.07, American Society for Testing and Materials, West Conshohocken, PA.
79. Babrauskas, V., «Effective Measurement Techniques for Heat, Smoke and Toxic Fire Gases», Int. Conf. – FIRE: control the Heat-Reduce the Hazard (1988), October 24–25, Fire Research Station London, UK, # 4.
80. Babrauskas, V. and Grayson, S. J., Heat Release in Fires (1992), Elsevier, London, UK.
81. CBUF Report, «Fire Safety of Upholstered Furniture – the final report on the CBUF research programme», Sundstrom, B. (Ed.), EUR 16477 EN, European Commission, Measurements and Testing Report, Contract No. 3478/1/0/196/11-BCR-DK(30) (1995), Interscience Communications, London, UK.
82. Hirschler, M. M., Fire Technology (1997) 33, pp. 291–315.
83. Babrauskas, V. and Peacock, R. D., Fire Safety. (1992) 18, pp. 255–272.
84. Babrauskas, V., «Development of the Cone Calorimeter. A Bench-Scale Heat Release Rate Apparatus Based on Oxygen Consumption», NBSIR 82–2611 (1982) National Bureau of Standards.
85. Babrauskas, V., «Bench-Scale Methods for Prediction of Full-Scale Fire Behavior of Furnishings and Wall Linings», Technology Report 84–10 (1984), Society of Fire Protection Engineers, Boston.
86. Babrauskas, V., J. Fire Sciences (1984) 2, pp. 5–19.
87. Babrauskas, V. and Krasny, J. E., «Prediction of Upholstered Chair Heat Release Rates from Bench-Scale Measurements», in Harmathy, T. Z. (Ed.), Fire Safety, Science and Engineering, ASTM STP 882» (1985), p. 268, American Society for Testing and Materials, Philadelphia.
88. Hirschler, M. M., «Tools Available to Predict Full Scale Fire Performance of Furniture», in Nelson, G. L. (Ed.), Fire and Polymers II. Materials and Tests for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 599 (1995), 1995.30 Ch. 36, pp. 593–608, Developed from ACS Symp. in 208th ACS Natl. Mtg. (1994), Aug. 21–25, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
89. Hirschler, M. M., Fire Safety J., (1999) 32, pp. 273–296.
90. Lyon, R. E., «Fire-Safe Aircraft Cabin Materials», in Nelson, G. L. (Ed.), Fire and Polymers II. Materials and Tests for Hazard Prevention, ACS Symposium Series 599 (1995), 1995.30 Ch. 36, pp. 618–638, Developed from ACS Symp. in 208th ACS Natl. Mtg. (1994), Aug. 21–25, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
91. Sarkos, C. P. and Hill, R. G., «Evaluation of Aircraft Interior Panels Under Full-Scale Cabin Fire Test Conditions», AIAA-85-0393, AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting (1985) Reno, Nevada.
92. Wickstrom, U., (Prog. Manager), Proc. Int. EUREPIC Seminar (1991), Sept. 11–12, Copenhagen, Denmark, Interscience Commun., London, UK.

