SOLVIN®
The Partner in Vinyls

Руководство по ПВХ пастам

РусВинил

SOLVAY

Уважаемые пользователи брошюры «Руководство по ПВХ пастам»!

Настоящий перевод сделан с английской версии руководства «Paste PVC Handbook».
За точность русского перевода компания Solvay S.A. ответственности не несет.
По вопросам, которые возникают в отношении содержания настоящего документа
вы можете обратиться к сотрудникам отдела технической поддержки клиентов
ООО «РусВинил» по адресу RVL.CTS@rusvinyl.ru или Anastasia.Vilkova@rusvinyl.ru.

Авторы:
Герман Эйкхольц
Даниэль О. Мартинс

© SOLVAY 2010

www.solvinpvc.com
www.vinythai.co.th
www.solvayindupa.com

Оглавление

ПВХ для приготовления паст

1. РЕОЛОГИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ 7

1.1. Смола ПВХ 7

1.2. Реология 7

1.2.1. Введение 7

1.2.2. Ньютоновское течение 7

1.2.3. Неньютоновское течение 8

1.2.3.1. Пластичность и псевдопластичность 8

1.2.3.2. Дилатантность 9

1.2.3.3. Тиксотропность 9

1.2.3.4. Типы вискозиметров 10

2. СОСТАВ ПЛАСТИЗОЛЕЙ 11

2.1. ПВХ для приготовления пластизолей 11

2.1.1. Вязкость 11

2.1.2. Число К 11

2.1.3. Смолы-наполнители 11

2.2. Пластификаторы 12

2.2.1. Общие положения 12

2.2.2. Типы пластификаторов 12

2.2.3. Выбор пластификатора на основе требуемых характеристик 14

2.3. Стабилизаторы 14

2.3.1. Общие положения 14

2.3.2. Группы стабилизаторов 14

2.4. Наполнители 16

2.5. Смазки 18

2.6. Красители 18

2.6.1. Неорганические пигменты 18

2.6.2. Органические пигменты 18

2.6.3. Добавление пигмента в пластизоль 18

2.7. Растворители и агенты, понижающие вязкость 19

2.8. Загустители 20

2.9. Другие продукты 20

2.10. Характеристики конечного продукта 21

3. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ 22

3.1. Технологии приготовления 22

Оглавление

3.1.1. Высокоскоростные миксеры 22
3.1.2. Низкоскоростные миксеры 22

3.2. Смешивание компонентов пластизоля 23
3.2.1. Высокоскоростной миксер 23
3.2.2. Низкоскоростной миксер 24
3.2.3. Гомогенизация 24
3.2.4. Деаэрация 24
3.2.5. Вызревание 24
3.2.5. Хранение 25

4. ЖЕЛИРОВАНИЕ 25

5. СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ 26

5.1. Покрытие 26
5.1.1. Общее 26
5.1.2. Оборудование 26
5.1.2.1. Размотчик 26
5.1.2.2. Головки нанесения 26
5.1.2.3. Преджелировочные и желировочные устройства 31
5.1.2.4. Системы охлаждения и намотки 32
5.1.2.5. Дополнительное оборудование 32
5.1.3. Технологии нанесения покрытий 32
5.1.3.1. Выбор и подготовка основы 32
5.1.3.2. Прямое нанесение 32
5.1.3.3. Непрямое нанесение покрытий (покрытие способом переноса) 33
5.1.4. Пена ПВХ 33
5.1.4.1. Химическое вспенивание 34
5.1.4.2. Механическое вспенивание 34
5.1.5. Заключительный этап производства 35
5.1.5.1. Тиснение 35
5.1.5.2. Многоцветное тиснение 36
5.1.5.3. Разглаживание, матирование 36
5.1.5.4. Лакирование (верхний слой) 36
5.1.6. Выбор пластизоля — Реология 36

5.2. Формование 37
5.2.1. Литье 37
5.2.2. Формование заливкой 38
5.2.3. Ротационное формование 38
5.2.4. Выбор пластизоля 38

5.3. Окунание 38
5.3.1. Формование окунанием 39
5.3.2. Нанесение покрытий методом окунания 39

5.3.2.1. Горячее окунание 39
5.3.2.2. Холодное окунание 40
5.3.3. Выбор пластизоля 40
5.4. Распыление 40
6. СПЕЦИАЛЬНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ 41
7. СТАНДАРТЫ 42

Смолы производства Сольвей для приготовления пластизолей

1. ВВЕДЕНИЕ 45
2. SOLVIN® И SIAMIC® — ВИНИЛОВЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ 46
2.1. Введение 46
2.2. Марки серии 300 — типы смол 46
2.2.1. Эмульсионная и микросуспензионная полимеризация 46
2.2.2. Общие характеристики микросуспензионных и эмульсионных смол 47
2.3. SOLVIN И SIAMVIC серия 300 — обозначения смол 49
2.4. Обзор продуктов компании SOLVAY серии 300 49
2.4.1. Смолы Solvin® (Европа) для пластизолей 49
2.4.2. Siamvic® серия 300 50
2.4.3. Solvin® (Южная Америка) серия 300 50
2.5. Смолы SOLVIN® И SIAMVIC® для пластифицированных применений 51
2.6. Смолы-наполнители 52
3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМОЛЫ SOLVIN 53
3.1. Введение 53
3.2. Напольные покрытия 53
3.2.1. Напольные покрытия на основе стекловолоконного холста 53
3.2.1.1. Защитные верхние слои 54
3.2.1.2. Декоративный слой (химическая пена) 59
3.2.1.3. Слой для пропитки. 61
3.2.1.4. Нижний вспененный слой 62
3.2.2. Напольные покрытия на основе синтетического волокна 66
3.3. Обои (вспененные) 67

Оглавление

3.4. Искусственная кожа 70
3.4.1. Автомобильная искусственная кожа на основе «low fog» смол ПВХ 70
3.4.1.1. Краткий обзор «low fog» смол 70
3.4.1.2. Безосновная искусственная кожа 70
3.4.1.2.1. Основные требования 70
3.4.1.2.2. Смолы «Solvin» для среднепластифицированных (50–70 м. ч.) безосновных искусственных кож 71
3.4.1.2.2.1. Вспененный слой 71
3.4.1.2.2.2. Компактный слой. 74
3.4.1.2.3. Смолы «Solvin» для высокопластифицированных (> 70 м. ч.) безосновных искусственных кож 76
3.4.1.2.3.1. Вспененный слой 76
3.4.1.2.3.2. Компактный слой 77
3.4.1.3. Преимущества смол марки SOLVIN, используемых в производстве безосновной искусственной кожи 79
3.4.2. Искусственная кожа общего назначения 79

3.5. Ткани с покрытием 83

3.6. Ротомолдинг 86

3.7. Герметики 89
3.7.1. Мастики для автомобильной промышленности 89
3.7.2. Полиуретановые строительные герметики 91

4. ВЫВОДЫ 92

5. ЧТО ДАЛЕЕ? 93

Приложения

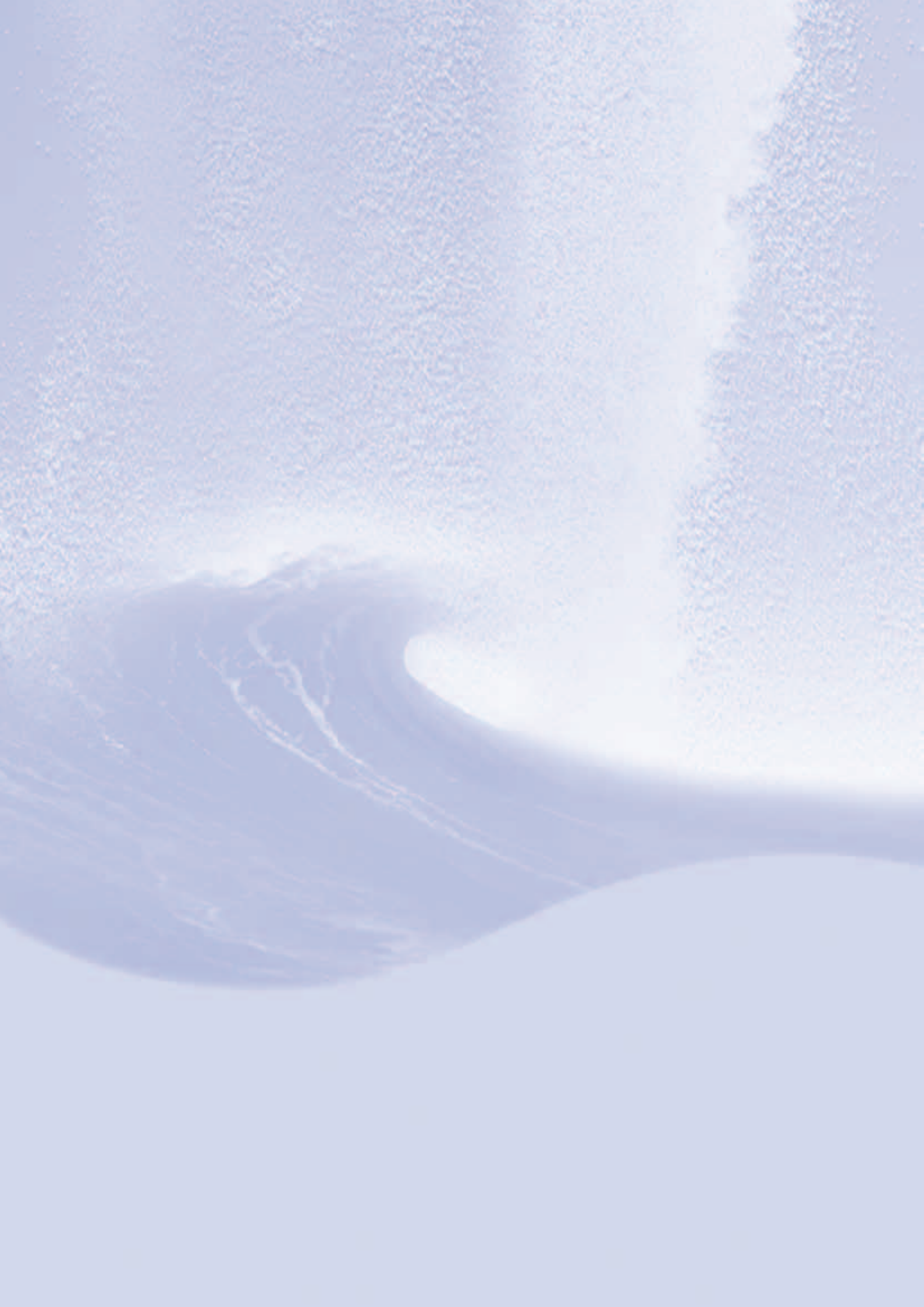
Приложение 1. **Описание методик, используемых для приготовления и оценки экспериментальных рецептур в их жидком и твердом состояниях** 94

Приложение 2. **Вязкость смол SOLVIN по Брукфильду (Па×с)** 95

Приложение 3. **Выборочные значения (данные) вязкости (ASTM D 1823–95) (Па×с)** 96

SOLVIN®
The Partner in Vinyls

ПВХ для приготовления паст



1. РЕОЛОГИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

1.1. Смола ПВХ

ПВХ смолы для приготовления пластизолей, обычно представляют собой полимеры с высокой степенью полимеризации. Паста ПВХ (пластизоль) образуется в процессе смешивания смолы ПВХ с жидким пластификатором. Вязкость пластизоля зависит в основном от типа полимера и количества используемого пластификатора. При комнатной температуре пластизоли относительно стабильны. Они желируются (плавятся) под воздействием тепла.

Средний размер частиц пастообразующего ПВХ значительно меньше размера частиц суспензионного ПВХ или эмульсионного ПВХ общего назначения, как показано в таблице 1:

Тип ПВХ	Средний диаметр частиц
Суспензионный ПВХ	100–150 мкм
Эмульсионный ПВХ общего назначения	40–50 мкм
ПВХ для приготовления паст	5–25 мкм

Благодаря маленькому размеру частиц достигается высокая площадь контакта ПВХ с пластификатором, что способствует хорошему желированию. Частицы ПВХ для пластизолей являются агломератами первичных частиц, образующихся в процессе полимеризации. Реологические свойства пасты находятся в сильной зависимости от гранулометрического распределения первичных и вторичных частиц. Поэтому реологические свойства пластизолей, изготовленных с использованием одного и того же количества пластификатора, будут сильно отличаться в зависимости от марки смолы ПВХ.

1.2. Реология

1.2.1. Введение

Реология описывает поведение материала под воздействием деформации и ином воздействии. Реологические свойства пластизолей играют большую роль при их использовании для нанесения покрытия, пропитки и в иных целях. Поэтому ниже мы приводим основные реологические термины.

Вязкость показывает способность материала сопротивляться течению, то есть необратимой деформации под воздействием внешней силы. В этом процессе энергия течения трансформируется в тепло.