93. Babrauskas, V.J. *Fire and Flammability* (1981) 12, p. 51.
94. Quintiere, J. G., *Fire and Materials* (1982) 6, p. 145.
95. Babrauskas, V., «Use of the Cone Calorimeter for Smoke Prediction Measurements», in SPE RETEC conference on PVC: THE ISSUES (1987), p. 41 Atlantic City.
96. Hirschler, M. M., Plenary Lecture, «Smoke in fires: obscuration and toxicity», Kirshenbaum, G. S. and Lewin, M. (Eds.), *Business Communications Company Conference on Recent Advances in Flame Retardancy of Polymeric Materials*, (1990), pp. 70–82, May 15–17, Norwalk, CT.
97. Hirschler, M. M., *J. Fire Sciences* (1991) 9, pp. 183–222.
98. Hirschler, M. M. and Janssens, M. L., «Smoke Obscuration Measurements in the NFPA 265 Room-Corner Tests», Grayson, S. J. (Ed.), *Proc. 6th Fire and Materials Conf.* (1999), pp. 179–198, Feb. 22–23, San Antonio, TX; Interscience Commun., London, UK.
99. Hirschler, M. M., «Fire Performance of Organic Polymers, Thermal Decomposition, and Chemical Composition», in *Polymers and Fire* (2001), ACS Books.
100. Babrauskas, V., Harris, R. H., Gann, R. G., Levin, B. C., Lee, B. T., Peacock, R. D., Paabo, M., Twilley, W., Yoklavich, M. F. and Clark, H. M., «Fire Hazard Comparison of Fire-Retarded and Non-Fire-Retarded Products», NBS Special Publ. 749 (1988), National Bureau of Standards, Gaithersburg, MD.
101. Mulholland, G. W., in W. M. Pitts (Ed.), «Executive Summary for the Workshop on Developing a Predictive Capability for CO Formation in Fires», NISTIR 89–4093 (1989), p. 25, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.
102. Babrauskas, V., Harris, R. H., Braun, E., Levin, B. C., Paabo, M., and Gann, R. G., «The Role of Bench-Scale Data in Assessing Real-Scale Fire Toxicity», NIST Tech. Note # 1284 (1991), National Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD.
103. Hirschler, M. M., «General principles of fire hazard and the role of smoke toxicity», in Nelson, G. L. (Ed.), «Fire and Polymers: Hazards Identification and Prevention», ACS Symposium Series 425 (1990) Chapter 28, p. 462–478, Amer. Chem. Soc., Washington, DC.
104. Babrauskas, V., Levin, B. C., Gann, R. G., Paabo, M., Harris, R. H., Peacock, R. D., and Yusa, S., «Toxic Potency Measurement for Fire Hazard Analysis», NIST Special Publication # 827 (1991) National Inst. Standards Technology, Gaithersburg, MD.
105. Debanne, S. M., Hirschler, M. M., and Nelson, G. L., «The importance of carbon monoxide in the toxicity of fire atmospheres», in Hirschler, M. M. (Ed.), *Fire Hazard and Fire Risk Assessment*, ASTM STP 1150, (1992), pp. 9–23, Amer. Soc. Testing and Materials, Philadelphia, PA.
106. Hirschler, M. M., Debanne, S. M., Larsen, J. B., and Nelson, G. L., *Carbon Monoxide and Human Lethality-Fire and Non-Fire Studies*, Hirschler, M. M. (Editor-in-chief), (1993) Elsevier, London, UK.
107. Hirschler, M. M., «Fire Retardance, Smoke Toxicity and Fire Hazard», in *Proc. Flame Retardants '94*, British Plastics Federation (1994), Jan. 26–27, pp. 225–37, Interscience Communications, London, UK.
108. Hirschler, M. M., «The role of carbon monoxide in the toxicity of fire atmospheres», in Hilado, C. J. (Ed.) *Proc. 19th Int. Conf. on Fire Safety* (1994), Jan. 10–14, pp. 163–184, Product Safety Corp., San Francisco, CA.
109. Rigo, H. G., Chandler, A. J., Lanier, W. S., *The Relationship Between Chlorine In Waste Streams and Dioxin Emissions From Waste Combustor Stacks* (1995) CRTD – 36, The American Society of Mechanical Engineers, United Engineering Center, 345 East 4th Street, New York, NY 10017.
110. Neulicht, R., *Results of the Combustion and Emissions Research Project at the Vicon Incinerator Facility in Pittsfield, Massachusetts*, prepared by Midwest Research Institute for the New York State Energy Research and Development Authority, Final Report (June 1987).
111. Principia Partners, *Post Industrial and Post Consumer Vinyl Reclaim* (July, 1999).
112. Database of Vinyl recycling companies; Database of manufacturers of recycled products. <http://vinylinfo.org/database/vinyldata>.
113. Kreifig, J., Baitz, M., Schmid, J., Kleine-Mollhoff, P., and Mersiowsky, I., *Europe: PVC Recovery Options, Concepts for Environmental and Economic System Analysis*, commissioned by Vinyl 2010 (April 2003).
114. William Rathje, (Sept., 1989) *Report to National Recycling Congress*, St. Paul, Minn..
115. Mersiowsky, I., Stegmann, R., *Long-Term Behavior of PVC Products Under Soil-Buried and Landfill Conditions*, Dept. of Waste Management, Technical University of Hamburg-Harburg, Germany; Jorgen Ejlertsson, Dept. of Water and Environmental Studies, Linköping University, Sweden.
116. *On the Potential Sources of Vinyl Chloride in Landfills and Groundwater* (March 1990) The Vinyl Institute Technical Committee.

выдает за собой гражданско-правовую (СК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн. руб), административную или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

Издательство «Профессия» гарантирует возврат денег за неиспользованный тираж, но не несет ответственности за содержание рекламных объявлений. Рекламодатель несет ответственность за достоверность информации, содержащейся в рекламных объявлениях.

выступает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн.руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишение свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. (ред.).

ПОЛИВИНИЛХЛОРИД
Справочник

Пер. с англ. под ред. Г.Е. Зайкова.

ISBN 978-5-93913-153-7



ЦОП «Профессия»
Санкт-Петербург, 190005, а/я 25
Тел./факс: (812) 251-46-76
URL: www.epcprof.ru
e-mail: info@epcprof.ru

Интернет-магазин и онлайн-заказ книг издательства www.epcprof.ru

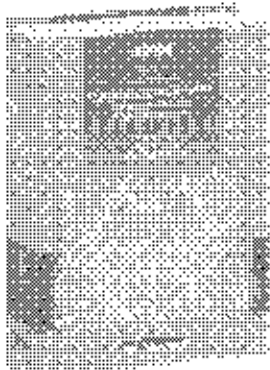
Электронное издание может быть воспроизведено без предварительного разрешения издателя в печатной форме без каких-либо ограничений на объем и форму, за исключением случаев, когда это прямо предусмотрено законодательством Российской Федерации. © ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой-либо печатной или электронной форме без письменного разрешения издателя. © ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