Сдвиговое напряжение (усилие) τ представляет собой силу, приложенную на единицу площади поверхности посредством параллельной плоскости. Международной единицей измерения данной величины является Паскаль, обозначаемый символом Па (1 Па = 1 Н/м^2).

Градиент скорости сдвига D представляет собой отношение разницы скоростей между двумя смежными слоями жидкости и разниц расстояний между ними. Международной единицей этого показателя является величина, обратная секунде, и обозначаемая как с$^{-1}$ или 1/с.

В разделе 6 основные реологические принципы описаны более подробно.

1.2.2. Ньютоновское течение

Для Ньютоновских жидкостей сдвиговое напряжение **τ** прямо пропорционально градиенту скорости сдвига **D**. Коэффициент пропорциональности, являющийся константой для каждого материала, называется вязкостью и обозначается **η**.

$$\tau = \eta \times D$$

Величиной измерения вязкости в международной системе является Паскаль·секунда (Па·с). Лишь немногие виды пластизолей ведут себя как Ньютоновские жидкости.

Кривые течения и вязкости Ньютоновских жидкостей показаны на рисунках 1 и 2.

Рис. 1. **Кривая течения Ньютоновской среды**

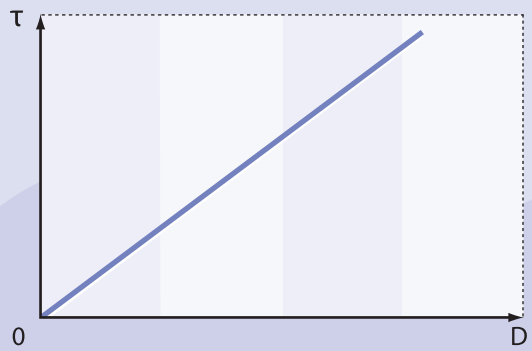
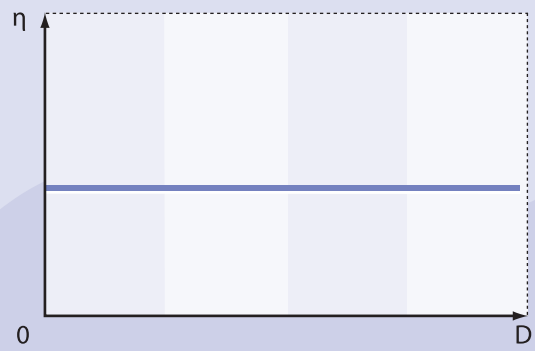


Рис. 2. **Кривая вязкости Ньютоновской среды**



1.2.3. Неньютоновское течение

Для многих материалов, включая большинство пластизолей, вязкость не является константой и изменяется в зависимости от градиента скорости сдвига. Такие материалы демонстрируют характеристики неньютоновского течения.

1.2.3.1. Пластичность и псевдопластичность

Материалы, обладающие пределом текучести, называются «пластичными». Предел текучести представляет собой минимальный уровень сдвигового напряжения, требуемого для инициирования течения. Для таких материалов течение начинается только при достижении этого минимального уровня напряжения. С другой стороны, если допустить, что градиент скорости сдвига материала является линейной функцией сдвигового напряжения, мы получим довольно простую зависимость, при которой материал называют «идеально пластичным». ПВХ пластизоли, имеющие предел текучести, никогда не ведут себя как идеально пластичные материалы; они являются псевдопластичными, то есть их вязкость снижается с увеличением градиента скорости сдвига.

Кривая текучести идеально пластичного материала показана на рисунке 3, а псевдопластичного — на рисунке 4. На рисунке 5 показана кривая вязкости псевдопластичного материала.

Рис. 3. **Кривая текучести идеально пластичного материала**

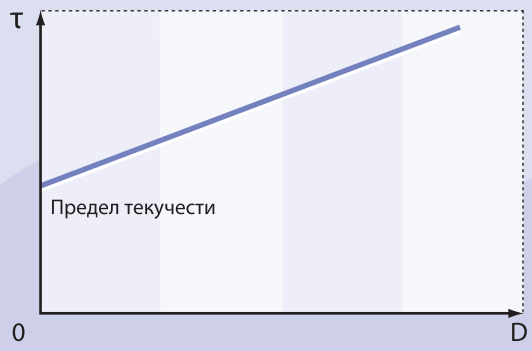


Рис. 4. **Кривая текучести псевдопластичного материала**

Рис. 5. ***Вязкость псевдопластичного материала***

1.2.3.2. Дилатантность

Дилатантность — это свойство увеличения вязкости материала по мере повышения градиента скорости сдвига. Кривые течения и вязкости дилатантного материала показаны на рисунках 6 и 7.

Рис. 6. ***Кривая текучести дилатантного материала***

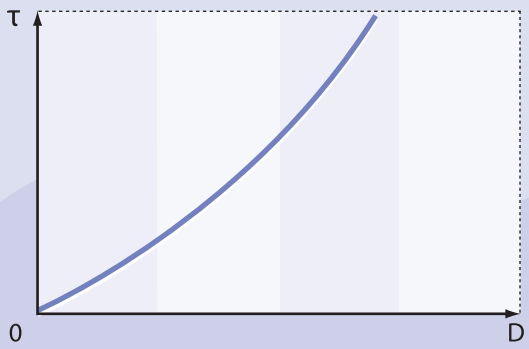
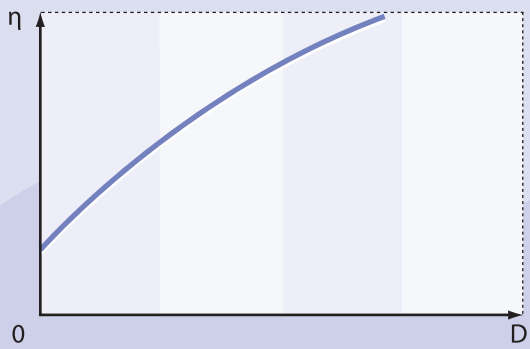


Рис. 7. ***Вязкость дилатантного материала***

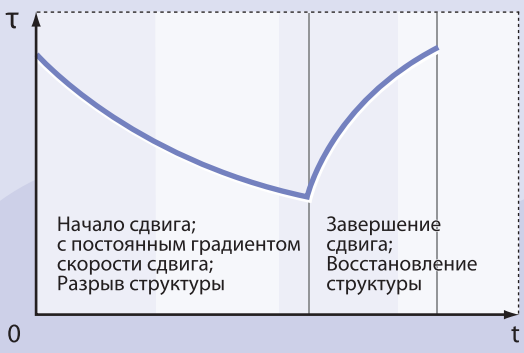


1.2.3.3. Тиксотропность

Тиксотропностью обладают жидкости, вязкость которых снижается при воздействии постоянного напряжения. Из состояния покоя и при постоянном значении градиента скорости сдвига уровень вязкости материала снижается с течением времени и стремится к предельному значению. Данный процесс является обратимым. Нарисовав кривую для тиксотропной жидкости, сначала с растущим градиентом скорости сдвига, а потом со снижающимся, получим две ветви кривой, которые не совпадают. В целом данная кривая носит название «петля гистерезиса» *(см. рисунок 8)*.

Рис. 8. ***«Петля (кривая) гистерезиса» — Кривая течения тиксотропных материалов***

Рис. 9. ***Тиксотропность***



Явление тиксотропности можно объяснить тем, что возникновение сдвиговых напряжений приводит к разрывам существующей структуры; данная структура затем восстанавливается в течение определенного периода покоя *(см. рисунок 9)*.

1.2.3.4. Типы вискозиметров

Обычно встречающиеся вискозиметры можно разделить на 3 основных типа:

- **вискозиметры с падающим шариком:**
  используются для измерения времени течения (см. ИСО 2431)
- **ротационные вискозиметры:**
  используются для измерения показателей реологии при низких и средних значениях градиента скорости сдвига (см. ИСО 2555 и ИСО 3219)
- **капиллярные вискозиметры:**
  используются для измерения реологических характеристик при высоких значениях градиента скорости сдвига ПВХ пластизолей (см. ИСО 4575).

Вискозиметры с падающим шариком измеряют только время течения. Достоверные значения уровня вязкости могут быть получены только для материалов, обладающих Ньютоновскими свойствами течения.

Градиент скорости сдвига для определения вязкости вычисляется по «формуле Куэтта» — для ротационных вискозиметров, и «формуле Хагена-Пуазейля» — для капиллярных вискозиметров без поправочных коэффициентов. Две эти формулы применимы только для Ньютоновских жидкостей.

Пластизоли обычно являются неньютоновскими жидкостями. Поэтому в процессе измерения вязкости возникают систематические ошибки (которые могут зависеть от используемого измерительного оборудования даже при одинаковом методе измерения). Это означает, что для одного и того же пластизоля при одинаковых значениях градиента скорости сдвига, но с использованием различных систем измерений (и оборудования) полученные показатели вязкости **η** не будут в точности совпадать.

2. СОСТАВ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

Поведение пластизоля зависит не только от типа используемого ПВХ, но также и от характеристик других компонентов. При производстве пластизоля для конкретных применений необходимо знать влияние выбранного типа ПВХ и других составляющих, таких как пластификаторы, стабилизаторы, наполнители и пигменты, на его характеристики.

2.1. ПВХ для приготовления пластизолей

2.1.1. Вязкость

Наиболее подходящий тип ПВХ для определенного применения может быть выбран следующим образом:

- требуемая жесткость конечного продукта определяет примерное количество пластификатора, которое необходимо использовать *(см. п. 2.2.1.)*
- затем определяется тип ПВХ так, чтобы это количество пластификатора обуславливало вязкость, соответствующую технологии производства.

В большинстве случаев при производстве конечного продукта используется наименьшее возможное количество пластификатора, главным образом для того, чтобы оптимизировать механические свойства продукта, повысить износостойкость и устойчивость к химическому воздействию. Поэтому в основном пытаются использовать смолы низкой вязкости. Снижение выброса летучих веществ, который приводит к дымообразованию (см. ИСО 6542), также важно, особенно для деталей интерьера в автомобильной промышленности.

Термины «смола низкой вязкости» и «смола высокой вязкости», являющиеся, по сути, некорректными, обычно используются для обозначения вязкости пластизоля при добавлении определенной доли пластификатора.

2.1.2. Число K

Значение числа **K** определяется уровнем вязкости раствора ПВХ в циклогексаноне (см. ИСО 1628–2). Оно никак не связано с вязкостью пластизоля и характеризует длину молекулярных цепочек в ПВХ. Эта величина влияет на процесс переработки и качественные характеристики конечного продукта.

Число K и переработка:

- **Стабильность при хранении**
  Значение **K** не влияет на начальную вязкость пластизоля, но связано с ее изменением во времени. Чем ниже значение **K**, тем более выражено набухание смолы, что влияет на изменение уровня вязкости пасты.
- **Желирование**
  Чем короче цепочки ПВХ, тем ниже значение числа **K** и тем быстрее происходит процесс желирования ПВХ. Если ставить задачу энергосбережения в процессе желирования, необходимо выбирать ПВХ с наименьшим значением **K**.

Значение числа K и характеристики конечного продукта:

Число **K** влияет на качественные характеристики конечного продукта. Более высокое значение **K** обеспечивает лучшие механические свойства продукта при создании соответствующих условий желирования.

2.1.3. Смолы-наполнители

Наполнители представляют собой суспензионный ПВХ, специально предназначенный для использования в пластизолях. Суспензионный ПВХ общего назначения не может использоваться в качестве наполнителя по причине большого размера гранул и их высокой пористости.

Добавление наполнителя снижает уровень вязкости пластизоля (прежде всего снижается или исчезает дилатантность). В силу уменьшения удельной площади поверхности наполнитель придает стабильность вязкости пластизоля в процессе хранения.

Смола-наполнитель может также влиять на свойства конечного продукта, например, снижая блеск поверхности.

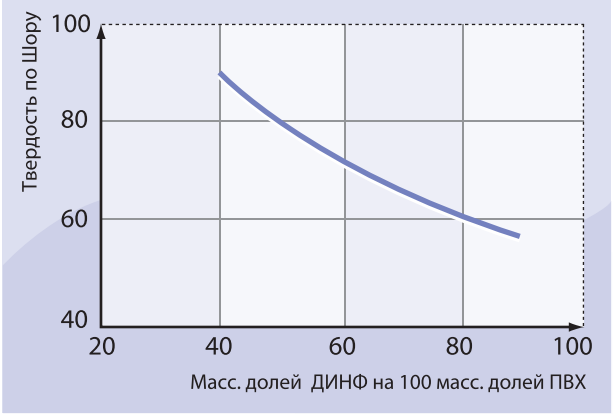
2.2. Пластификаторы

2.2.1. Общие положения

Текучесть пластизолей и эластичность конечного продукта возрастают с ростом массовой доли пластификатора. Таким образом, очевидно, что выбор определенного типа пластификатора и его количества являются ключевыми факторами достижения необходимого баланса между вязкостью пластизоля и его твердостью.

На рисунке 10 показано изменение твердости по Шору А в зависимости от концентрации ДИНФ.

Рис. 10. ***Изменение твердости по Шору в зависимости от массовой доли ДИНФ***



Пластификатор в идеале должен обладать следующими характеристиками:

- **хорошая совместимость с ПВХ**
- **высокая эффективность пластификации**
- **низкие летучесть и миграция**
- **стойкость к воздействию воды, мыльного раствора, нефтепродуктов и т. д.**
- **устойчивость к гидролизу**
- **устойчивость к нагреванию, воздействию света и погодных условий**
- **хорошие характеристики (в основном эластичность) в условиях холода**
- **невоспламеняемость**
- **отсутствие цвета, запаха и физиологическая нейтральность**
- **хорошие диэлектрические характеристики**

Ни один из пластификаторов в отдельности не обладает всеми вышеуказанными свойствами. Производитель должен использовать те виды пластификаторов, которые наиболее подходят для получения заданных характеристик конечного продукта.

2.2.2. Типы пластификаторов

Все пластификаторы могут быть классифицированы следующим образом:

- **Первичные пластификаторы (хорошая сочетаемость с ПВХ)**
  - **Сложные эфиры фталевой кислоты:**
    - Дибутилфталат (ДБФ)
    - Бутилбензилфталат (ББЗФ)
    - Бис (2-этилгексил) фталат (диоктилфталат) (ДОФ)
    - Диизодецилфталат (ДИДФ)
    - Диизононилфталат (ДИНФ)

Фталаты устойчивы к нагреванию, воздействию света и погодных условий.

По мере удлинения углеродной цепочки пластификатора способность желирования, миграции и летучесть снижаются; в то же время стабильность вязкости пластизоля при хранении улучшается, а жесткость конечного продукта — увеличивается.

Эфиры с неразветвленной цепью обладают хорошими характеристиками в условиях холода.

- **Сложные эфиры тримеллитовой кислоты:**
  - Три-2-этилгексилтримеллитат (ТОТМ)

  Эфиры тримеллитовой кислоты характеризуются низкой летучестью; желирование происходит при более высоких температурах, чем в случае применения эфиров фталевой кислоты.

- **Сложные эфиры фосфорной кислоты:**
  - Три-2-этилгексилфосфат (ТОФ)
  - Трикрезилфосфат (ТКФ)

  Фосфаты легко желируются и придают огнестойкость конечному продукту. Они слабо подвержены гидролизу и устойчивы к воздействию света. Однако они относительно дорогостоящи.

- **Сложные эфиры лимонной кислоты:**
  - Сложные эфиры лимонной кислоты физиологически нейтральны.

- **Сложные эфиры алкилсульфоновой кислоты фенола или крезола**

▶ **Вторичные пластификаторы (низкая совместимость с ПВХ):**

- Адипинаты (соли или эфиры адипиновой кислоты) (н/п, диэтилгексиладипат (ДОА))
- Сложные эфиры азелаиновой кислоты (н/п, диоктилазелаинат (ДОАз))
- Бензоаты
- Глутараты
- Себацинаты (н/п, диоктилсебацинат (ДОС))
- Хлорированные парафины
- Сложные эфиры жирных кислот

Вторичные пластификаторы желируются хуже, чем соответствующие фталаты с цепочками схожей длины. Адипинаты, азелаинаты и себацинаты применяются с целью получения хорошей эластичности при низких температурах. Хлорированные парафины (с массовой долей хлора более 50 %) обладают высокой вязкостью и используются для придания негорючести продукту.

▶ **Растворители:**
(несовместимы с ПВХ, могут применяться только в смеси с первичными пластификаторами и, при этом, в очень малых количествах)

- Углеводороды (Уайт-спирит)
- Хлорированные углеводороды

Растворители используются для снижения вязкости. Большинство из них сильно испаряется в процессе обработки, что приводит к загрязнению окружающей среды.

▶ **Пластификаторы специального назначения:**

- Полимерные пластификаторы (полиэфиры)

Данные пластификаторы обладают чрезвычайно низкой массовой долей летучих веществ, однако они слабо желируются.

- Полимеризуемые пластификаторы

(н/п, диаллилфталат, замещенные цианураты (производные циануровой кислоты), полифункциональные эфиры акриловой кислоты)

- Антистатические пластификаторы…

2.2.3. Выбор пластификатора на основе требуемых характеристик

В таблице 2 описан ряд характеристик пластификаторов, позволяющих сделать выбор, исходя из особенностей применения.

Реологические свойства пластизоля изменяются в зависимости от типа выбранного пластификатора и его количества. В общем случае следует помнить, что для заданного соотношения ПВХ-пластификатор, чем выше способность выбранного типа пластификатора к желированию и чем выше температура его хранения, тем быстрее увеличивается вязкость пластизоля в процессе его хранения. К примеру, возьмем пластизоли с одинаковым начальным уровнем вязкости, через некоторое время хранения уровень вязкости ТКС, ББЗФ и ДБФ-пластизолей увеличится значительно, тогда как вязкость ДИДФ, ДОА, ДОАз и ДОС-пластизолей существенно не изменится. Это происходит благодаря способности пластификаторов к сольватации (набуханию). Термин сольватации означает разъединение цепей ПВХ и их взаимодействие с пластификатором.

Преимуществом применения вышеуказанных пластификаторов является обеспечение высокого уровня стабильности при хранении, а недостатком — более высокая температура желирования. Наиболее часто используемыми типами пластификаторов являются ДИНФ и ДОФ, обладающие средним уровнем температуры и скорости желирования.

Вязкость пластизоля снижается по мере увеличения концентрации пластификатора. Увеличение количества пластификатора приводит к возрастанию Ньютоновской текучести пластизоля. Поэтому в корне неверным является определение пасты ПВХ как дилатантного или псевдопластичного материала без предварительного уточнения массовой доли используемого пластификатора.

Часто очень сложно добиться всех необходимых характеристик, используя только один пластификатор. Для достижения оптимального результата возможно использовать несколько пластификаторов.

2.3. Стабилизаторы

2.3.1. Общие положения

Применение стабилизаторов необходимо для предотвращения термической деструкции пластизоля в процессе желирования. В некоторых случаях конечный продукт должен быть защищен от старения под воздействием тепла и света (термического и светового старения).

2.3.2. Группы стабилизаторов

Стабилизаторы представляют собой органические и неорганические соединения алюминия, свинца, бария, кадмия, кальция, калия, магния, цинка или олова, иногда в сочетании с органическими фосфатами и/или эпоксидированными соединениями (н/п, эпоксидированное соевое масло).

Стабилизаторы могут быть твердыми и жидкими: последние подходят для использования в составе пластизоля. Доля стабилизатора, добавляемого в пластизоль, варьируется от 1 до 3 %.

- **Стабилизаторы на основе свинца (Pb)**

  Соли свинца обладают высоким уровнем токсичности, и вследствие этого, используются все меньше и меньше.

  Свинцовые стабилизаторы — это неорганические многоосновные соли (трехосновный сульфат, двухосновный сульфат) или органические соли (в особенности основный стеарат, основный фталат). Большинство этих веществ являются твердыми, за исключением некоторых солей с короткой цепью, существующих в жидком состоянии.

- **Стабилизаторы на основе бария-кадмия (Ba-Cd), бария-цинка (Ba-Zn) и кальция-цинка (Ca-Zn)**

  В настоящее время стабилизаторы на основе кадмия (Cd) применяются все реже по причине высокой токсичности кадмиевых солей. Барий-цинк и кальций-цинк стабилизаторы являются алифатическими или ароматическими кислыми солями. Некоторые из них продаются в чистом виде под их реальными химическими наименованиями, например такие как, октоат цинка, кальций-цинк стеарат, другие — в составе смеси различных солей с растворителями или органическими фосфитами.

Таблица 2. ***Выбор пластификатора в зависимости от необходимых характеристик***

Требуемая характеристика	Пластификатор	Недостатки
1. Хорошие показатели желирования	Дибутилфталат (ДБФ)	Высокая доля летучих веществ, миграция
	Бутилбензилфталат (ББЗФ)	
	Трикрезилфосфат (ТКФ)	Не являются физиологически нейтральными, средняя устойчивость к свету, высокая цена
	Ди (2-этилгексил) фталат (ДОФ)	
	Диизононилфталат (ДИНФ)	
	Сложные эфиры алкилсульфоновой кислоты фенола или крезола	
2. Эластичность (устойчивость) при низких температурах	Адипинаты, н/п ДОА, ДИНА	Высокая доля летучих веществ, экстрагируемость водой, совместимость, высокая цена
	Себацинаты (ДОС)	Способность к желированию, высокая цена
	Фталаты с линейной цепью от 6 до 11 атомов	Устойчивость к низким температурам немного ниже, чем для полных (средних) эфиров дикарбоновых кислот
	Сложные эфиры жирных кислот	Могут быть использованы в ограниченном количестве (совместимость)
3. Низкая доля летучих веществ	Фталаты с длинной цепью, н/п ДИДФ, ДТДФ	Способность к желированию
	Фталаты с линейной цепью	
	Эфиры тримеллитовой кислоты, н/п ТОТМ	Способность к желированию, высокая цена
4. Огнестойкость	Фосфаты, н/п ТКС, ТОФ	См. пункт 1.
	Хлорированные парафины	Вторичные пластификаторы, способность к желированию
5. Низкий уровень миграции и экстрагируемости	Полимерные пластификаторы, н/п полиадипинаты	Высокий уровень вязкости, способность к желированию
6. Устойчивость к образованию пятен	Бутилбензилфталат (ББЗФ)	См. пункт 1.
	2,2,4-триметил-1,3-пентадиол диизобутират	Запах
7. Хорошее пенообразование	Бутилбензилфталат (ББЗФ)	См. пункт 1.
	Сложные эфиры алкилсульфоновой кислоты и фенола или крезола	
8. Низкая вязкость и устойчивость при хранении пластизоля	Фталаты с линейной цепью	
	Вторичные пластификаторы и растворители, такие как жирные кислоты	Ограниченная совместимость (риск выпотевания), способность к желированию
	Углеводороды, полигликоли	Высокая массовая доля летучих веществ, воспламеняемость

Эффект от использования Ba-Zn и Ca-Zn стабилизаторов может быть усилен путем добавления эпоксидированного соединения (эпоксидированного соевого масла или эпоксидированного эфира жирной кислоты). Данные виды стабилизаторов доступны в жидком и твердом состоянии. Для применения в составе пластизоля рекомендуется использовать жидкие стабилизаторы, поскольку применение твердых стабилизаторов приводит к слабому перемешиванию и нежелательному повышению уровня вязкости пластизоля.

- **Стабилизаторы на основе олова (Sn)**

  Обычно данные стабилизаторы представляют собой металлоорганические соединения олова (н/п, дибутилмалеинат олова, диалкилмеркаптид олова).

  Стабилизаторы на основе олова, в составе которых содержится сера (меркаптид олова), отличаются высокой эффективностью и прозрачностью конечных продуктов, однако их недостатком является неприятный резкий запах. Стабилизаторы, в составе которых отсутствует сера, малоэффективны для защиты от термического старения, но эффективны для защиты от светового старения, они практически не имеют запаха.

- **Стабилизаторы на основе алюминия (Al), калия (K), магния (Mg) и цинка (Zn)**

  В данную группу входит определенное количество физиологически нейтральных стабилизаторов. Они могут применяться в качестве «кикеров» для получения химической пены. Эффективность этих стабилизаторов, как правило, ниже, чем эффективность вышеуказанных стабилизаторов.

- **Ко-стабилизаторы:**

  В данную группу входят:

  - эпоксидированные масла: самым широко известным является эпоксидированное соевое масло,
  - хелаты (хелатирующие агенты): акрил- или арилфосфиты,
  - полиолы,
  - бета-дикетоны,
  - частично основные азотосодержащие органические соединения, такие как бета-эфир аминокротоновой кислоты,
  - УФ-поглотители: обычно применяются такие вещества, как бензофенон или производные бензотриазола.

  Данные вещества никогда не применяются самостоятельно; они используются для повышения тепловой и/или световой устойчивости.

2.4. Наполнители

Наполнители представляют собой минеральные продукты, которые обычно добавляют в пластизоль, чтобы снизить затраты.

Наполнители оказывают влияние на определенные показатели пластизоля (н/п, реологические и диэлектрические свойства, создание матовой или сухой поверхности, снижение уровня воспламеняемости, повышение жесткости продукта).