вступает за собой гражданско-правовую (ГК РФ, Ст. 1252, 1253 до 5 млн. руб.) административную и/или уголовную ответственность (УК РФ, Ст. 146 лишение свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

С О Д Е Р Ж А Н И Е



Шварцман И., Исаев А.
Термоформовые материалы.
Применение в пищевой промышленности
Пер. с англ. (Thermoplastics in Food Packaging)
Сибирь под ред. Ж.А. Шварцмана
Формат: 165 x 235 мм
288 с., ил., переплет, ил.

Настоящее издание посвящено практическим вопросам применения термоформовых материалов. Автор приводит большое число конкретных примеров и практических советов по выбору материалов для различных областей применения и излагает свой многолетний опыт в данной области. Кроме того, книга может служить учебным пособием для студентов, изучающих основы технологии обработки пластмассовых изделий.

Помимо термопластов, используются в качестве термоформовых материалов, в частности, также полиуретановые и полиэфирные эластомеры, полиолефиновые и полипропиленовые материалы, а также поликарбонат, применяемый при изготовлении форм и изделий.

С о д е р ж а н и е

- Введение
- Термопласты
- Основные принципы и термины, применяемые в термоформовании
- Последовательность процесса термоформования
- Нормы качества термоформовых изделий
- Термоформовые конструкции
- Сырье и формы
- Свойства термоформовых материалов
- Важнейшие свойства термоформовых изделий
- Термоформовый материал

ИЗДАТЕЛЬСТВО «ПРОФЕССИЯ»
119134, Москва, Мясницкая ул., д. 26
Тел./факс: (495) 740-11-74
E-mail: info@professiya.ru

Издательство «Профессия» является членом Российской ассоциации авторов и издателей в сфере образования

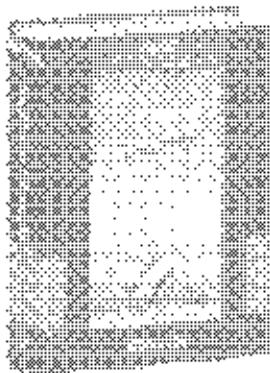
Сведения об авторе: Шварцман Исаев Александр Иванович, кандидат технических наук, доцент, профессор кафедры «Технология переработки полимеров» ФГБОУ ВПО «Сибирский государственный университет науки, технологий и дизайна» (СГУТД), г. Новосибирск, Россия. E-mail: isaev@ngs.sgu.ru

Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав. Ответственность за качество информации, содержащейся в книге, не несет автор.

включает за собой гражданско-правовую (ТК РФ Ст.1252,1253 до 5 млн.руб), административную и/или уголовную ответственность (УК РФ Ст.146 лишена свободы на срок до 6 лет)

© ЦОП «Профессия», 2014. Все права защищены.

ПРОБАЖЕ



ПРОБАЖЕ

К. Юрченко

Экстремизм и терроризм

Пер. с англ. под ред. А.А. Мажика

Формат 145 x 215 мм
706 с., 24 иллюстр.
ил., табл.

В первой части книги подробно рассмотрено международное оборудование — все существующие типы экстремизма, формирование терроризма и экстремистских систем; рассмотрены основные проблемы, возникающие при его эксплуатации, и предложены пути их решения. Вторая часть книги посвящена анализу методов экстремизма, его идеологической и идеологической организации. В заключительной части рассмотрены конструкции анкеров и палочек, а также методы шпаллы и комбинированно-экстремистские, в том числе пути эффективной переработки.

Книжка является 4-й изданием книги, в котором обобщены результаты теории и практики экстремизма до последнего 10 лет, сдерживая экстремизм, терроризм и шпаллы, рассмотрены переработки экстремистских материалов.

Содержание

Классификация экстремизма
Угрозы безопасности
Взаимосвязи экстремизма и терроризма
Идеология
Формирование экстремизма
Классификация экстремизма
Анализ экстремизма

Экстремизм
Секторизация экстремизма
Другие экстремизмы
Проблемы экстремизма при
эксплуатации экстремизма
Моделирование экстремизма
экстремизма

ИЗДАТЕЛЬСТВО
«ПРОФЕССИЯ»

125080, г. Москва,
ул. Мясницкая, д. 26

тел./факс: (495) 743-11-40, 743-11-74

почтовый адрес:
125080, г. Москва, ул. Мясницкая, д. 26

Информация о других книгах издательства: www.profbiz.ru

Электронное издание подготовлено и размещено в сети Интернет © ЦОП «Профессия» 2014 по адресу www.e-litbook.ru. Копирование без разрешения автора запрещено.

Настоящее издание является интеллектуальной собственностью издательства «Профессия» и не может быть воспроизведено в какой-либо форме без письменного разрешения издателя.