Наполнитель должен обладать следующими характеристиками:

- **Постоянная гранулометрия (отсеивание частиц размером меньше или больше допустимого уровня),**
- **Высокая белизна (для определенных применений),**
- **Хорошая перемешиваемость,**
- **Чистота (отсутствие примесей, наличие которых может повлиять на термостабильность пластизоля и цвет конечного продукта),**
- **Слабое воздействие на уровень вязкости пластизоля, т. е. низкий уровень абсорбции пластификатора (за исключением отдельных случаев, когда нужно специально увеличить вязкость материала).**

В таблице 3 показаны основные характеристики наиболее часто использующихся наполнителей.

Таблица 3. ***Наполнители***

Природа вещества	Наполнитель		Плотность (г/см³)	Описание
Карбонаты щелочноземельных металлов	Мел (для побелки), кальцит	Карбонат кальция	2,7	С покрытием или без, недорогой
	Осажденный карбонат кальция	Карбонат кальция	2,7	С покрытием или без, загуститель
	Доломит	Карбонат кальция или магния	2,9	
Сульфаты щелочноземельных металлов	Бариты	Сульфаты бария	4,5	Высокий уровень плотности
Силикаты и кварцы	Кварцевый порошок	Кремний (SiO_2)	2,7	Жесткий, абразивный
	Коллоидальная двуокись кремния	Кремний	2,7	Высокая абсорбция пластификатора
	Каолин (белая глина)	Силикат алюминия	2,6	Обожженный, улучшает диэлектрические свойства, высокая абсорбция пластификатора
	Тальк	Силикат магния	2,7	Матирующее вещество, загуститель, повышает жесткость конечного продукта, высокая абсорбция пластификатора
Другие	Оксид сурьмы		5,7	Огнестойкий
	Борат цинка		3,6	Огнестойкий
	Борат бария		3,3	Огнестойкий
	Гидроксид алюминия		2,4	Огнестойкий, с покрытием или без

Изменения реологических свойств пластизоля, вызванные добавлением наполнителя, зависят от типа выбранного наполнителя, гранулометрического распределения и (возможно) от типа обработки поверхности (покрытия) выбранного наполнителя.

Гранулометрическое распределение, а значит и определенный вид поверхности, доступной для пластификатора, оказывает сильное влияние на уровень абсорбции пластификатора, а, следовательно, и на уровень вязкости пластизоля. Чем мельче наполнитель, тем выше уровень абсорбции пластификатора и тем выше уровень вязкости пластизоля.

С целью снижения абсорбции пластификатора, наполнители, например, кальцит, обычно подвергают поверхностной обработке (покрытию), улучшая тем самым их диспергируемость.

В качестве наполнителей в пластизолях чаще всего используются мел и кальцит; средний диаметр их частиц находится в диапазоне от 2 до 15 мкм.

Существуют наполнители, которые при добавлении заданного количества пластификатора и определенного типа ПВХ, приводят к кардинальному изменению реологических свойств пластизоля, превращая дилатантный пластизоль в псевдопластичный материал. Такими свойствами обладает, к примеру, осажденный карбонат кальция марки Socal® производства компании Solvay.

Наполнители придают конечному продукту свойство тактильной сухости; также они могут повысить термостабильность, стабильность размеров и уменьшить «комкование».

Добавление наполнителя меняет плотность пластизоля. По мере увеличения доли наполнителя, механические свойства конечного продукта, такие как относительное удлинение при разрыве, предел прочности на разрыв, износостойкость и устойчивость на изгиб ухудшаются, тогда как показатели изгиба при низкой температуре, жесткость и твердость улучшаются.

2.5. Смазки

Для предотвращения прилипания пластизоля к нагретым металлическим поверхностям (н/п, к барабанам) при контактном желировании, в пластизоль в небольшом количестве добавляются смазки. Добавление смазок облегчает извлечение продукта из формы. В качестве смазок могут использоваться стеараты металлов, стеариновая кислота, воска и силиконы.

2.6. Красители

В идеале краситель должен обладать следующими свойствами:

- **отсутствие миграции,**
- **огнестойкость,**
- **устойчивость к свету и погодным условиям,**
- **хорошая красящая способность,**
- **хорошая перемешиваемость,**
- **совместимость с выбранной системой стабилизаторов: к примеру, использование свинцовых стабилизаторов и пигментов, содержащих сульфиды, может привести к изменению цвета, также как и использование пигментов на основе свинца и содержащих серу стабилизаторов,**
- **устойчивость к химическому воздействию.**

Ни один из пигментов в отдельности не отвечает всем этим требованиям. Выбор наиболее подходящего пигмента должен зависеть от направления использования.

Пигменты, которые могут применяться в пластизолях, делятся на две следующие группы:

2.6.1. Неорганические пигменты

В основном неорганические пигменты *(см. таблицу 4)* недорогие. По причине относительно низкой красящей способности эти пигменты необходимо использовать в больших количествах. Поскольку они нерастворимы в пластификаторах, риск несовместимости отсутствует. Их уровень термостабильности, как правило, выше, чем у органических пигментов.

2.6.2. Органические пигменты

Органические пигменты обладают хорошей красящей способностью и поэтому могут использоваться в небольших количествах. Их цвет ярче, чем цвет неорганических пигментов, а получаемые продукты могут быть прозрачными. Вместе с тем, некоторые из них достаточно нестабильны к воздействию света и тепла. Они часто используются в сочетании с двуокисью титана для получения пастельных тонов или непрозрачного продукта. При выборе пигмента следует обратить внимание на показатель защиты от старения. Также следует опираться на опыт ведущих производителей.

2.6.3. Добавление пигмента в пластизоль

Для эффективной дисперсии пигмента часто следует подготовить пасту с пигментом и частью пластификатора, затем гомогенизировать полученную массу при помощи трехвалковой мельницы.

Таблица 4. ***Неорганические и органические красители***

Цвет	Неорганические красители	Органические красители
Белый	Окись титана (рутил или анатаз) Сульфид цинка, цинк белый	
Желтый	Хром желтый Никель-титан желтый Цинк желтый	Антрахиноновый краситель Метиленимин Диазопигмент Изоиндолиновый пигмент Моноазопигмент
Оранжевый	Молибдатовый оранжевый краситель	Метиленимин Изоиндолиновый пигмент Моноазопигмент Тетракарбонатный кислотный пигмент нафталина или перилена
Красный	Оксид железа красный Молибдатовый красный краситель	Антрахиноновый краситель Азо-краситель Диазопигмент Хинакридоновый краситель Изоиндолиновый пигмент Моноазопигмент
Коричневый	Оксид железа коричневый	Моноазопигмент
Зеленый	Оксид хрома зеленый	Фталоцианин зеленый пигмент
Голубой	Кобальт голубой Ультрамарин голубой	Антрахиноновый краситель Фталоцианин голубой пигмент
Фиолетовый	Марганец фиолетовый	Диоксазиновый краситель Индигоидные пигменты
Черный	Уголь черный (карбонат)	Анилиновый краситель

2.7. Растворители и агенты, понижающие вязкость

Растворители *(см. также п. 2.2.)*, такие как алифатические углеводороды, алкилбензолы и производные полигликоля, являются жидкостями, которые добавляют в пластизоль с целью снижения вязкости и повышения стабильности при хранении.

В процессе использования растворителей следует учитывать ряд факторов: риск выпотевания и возможное ухудшение механических свойств продукта, снижение устойчивости конечного продукта к воздействию тепла или света.

В отличие от алифатических углеводородов, которые испаряются в процессе желирования, большинство алкилбензолов и производных полигликоля сохраняются в конечном продукте. Экологические причины снижают возможности использования этих веществ.

Растворители действуют, в основном, в силу своих растворяющих способностей. Существуют также вещества, которые при использовании в небольших количествах снижают уровень вязкости сильнее, чем растворители. Такими понизителями вязкости в основном являются алкилсульфонаты, спирты жирного ряда, эфиры полиэтиленоксида и производные кремния. Кроме снижения вязкости такие добавки также улучшают деаэрацию пластизолей, однако во многих случаях они снижают термостабильность пластизолей.

2.8. Загустители

Для повышения уровня вязкости пластизоля могут использоваться загустители, такие как металлические мыла, коллоидальная двуокись кремния, бентонит и осажденный карбонат кальция.

2.9. Другие продукты

Кроме вышеперечисленных добавок в пластизоль с целью достижения определенных характеристик может быть добавлен целый ряд иных веществ.

- **Антистатики:**

  Эти вещества применяются для снижения удельного поверхностного электрического сопротивления и, следовательно, предотвращения возникновения статического электричества.

  В качестве антистатиков могут быть использованы следующие соединения:

  - четвертичные соединения аммония
  - алкилсульфаты и алкилсульфонаты
  - эфиры ортофосфорной кислоты
  - каменный уголь (очень большая удельная площадь поверхности).

  Обычно они добавляются в количестве от 0,5 до 3,0 массовых долей на 100 массовых долей ПВХ. Добавление антистатиков может привести к снижению термостабильности пластизоля.

- **Усилители адгезии:**

  Для прочного склеивания покрытий к основе из синтетического волокна (н/п, полиамиды, полиэфиры), в слой пропитки добавляются усилители адгезии (полиизоцианаты или полиэфиры). Однако следует отметить, что данные продукты могут привести к нарушению однородности пасты, что повлияет на возможности ее переработки.

  При нанесении пластизоля на листы, прошедшие электрохимическую обработку, можно использовать усилители адгезии, такие как полиаминоамиды или полифункциональные эфиры метакриловой кислоты (например, триметилпропан-триметакрилат) в сочетании со свободно-радикальными промоторами (пероксидами).

- **Фунгициды:**

  В неблагоприятных условиях некоторые типы ПВХ могут быть подвержены воздействию грибка, что негативно сказывается на внешнем виде и делает их непригодными к использованию. Для предотвращения заражения грибком в пластизоль добавляются фунгициды.

- **Инсектициды:**

  Пластифицированный ПВХ подвержен атаке некоторых насекомых. Инсектициды, добавляемые в пластизоль, способны предотвратить или, по крайней мере, снизить риск нападения насекомых.

- **Порофоры:**

  Для получения химической пены в пластизоль добавляются порофоры. Наиболее часто используемый порофор — азодикарбонамид. Реже используются такие продукты, как сульфогидразид, нитрозо — или три/тетразол — содержащие вещества, бикарбонат натрия или их комбинации.

- **Вспениватели:**

  Для получения механической пены в пластизоль добавляется инертный газ. Для обеспечения равномерного распределения (распространения) пузырьков газа и хорошей стабильности пены до осуществления процесса желирования применяются поверхностно-активные вещества (ПАВ). Чаще всего они представляют собой силиконы, мыла на основе бария-цинка (Ba-Zn) и соли кальция (Ca).

- **Смачиватели:**

  Смачиватели используются, к примеру, для упрощения перемешивания других компонентов пасты. Также они применяются для улучшения деаэрации пластизоля.

2.10. Характеристики конечного продукта

Выше мы детально рассматривали влияние каждого компонента пластизоля на характеристики конечного продукта. Сформулируем основные выводы проведенного анализа:

- **Эластичность конечного продукта** зависит от типа и количества используемого пластификатора: наиболее часто использующимися пластификаторами являются диизононилфталат (ДИНФ) и бис (2-этилгексил)фталат (ДОФ), обеспечивающие оптимальное сочетание всех характеристик. Дибутилфталат (ДБФ) характеризуется более высокой пластифицирующей способностью, однако, он высоколетучий, что придает конечному продукту низкую сопротивляемость старению. Диизодецилфталат (ДИДФ) часто используется вследствие его низкой летучести. Адипинаты или эфиры фталевой кислоты с линейной цепочкой применяются для достижения хорошей эластичности продукта при низких температурах.
- **Уровень сопротивления старению** может быть повышен путем использования полимерных или мономерных пластификаторов, таких как дитридецилфталаты, тримеллитаты или эфиры пентаэритрита.
- **Износостойкость** растет по мере увеличения числа **К** поливинилхлорида.
- **Устойчивость к маслам, жирам и растворителям** увеличивается при использовании полимерных пластификаторов.
- **Устойчивость к химическому воздействию,** в частности, кислот, может быть повышена за счет использования различных наполнителей, таких как каолин или сульфат бария.
- **Сопротивление к плесени** обеспечивается добавлением в пластизоль фунгицидов.
- **Огнестойкость** может быть улучшена путем применения фосфатных пластификаторов, хлорированных парафинов, триоксида сурьмы или тригидрата алюминия. Одновременное использование хлорированного парафина и триоксида сурьмы дает синергетический эффект. Также существуют специальные фосфорорганические соединения, позволяющие сделать пластифицированный ПВХ практически невоспламеняемым.
- **Сопротивление миграции** можно существенно повысить посредством применения полимерных пластификаторов.
- **Способность к высокочастотной сварке** может быть улучшена при применении высоко полярных пластификаторов, таких как алкиларилфосфаты и алкиларилфталаты.
- **Прозрачность зависит от типа используемого стабилизатора;** наилучшими стабилизаторами для получения продукта с высоким уровнем прозрачности являются стабилизаторы на основе олова.
- **Устойчивость к воздействию света и погодных условий главным образом зависит от стабилизации.** Высокоэффективными являются комплексные системы, состоящие из стабилизаторов на основе барий-цинка, хелатирующих агентов и эпоксидированных соединений, также как и стабилизаторы на основе олова. Для получения прозрачных продуктов в состав пластизоля рекомендуется добавлять также УФ-поглотители. Двухосновный фосфат свинца подходит для получения матовых рецептур.
- **Для получения матовой, сухой поверхности необходимо:**
    - использовать смолу с высоким значением числа **К**,
    - смешать ее со смолой-наполнителем,
    - в качестве наполнителя использовать кварц, мел или тальк.

3. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

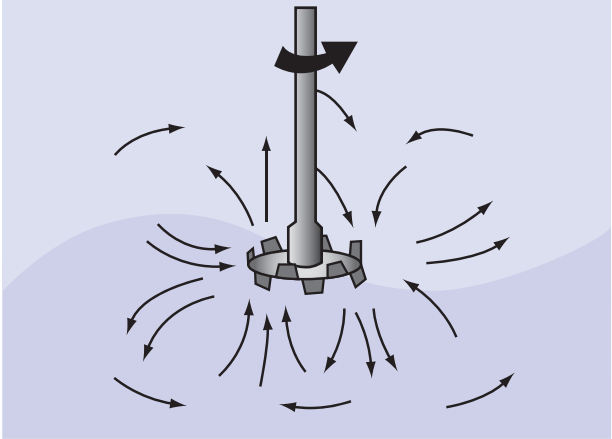
3.1. Технологии приготовления

Реологические свойства пластизоля значительно варьируются в зависимости от способа его приготовления. Во избежание возрастания вязкости температура пасты в процессе смешивания не должна превышать 30–35 °С. В случае необходимости следует использовать смеситель с рубашкой охлаждения.

3.1.1. Высокоскоростные миксеры

Высокоскоростные миксеры представляют собой миксеры с вертикальной осью с быстро вращающимся горизонтальным диском.

Рис. 11. ***Высокоскоростной миксер***



Высокоскоростное смешивание позволяет сократить время приготовления пасты и хорошо подходит для приготовления жидких паст с уровнем вязкости до 25 Па·с. При более высокой вязкости сдвиговое напряжение может привести к перегреву.

Высокоскоростной миксер может быть оборудован вакуумной деаэрационной установкой. В результате использования такого миксера паста получается хорошо гомогенизированной и, в большинстве случаев, не требует дополнительного перемешивания на трехвалковой мельнице. Вопросы приготовления поливинилхлоридной пасты для испытаний (н/п, измерения вязкости) освещены в стандарте ИСО 11468.

3.1.2. Низкоскоростные миксеры

Для приготовления пасты в низкоскоростном миксере требуется длительный период времени, намного превышающий время приготовления в высокоскоростном миксере. Такие миксеры бывают планетарного типа с различной скоростью вращения *(см. рисунки 12–14)* или с двойным Z-образным лезвием *(см. рисунок 15),* и используются для приготовления более вязких паст. Перемешивание в миксере с планетарным механизмом позволяет получить пасту средней вязкости, в то время как миксер с двойным Z-образным лезвием (пластикатором) позволяет получить пасту, по вязкости сравнимую с мастикой. Пластикаторы используются реже, нежели планетарные миксеры, поскольку их труднее и дольше мыть (лезвия присоединены к емкостям).

Низкоскоростные миксеры могут быть также оснащены вакуумным деаэрационным устройством.

Рис. 12

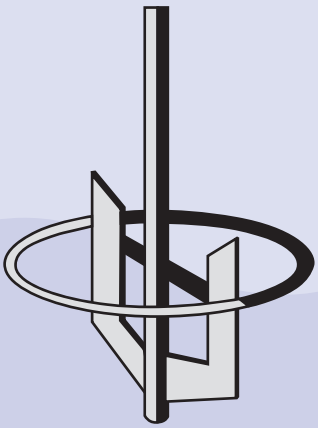


Рис. 13

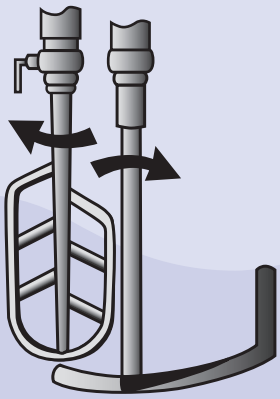


Рис. 14

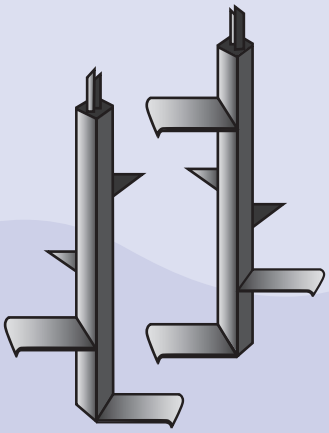
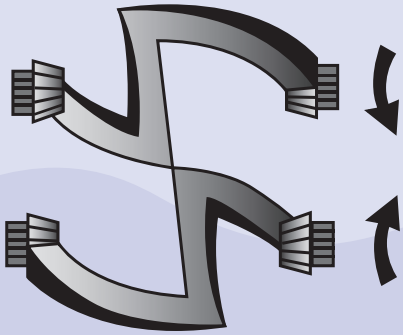


Рис. 15



Вопросы приготовления пластизолей для испытаний (н/п, измерения вязкости) с использованием планетарно вращающихся миксеров освещены в стандарте ИСО 4612.

3.2. Смешивание компонентов пластизоля

3.2.1. Высокоскоростной миксер

Стандартная последовательность операций следующая:

- **загрузить все жидкие компоненты пасты (пластификаторы, стабилизаторы, растворители) в ёмкость для смешивания,**
- **перемешать их на средней скорости,**
- **постепенно добавить наполнители,**
- **выждать пока наполнитель хорошо диспергирует,**
- **постепенно добавить смолу ПВХ,**
- **выполнить гомогенизацию на высокой скорости.**

Твердые компоненты добавляются в пасту в ходе перемешивания. Если миксер оснащен специальным устройством, заключительная стадия смешивания может быть осуществлена в условиях вакуума.

В промышленном производстве общая продолжительность смешивания не превышает 20 минут. При этом следует избегать повышения температуры выше 30–35° С (в случае необходимости, используйте емкость с двойной охлаждающей рубашкой).

3.2.2. Низкоскоростной миксер

Стандартная последовательность операций значительно отличается от предыдущей:

- **добавить все сухие ингредиенты в рецептуре (ПВХ, наполнители) в емкость для смешивания,**
- **начать перемешивание на низкой скорости,**
- **добавить некоторую часть пластификатора для получения через определенный период времени густой гомогенизированной пасты. Доля пластификатора на этой стадии зависит от типа ПВХ и доли наполнителя,**
- **в случае необходимости добавить красители и порофоры в виде мастербатча (гомогенизированная паста, изготовленная из твердых компонентов с добавлением пластификатора),**
- **добавить оставшийся пластификатор, продолжая перемешивать на низкой скорости,**
- **после того, как все ингредиенты достаточно распределились по всей массе, продолжить процесс перемешивания на высокой скорости в течение 15 минут (этот процесс может быть осуществлен в условиях вакуума).**

При данном способе приготовления паста обязательно должна стать однородной по консистенции и хорошо гомогенизированной, чтобы избежать образования комков.

3.2.3. Гомогенизация

Может случиться так, что для некоторых применений дисперсия компонентов не завершена полностью и в пластизоле присутствуют комки. Если вязкость пасты это позволяет, комки следует удалить путем фильтрации в условиях вакуума или при нормальном давлении.

Одним из способов снижения доли агломератов служит пропускание пластизоля через трехвалковую мельницу. Валики мельницы вращаются с разными скоростями, создавая эффект сдвига, что приводит к снижению доли агломерата. Примеси накапливаются между двумя первыми валиками и их можно легко удалить.

Валы должны охлаждаться во избежание желирования пасты под воздействием теплоты трения.

Добавки, такие как твердые стабилизаторы, наполнители, красители, порофоры и загустители обычно добавляются в пластизоль в виде мастербатча. Мастербатч гомогенизируется при прохождении через трехвалковую мельницу.

3.2.4. Деаэрация

Приготовление пасты всегда приводит к появлению небольшого количества воздуха в ее составе. Это зависит не только от вязкости пасты, но и от поверхностного натяжения и способа приготовления.

Существует несколько процессов деаэрации пасты:

- **Вакуумная дегазация на заключительной стадии приготовления,**
- **Вакуумная фильтрация.**

3.2.5. Вызревание

В некоторых случаях пасте нужно дать вызреть в течение 24 часов после ее производства, перед тем как пустить в переработку. В период вызревания происходит набухание частиц ПВХ под воздействием пластификатора, что увеличивает ее вязкость и облегчает желирование. Перед использованием вызревшую пасту следует слегка перемешать.

3.2.5. Хранение

В качестве тары для хранения пасты рекомендуется использовать емкости из нержавеющей стали, поскольку взаимодействие с некоторыми видами металлов может ускорить процесс термической деструкции ПВХ.

В течение первых 24 часов хранения вязкость пасты резко возрастает, а затем стабилизируется. Это более выражено, когда пластификатор обладает высокой сольватирующей способностью. В то же время использование растворителей, таких как линейные углеводороды или акрилбензолы, не приводит к какому-либо изменению вязкости пасты при хранении.

Для контроля процесса вызревания пасты рекомендуется удерживать температуру пластизоля на уровне не выше 25 °С.

4. ЖЕЛИРОВАНИЕ

Желирование пластизоля представляет собой процесс постепенного растворения ПВХ в пластификаторе. Данное явление — необратимый физический процесс. Желирование происходит при температуре свыше 160 °С.

При температуре около 120 °С наступает стадия преджелирования, в результате которой получается твердый продукт со слабыми механическими свойствами. Эта стадия преджелирования часто используется в процессе переработки.

Желирование пластизоля зависит от следующих факторов: рецептуры (в частности, от типа и доли пластификатора, значения числа **К** выбранного ПВХ), температуры, времени нагрева и толщины слоя. Пластификаторы с высокой сольватирующей способностью, такие как бутилбензилфталат, трикрезилфосфат и бис (2-этилгексил) фталат, ускоряют процесс желирования (или позволяют осуществить желирование при более низких температурах), в отличие от пластификаторов со средней сольватирующей способностью, таких как дидецилфталат, диоктилсебацинат и пластификаторы на основе полиэфиров.

По мере возрастания числа **К** поливинилхлорида возможности желирования снижаются. Обычно применяются смолы со значением **К** от 60 до 86.

Объекты с очень толстыми стенками или со стенками различной толщины должны охлаждаться постепенно во избежание образования трещин, возникающих под воздействием внутренних сил.

5. СПОСОБЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ПРОИЗВОДСТВЕ

ПВХ пластизоли могут перерабатываться различными способами. Основными процессами являются следующие:

- **покрытие,**
- **формование,**
- **окунание,**
- **распыление.**

5.1. Покрытие

5.1.1. Общее

Покрытие осуществляется посредством нанесения пластизоля на поверхность различных основ, таких как ткани из натуральных и синтетических волокон, фетр или бумага. Затем уже покрытый слой подвергается желированию в желировочной печи.

Таким способом перерабатывается большинство пластизолей. Эта технология позволяет производить целый ряд конечных продуктов в таких отраслях, как производство кожи и текстиля, водонепроницаемого брезента, скатертей, обуви, товаров для туризма, автомобилестроения, конвейерных лент, обоев, напольных покрытий и т.д.

5.1.2. Оборудование

Оборудование для нанесения покрытий включает в себя размотчик, который подает основу, одну или несколько головок нанесения, желировочную печь, систему охлаждения и намотчик.

Другие технологические операции, такие как лакирование или тиснение, могут быть также включены в процесс производства. В этом случае линия оборудуется несколькими головками нанесения и преджелировочными нагревателями.

5.1.2.1. Размотчик

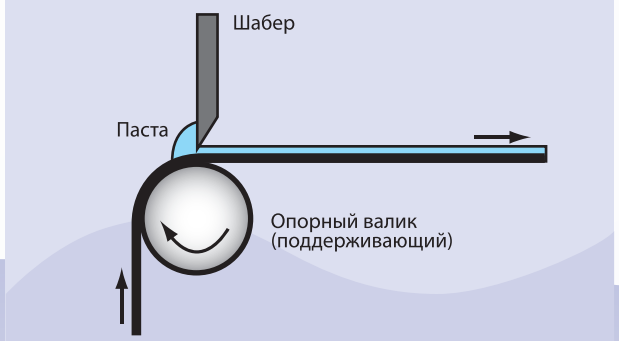
Вал размотчика, на который намотана основа, оснащается системой регулировки натяжения основы при прохождении через устройство нанесения. Между размотчиком и головкой нанесения может быть размещен специальный узел, позволяющий сменить рулон без остановки линии (аккумулятор).

5.1.2.2. Головки нанесения

Головки нанесения обычно оснащаются шабером или системой валов. Возможно нанесение путем трафаретной (растровой) печати. Самым распространенным способом является «шаберное нанесение». Существует несколько вариантов покрытия шабером.

ШАБЕР И ВАЛ

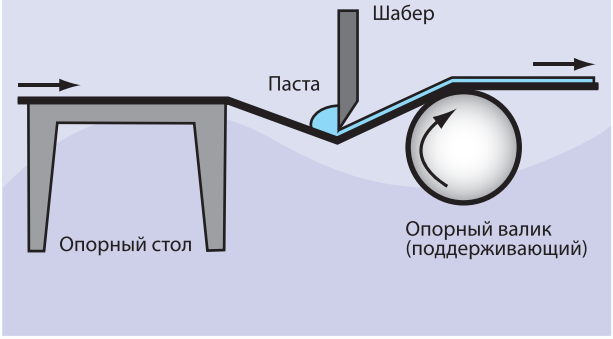
Рис. 16. ***Шабер и вал***



Основа под покрытие подается снизу и движется по опорному валику. Шабер расположен над валом, который может быть металлическим или обрезиненным.

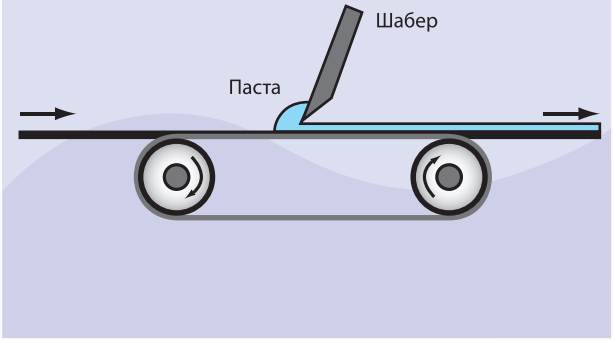
Металлические валы обычно используются при нанесении тонких покрытий и использовании гладких основ, таких как бумага.

Рис. 17. ***Скользящий шабер***



В данном случае шабер опирается на поверхность основы. Этот способ нанесения можно использовать только для покрытия сильно натянутых основ. Он подходит для создания промежуточных клеевых слоев, которые не должны пропитывать основу.

Рис. 18. ***Шабер и прорезиненная лента***



При способе нанесения «шабер и прорезиненная лента», основа опирается на прорезиненный ремень. Эластичность ленты позволяет не сильно тянуть основу. Такой метод может использоваться для покрытия очень легких основ. Он позволяет получать конечный продукт с постоянной толщиной, даже если толщина и структура основы нестабильны.

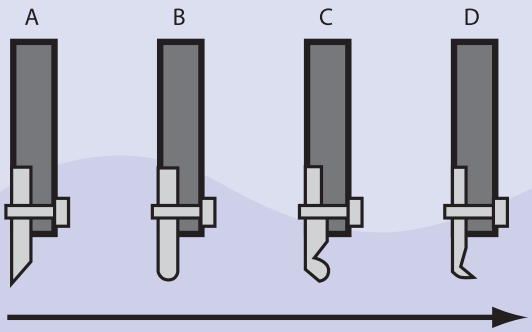
Лезвие шаберов может быть разной формы:

A Остроугольное острие: для создания тонких, непроникающих слоев.

B, C Широкое или округленное острие: для нанесения слоев большей толщины; на шаберах подобного типа часто делается выточка, для предотвращения налипания пасты на обратной стороне лезвия.

D Шабер в форме крючка: иногда на обратной стороне шабера образуются капли. Это явление возникает в случае неоднородной структуры основы (разной толщины) или дилатантности пасты. Этого можно избежать посредством изменения реологии пасты или использования такого шабера специальной формы.

Рис. 19. ***Типы шаберных лезвий***



Толщина слоя зависит от следующих факторов:

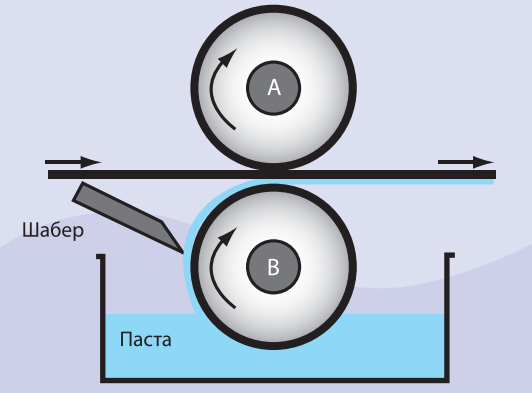
- **расстояние между шабером и основой,**
- **тип основы под покрытие,**
- **тип и форма шабера (шабер и вал, скользящий шабер и т. д.),**
- **вязкость пасты,**
- **скорость движения основы.**

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ВАЛОМ ПРЯМОГО ХОДА

Для нанесения ПВХ пластизоля также могут использоваться стальные валы, обрезиненные или нет. Существуют валы для нанесения покрытий прямого и обратного хода.

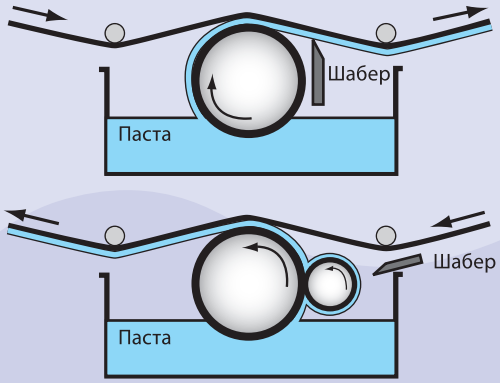
ПРЯМОЕ НАНЕСЕНИЕ:

Рис. 20. ***Нанесение покрытия валом прямого хода***



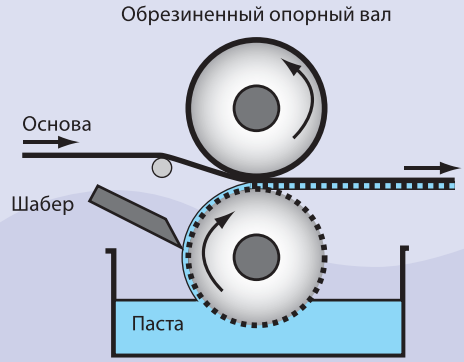
Вал А прижимает основу к наносящему валику В. Последний частично погружен в емкость с пластизолем, вследствие чего определенное количество пластизоля переносится на основу. Вал нанесения вращается в направлении движения основы. Данный способ может использоваться только для нанесения очень тонкого слоя и требует применения паст с низким уровнем вязкости.

Рис. 21. ***Нанесение покрытия контактным способом***



В этой технологии покрытие наносится на основу с нижней стороны посредством гладкого вала. Двумя основными факторами, определяющими вес нанесенного покрытия, являются скорость вращения вала нанесения и уровень вязкости пасты. Вал нанесения обычно сопровождается «раклей». Технология контактного способа используется при высокоскоростном нанесении и требует применения жидких паст.

Рис. 22. ***Нанесение покрытия способом глубокой печати***

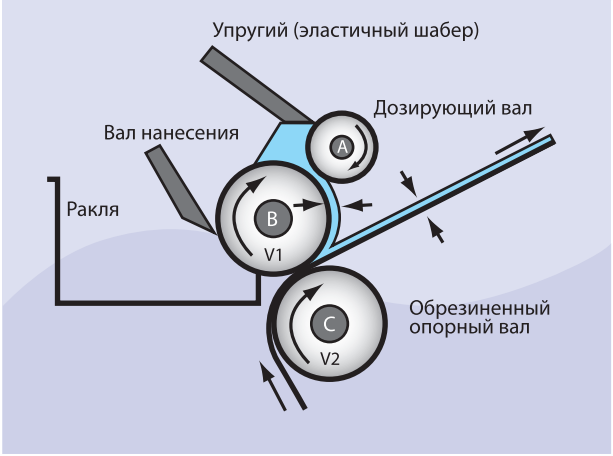


В данной технологии, заимствованной из полиграфической промышленности, в качестве вала нанесения используется гравированный вал. Паста, остающаяся в углублениях гравированного цилиндра после прохождения ракли, «отпечатывается» на основе. Такая технология применяется для нанесения очень легких слоев, таких как лаковые покрытия, весом менее 10–15 г/м^3.

НАНЕСЕНИЕ ПОКРЫТИЯ ВАЛОМ ОБРАТНОГО ХОДА:

Существует 2 варианта этого процесса.

Рис. 23. ***Нанесение покрытия валом обратного хода (три вала)***



В первом случае, устройство нанесения состоит из 3 валов:

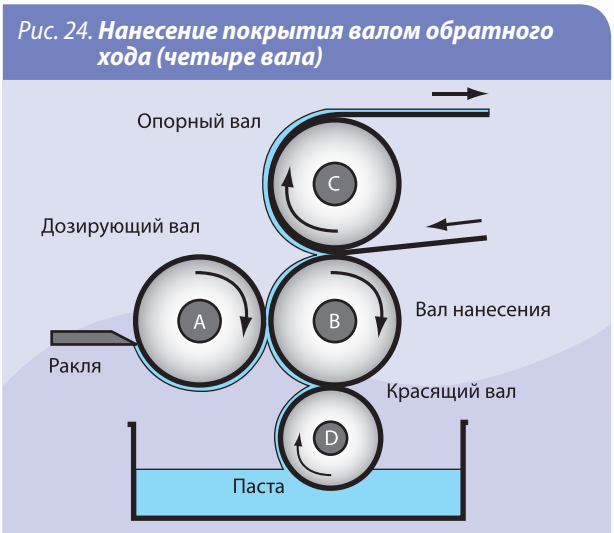
- **дозирующий вал A,**
- **вал нанесения B,**
- **опорный вал C.**

Вал A (дозирующий вал) регулирует количество пластизоля, получаемого валом B (вал нанесения). Ракля касается дозирующего вала так, что последний подходит к валу нанесения с чистой поверхностью.

Вал C (опорный вал) прижимает основу к валу нанесения. Для обеспечения полного покрытия основы пластизолем тангенциальная скорость вала в 3–4 раза превышает скорость движения основы.

После прохождения основы через вал нанесения все излишки пластизоля убираются посредством второй ракли, стекая в форму.

Рис. 24. ***Нанесение покрытия валом обратного хода (четыре вала)***



Во втором случае подача пластизоля на цилиндр B (вал нанесения) осуществляется посредством вала D (красящий вал), погруженного в ванну с пластизолем.

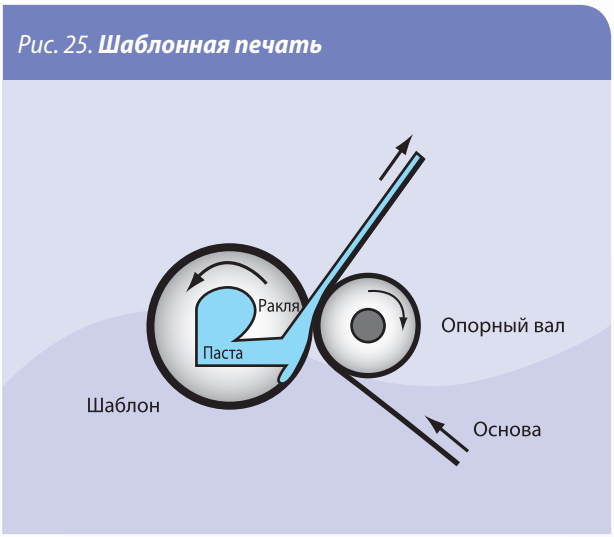
В двух последних описанных способах вал нанесения вращается в направлении, обратном направлению движения основы. Эти два способа не подходят для нанесения покрытий на ткани. Они больше подходят для нанесения покрытий на гладкие поверхности (бумагу или предварительно загрунтованное полотно). В обоих случаях необходимо использовать пластизоли низкой вязкости.

Использование таких узлов необходимо для создания тонких покрытий (от 30 до 100 г/м^2), с высоким уровнем точности нанесения. Нанесение покрытия посредством валов дает также более качественную поверхность, чем при нанесении покрытия шабером.

При нанесении покрытия валами обратного хода толщина слоя зависит от ряда факторов:

- **расстояния между валами,**
- **относительных скоростей вращения различных валов,**
- **вязкости пластизоля,**
- **типа основы под покрытие,**
- **силы прижимания основы.**

Рис. 25. ***Шаблонная печать***



Этот способ нанесения заимствован из области бумажной печати. Определенный рисунок переносится на цилиндрическую сетку и воспроизводится на ней в виде трафарета. ПВХ пластизоль поступает в шаблон и продавливается через отверстия шабером. Основа под покрытие, обычно это обои, проходит через вал и паста «отпечатывается» на ее поверхности.

Качество печати главным образом зависит от используемой трафаретной сетки. В шаблонной печати должны использоваться пасты с низкой вязкостью. Во избежание забивания отверстий можно использовать только ПВХ с тонкой гранулометрией.

5.1.2.3. Преджелировочные и желировочные устройства

Линии по нанесению пластизоля, имеющие несколько последовательных узлов нанесения, оснащаются системами преджелирования, расположенными перед каждой головкой нанесения, в качестве которых могут выступать короткая туннельная печь, набор инфракрасных ламп или нагретый металлический барабан.

Неотъемлемой частью линии по нанесению пластизоля является желировочная печь, длина которой может варьироваться от 6 до 60 метров. Длинные печи имеют обычно 3 или 4 зоны с отдельно регулируемыми системами подогрева. Слой ПВХ желируется под воздействием горячего воздуха, полученного посредством паровых, электрических или газовых теплообменников.

Горячий воздух подается под прямым углом к основе с нанесенным покрытием через дюзы, расположенные снизу и сверху. Линия должна быть оснащена соответствующей вентиляционной системой, обеспечивающей не только циркуляцию горячего воздуха, но и удаление испарений пластификаторов и иных летучих веществ.

Температура в печи должна быть равномерно распределена по всей ширине, поскольку возникновение «холодных» зон может привести к конденсации пара и образованию пятен на покрытой основе. В случае получения вспененного покрытия однородность температуры очень важна для обеспечения равномерного вспенивания по всей ширине. Температура в печи желирования варьируется в диапазоне от 150 °C до 220 °C. Температура предварительного желирования обычно составляет от 120 °C до 140 °C.

5.1.2.4. Системы охлаждения и намотки

После выхода покрытой основы из печи она проходит через один или два охлаждающих барабана во избежание прилипания и деформации покрытия в процессе намотки. Намоточный вал является одним из приводных валов.

5.1.2.5. Дополнительное оборудование

Линия по нанесению пластизоля также может быть оснащена ширильными рамами с зазубринами, бесконечным конвейером, на поверхности которого присутствуют небольшие иглы или клуппы, расположенные по обе стороны установки. Такие устройства обеспечивают равномерное натяжение основы по всей длине и ширине, от головки нанесения и до выхода из печи, что позволяет избежать усадки или образования складок.

Толщина слоя обычно контролируется датчиками, перемещающимися под прямым углом к основе. Для обрезки ненужной кромки по обеим сторонам перед намотчиком могут быть размещены ножи.

5.1.3. Технологии нанесения покрытий

Данное описание в основном относится к нанесению покрытий на ткани для получения искусственной кожи.

5.1.3.1. Выбор и подготовка основы

Прежде чем рассматривать различные технологии нанесения покрытий, следует отметить важность процесса выбора и подготовки основы под покрытие.

Полотна, являющиеся субстратами, должны быть соответствующим образом подготовлены, в них не должно быть узелков, свободных волокон, загрязнений, частичек клея и т. д. Подготовка основы может включать следующие операции: обезжиривание, отбеливание, обжиг, разглаживание. В случае покрытия методом переноса разглаживание основы (выравнивание) не требуется.

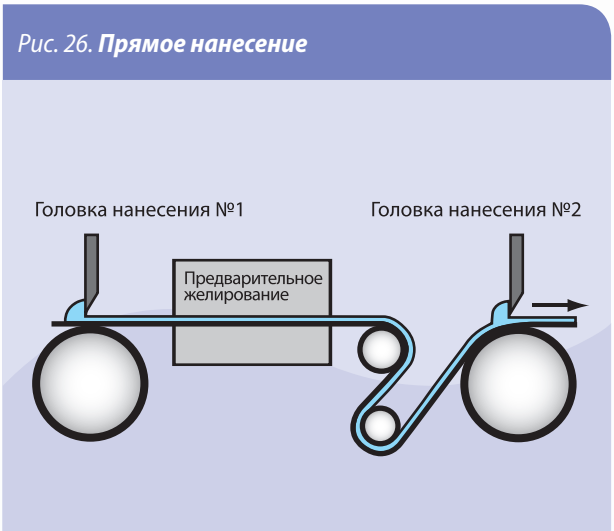
Хотя прочность на разрыв конечного продукта определяется, главным образом, качеством используемого полотна, уровень износостойкости, характеристики поверхности и цвет продукта зависят от рецептуры слоя ПВХ.

Характеристики конечного продукта также зависят от уровня проникновения покрытия в полотно. Если слой ПВХ проникает слишком глубоко, конечный продукт становится слишком жестким; если недостаточно — это отразится на прочности закрепления покрытия.

5.1.3.2. Прямое нанесение

В этом способе покрытие наносится на основу на одной или нескольких головках. Например, плотный или пористый слой может быть нанесен на первом узле, а после преджелирования, завершающий слой (верхний слой) наносится на втором узле.

Рис. 26. ***Прямое нанесение***



5.1.3.3. Непрямое нанесение покрытий (покрытие способом переноса)

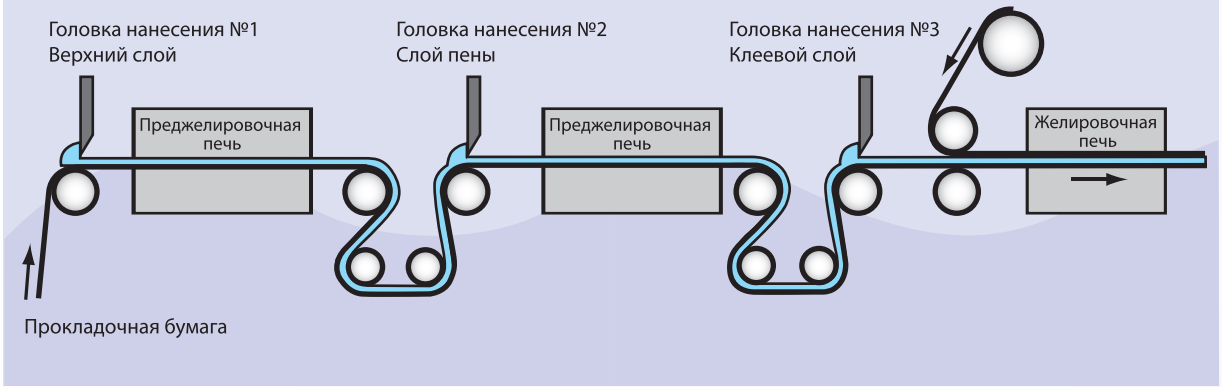
При нанесении покрытий «способом переноса» покрывается не сама ткань, а вспомогательный несущий слой. В качестве последнего обычно выступает «прокладочная» бумага (например, силиконизированная бумага), с поверхности которой нанесенный слой легко снимается по окончании желирования или сушки. В качестве вспомогательного несущего слоя может также использоваться стеклополотно, покрытое эластомером или стальной лентой.

Основной принцип переносного нанесения покрытий состоит в следующем: пластизоль наносится на поверхность вспомогательного несущего слоя посредством головки нанесения № 1 (именно он будет верхним или защитным слоем конечного продукта). После предварительного желирования и охлаждения при помощи головки нанесения № 2 наносится средний слой (например, слой пены), который, в свою очередь, преджелируется и охлаждается. И, наконец, посредством третьей головки нанесения наносится тонкий клеевой слой, с которым и соединяется основа. Затем искусственная кожа и «прокладочная» бумага помещаются в печь, где и завершается процесс желирования (и вспенивания — в случае нанесения пенного слоя). После охлаждения искусственная кожа отделяется от бумаги и скручивается в рулон.

Прокладочная бумага может быть как глянцевой, так и матовой, а также с тиснением. Возможность многократного использования такой бумаги позволяет снизить производственные издержки. Для определения идеального уровня температуры производства необходимо провести начальные испытания, с учетом особенностей рецептуры, веса покрытия и скорости движения основы. Уровень блеска, который возрастает по мере увеличения температуры желирования, также может быть использован как показатель оценки качества желирования.

Рабочие скорости могут значительно различаться, от 1 до 5 м/мин — для тяжелых покрытий (ковровая подложка) и до 30 м/мин — при выпуске легкой искусственной кожи. На практике, скорость нанесения покрытия часто ограничивается длиной желировочной печи.

Рис. 27. ***Покрытие переносом сетчатой ткани в производстве искусственной кожи***



5.1.4. Пена ПВХ

ПВХ пластизоли отлично подходят для производства эластичной пены (с закрытыми или открытыми порами).

При химическом вспенивании порофор (обычно это азодикарбонамид), добавляемый в пасту ПВХ, разлагается в процессе желирования, выделяя при этом газ. В результате образуется плотная пена, как правило, с закрытыми порами.

При механическом вспенивании, когда можно получить пену только с открытыми порами, в пасту вводится инертный газ (например, углекислый газ, воздух). Полученная таким образом пена может быть нанесена или залита в форму, а затем подвергнута желированию.

5.1.4.1. Химическое вспенивание

Данный метод используется для получения большинства эластичных пен ПВХ.

Влияние компонентов рецептуры:

- **Поливинилхлорид (ПВХ):**

  На практике для производства пены используется ПВХ со значением числа **К** до 75.

- **Пластификатор:**

  Количество и природа используемого пластификатора оказывает значительное влияние на скорость желирования, уровень вязкости горячего пластизоля, и, следовательно, на структуру пор пены. Использование пластификаторов с высокой сольватирующей способностью (например ББЗФ) до 20 % или более от общей доли пластификатора улучшает структуру пены.

- **Стабилизаторы (кикеры):**

  Стабилизаторы в рецептуре для производства пены ПВХ играют двойную роль: с одной стороны, они препятствуют терморазпаду пасты, а с другой — ускоряют распад порофора, снижая температуру его разложения. В качестве кикеров могут использоваться такие наполнители, как соли алюминия, бария, кальция, калия и цинка. Массовая доля данных веществ в рецептуре может варьироваться от 0,5 до 3 %.

- **Порофоры (вспениватели):**

  Обычно в производстве пены ПВХ используется порофор под названием азодикарбонамид. Если порофор обладает мелкозернистой структурой, его разложение происходит быстрее. Доля данного вещества в рецептуре пластизоля составляет от 1 до 5 %.

Процесс производства:

Существует две технологии: свободное расширение, являющееся более распространенным способом производства, и расширение под давлением при отливке в форме.

- **Свободное расширение (без дополнительного давления):**

  Данный способ производства пены, главным образом, используется для производства материалов с пенным покрытием по технологии переноса *(см. п. 5.1.3.3.)*, расширение и желирование пасты происходит в рамках одной операции.

- **Вспенивание под давлением, с последующим расширением:**

  Данный способ производства позволяет получить пенные блоки низкой плотности или отформованные объекты следующим образом: паста, состоящая из ПВХ, пластификатора, порофора и других компонентов, заливается в герметичную форму, которая затем нагревается до тех пор, пока не завершится процесс разложения порофора и желирования пластизоля; после охлаждения до комнатной температуры полученный продукт извлекают из формы и нагревают до 65 °С для последующего расширения.

Характеристики пены:

Эластичные пены ПВХ с большим количеством закрытых пор, полученные химическим путем, обладают высоким уровнем сопротивления растяжению и прочности на разрыв; характеризуются низким уровнем плотности и являются устойчивыми к воздействию света и тепла. Они также обладают отличными изоляционными характеристиками и являются водонепроницаемыми. Такие эластичные пены используются в производстве искусственной кожи, обоев, подложки ковровых покрытий и т. д.

5.1.4.2. Механическое вспенивание

Использование данной технологии позволяет получить пену низкой плотности с открытой пористой структурой, поскольку расширение ПВХ происходит перед желированием.

Процесс производства:

- **Dennis-процесс:**

  В этом способе производства CO_2 при низком давлении (<0,7 МПа) вводится в жидкий пластизоль. Вспенивание пасты происходит при достижении атмосферного давления. Желирование пасты происходит в обычной или микроволновой печи при температуре 170–180 °С.

- **Elastomer-процесс:**

  В данном случае CO_2 (или любой другой инертный газ) также добавляется в пасту ПВХ, но уже при высоком давлении (>7 МПа). По мере возрастания давления до атмосферного происходит вспенивание пасты, которая затем желируется. Однако у данного способа есть некоторые недостатки. Процесс слабо поддается контролю по причине изменения уровня вязкости в ходе процесса; это обусловлено высоким давлением и приводит к большим потерям газа (90 %).

- **Vanderbilt-процесс:**

  В специальном миксере воздух вводится в пластизоль, в составе которого содержится определенное поверхностно-активное вещество. Полученная пена может быть нанесена на подложку. После желирования плотность пены составляет от 0,3 до 0,8.

Пластизоли, используемые для производства таких пен, обычно содержат смесь пластификаторов (ДОФ и ББЗФ) и 3–10 % — поверхностно-активного вещества *(см. п. 2.9.)*.

Характеристики пены

Среди преимуществ механических пен можно выделить следующие: высокая упругость, гладкая поверхность, высокая эластичность и хорошая пористая структура (для материалов, которые должны дышать).

5.1.5. Заключительный этап производства

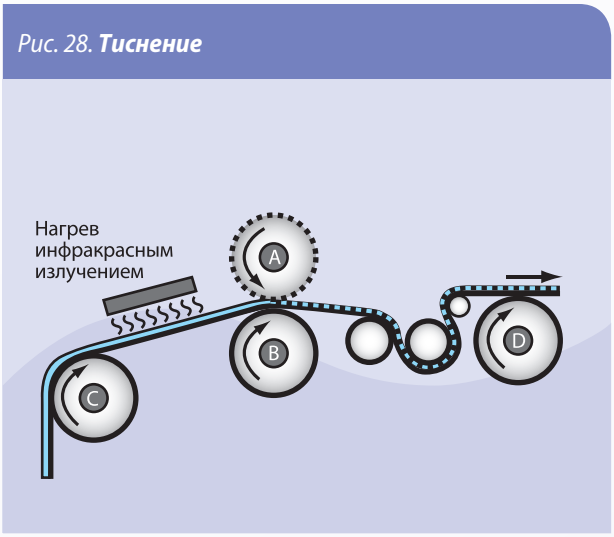
После желирования продукт обрабатывается по одной из следующих технологий: тиснение, полирование, разглаживание и лакирование.

5.1.5.1. Тиснение

Тиснение улучшает внешний вид гладкой поверхности искусственных кож, имитируя, к примеру, текстуру натуральной кожи.

Тиснение наносится посредством охлаждаемого стального вала с тиснильным рисунком, который переносится на поверхность. Как правило, тиснильный вал опирается на обрезиненный вал. Давление в зоне контакта составляет около 5 Н/мм^2. На рисунке 28 показана схема процесса тиснения.

Рис. 28. ***Тиснение***



После вала C основа с покрытием проходит под инфракрасным нагревателем, где ее поверхность нагревается до температуры 150 °C. Далее она проходит между тиснильным валом A и опорным валом B. В то время как рисунок отпечатывается на поверхности, тиснильный вал (охлаждаемый водой) охлаждает слой ПВХ и закрепляет рисунок на поверхности. Рабочая скорость зависит от типа и глубины наносимого тиснения.

5.1.5.2. Многоцветное тиснение

В результате многоцветного тиснения покрытых основ можно получить различные эффекты в зависимости от используемого способа. Одним из таких способов является нанесение многоцветной печати на покрытие до осуществления тиснения. Другой способ заключается во введении окрашенной пасты другого цвета в углубления рельефного слоя.

5.1.5.3. Разглаживание, матирование

Разглаживание или матирование делает поверхность искусственной кожи глянцевой или матовой. Разглаживающие валы полируются до зеркального блеска или покрываются хромом. Матирующие валы матируются (например, путем пескоструйной обработки).

5.1.5.4. Лакирование (верхний слой)

На покрытую основу может быть нанесен слой лака для придания поверхности эффекта сухого прикосновения.

Этот верхний слой, на основе акриловых полимеров или полиуретана, наносится с помощью валов (например, растровым валом). Скорость работы современных лакирующих устройств может достигать 100 м/мин.

5.1.6. Выбор пластизоля — Реология

Выбор пластизоля зависит от природы используемой под покрытие ткани и типа технологии нанесения покрытия.

Если в процессе нанесения покрытия оно должно глубоко проникать в основу, необходимо использовать пластизоли с низким пределом текучести. Если паста не должна впитываться глубоко, следует использовать псевдопластичные пасты ПВХ.

В случае высокого значения градиента скорости сдвига на головке нанесения, необходимо использовать жидкие пластизоли с высоким значением градиента скорости сдвига.

Для получения достаточно точного значения градиента скорости сдвига между шабером и основой в процессе нанесения пасты, может быть использована следующая формула:

$$D = \frac{v}{h}$$

где: D — градиент скорости сдвига ($с^{-1}$)
v — линейная скорость размотки материала (см/с)
h — расстояние между шабером и основой, н/п, приблизительная толщина покрытия (см)

На двух примерах, представленных ниже, показан расчет градиента скорости сдвига для двух значений линейной скорости и толщины слоя.

Пример 1

Масса слоя = 100 г/м²

Линейная скорость движения основы = 12 м/мин = 20 см/с

Для пасты с уровнем плотности 1,3 г/см³

толщина h слоя составит 0,0077 см

Путем подстановки этих значений в формулу, получим, что градиент скорости сдвига равен:

$$D = \frac{20\ см \times с^{-1}}{0{,}0077\ см} = 2600\ с^{-1}$$

Пример 2

Масса слоя = 800 г/м²

Линейная скорость движения основы = 3 м/мин = 5 см/с

Для пасты с уровнем плотности 1,3 г/см³

толщина h слоя составит 0,061 см

Путем подстановки этих значений в формулу, получим, что градиент скорости сдвига равен:

$$D = \frac{5\ см \times с^{-1}}{0{,}061\ см} = 82\ с^{-1}$$

Из двух этих примеров отчетливо видно, насколько широким может быть диапазон значений градиента скорости сдвига в технологии нанесения покрытий. Подобные примеры взяты не случайно. Определенная паста может обладать различными реологическими свойствами, если рассмотреть кривую вязкости пасты в широком диапазоне значений градиента скорости сдвига.

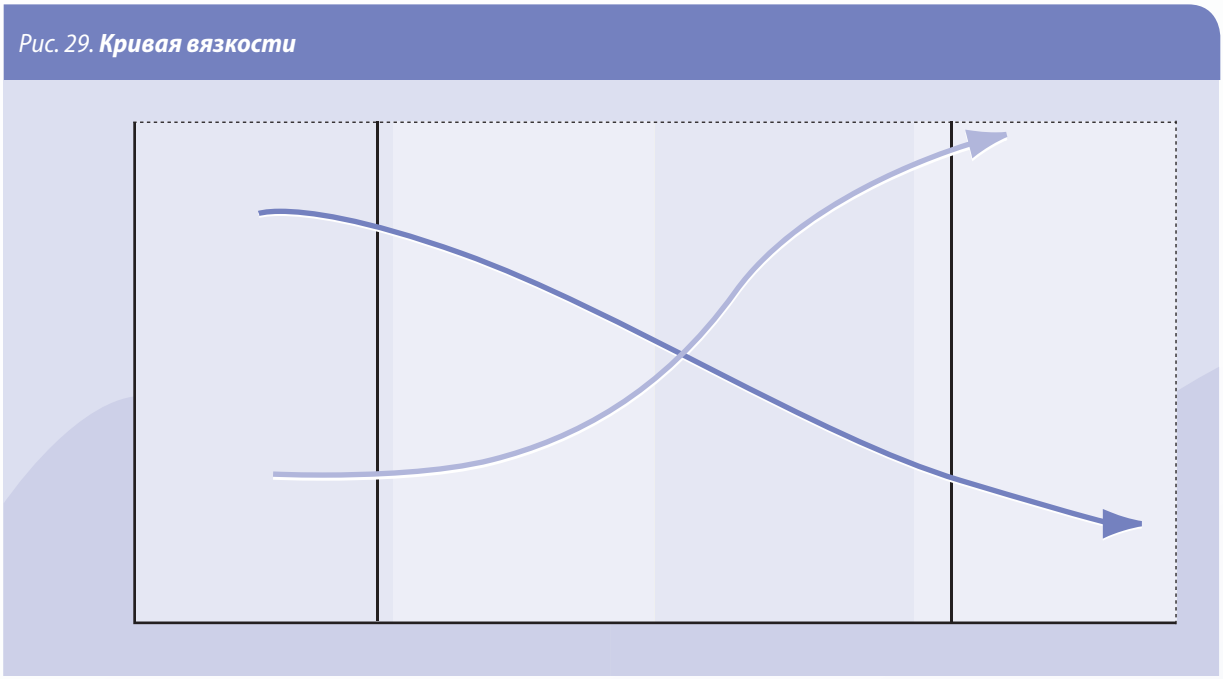
Это отчетливо видно на рисунке 29, на котором сравниваются кривые вязкости для двух паст — A и B.

В процессе нанесения покрытия шабером паста не должна проявлять свойств дилатантности, поскольку это может привести к таким нежелательным последствиям, как образование капель или шероховатой поверхности. В крайнем случае, паста может рваться под шабером.

Для медленного нанесения покрытий (пример 2), где градиент скорости сдвига приближается к значению D1, следует использовать пасту B, поведение которой в данной точке практически соответствует свойствам Ньютоновской жидкости.

Между тем, необходимо выбрать пасту A в случае, если значение градиента приближается к D2 (пример 1), поскольку уровень вязкости данной пасты сравним с уровнем вязкости пасты B в точке D1.

Рис. 29. ***Кривая вязкости***



5.2. Формование

Как и большинство других технологий обработки пластизоля, при формовании следует использовать деаэрированный пластизоль. Для безупречной передачи всех деталей рельефа формы используемый пластизоль должен быть довольно жидким. Независимо от способа формования, лучше использовать формы, изготовленные из алюминия и нержавеющей стали, нежели из цинка или латуни.

5.2.1. Литье

Этот способ, являющийся наиболее простым и требующим минимум оборудования, используется при производстве перемычек, чехлов и печатных валов. Процесс формования заключается в следующем: необходимое количество пластизоля заливается в форму (состоящую из одной или двух частей), которая нагревается до температуры желирования пасты; после охлаждения полученный предмет извлекается из формы.

В случае использования закрытой формы, на ней должны располагаться отверстия для того, чтобы воздух, случайно попавший внутрь формы, мог свободно выходить из нее, а излишний материал — вытекать по мере расширения пасты с повышением температуры. Желирование пластизоля может быть осуществлено при помещении формы в желировочную печь или шкаф.

Формование твердых предметов проще. Его следует использовать при производстве не слишком толстых предметов по причине низкой теплопроводности ПВХ.

5.2.2. Формование заливкой

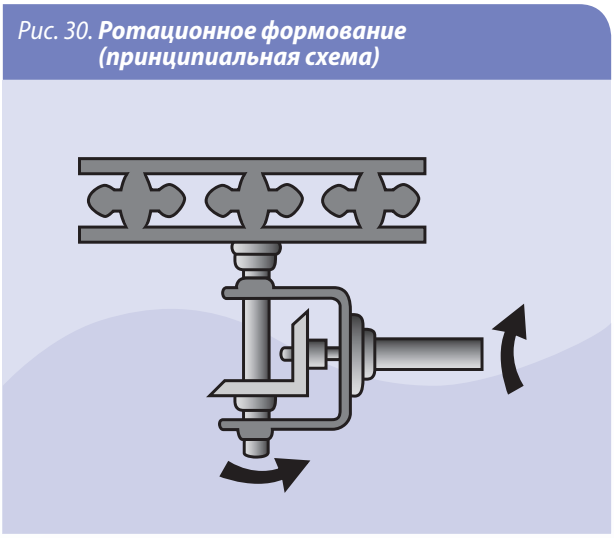
Данный способ формования применяется при производстве полых предметов, открытых с одной стороны, например, головы куклы. Перед заливкой пластизоля форму необходимо предварительно нагреть. В течение определенного времени, после предварительного желирования пасты, на стенках формы образуется слой равномерной толщины. Излишки пластизоля, не подвергнутого предварительному желированию, удаляются посредством переворачивания формы. Перед охлаждением и выемкой из формы необходимо завершить процесс желирования пасты в печи.

Толщина формованного литого изделия определяется температурой предварительного разогрева формы и продолжительностью времени желирования пластизоля до удаления излишков пасты.

5.2.3. Ротационное формование

Этот способ формования является улучшенной версией двух предыдущих технологий *(см. рисунок 30)*.

Рис. 30. ***Ротационное формование (принципиальная схема)***



Формы, наполненные определенным количеством пасты, помещаются в желировочную печь, в которой происходит их медленное и непрерывное вращение вокруг двух перпендикулярных осей. В результате такого вращения паста равномерно распределяется по стенкам формы.

Данный способ литья имеет ряд преимуществ: использование четко дозированного количества пасты, необходимого для производства литого изделия (нет излишков пластизоля), использование закрытых форм (а следовательно, производство формованных изделий без отверстий) без необходимости осуществления их предварительного нагрева, что позволяет осуществлять процесс формования намного быстрее. Ротационные литьевые машины достаточно дорогостоящи. Некоторые из них способны одновременно отливать до 100 форм.

Основные изделия, получаемые способом ротационного литья это мячи, игрушки, полые изделия для автомобильной промышленности, манекены, состоящие из нескольких частей.

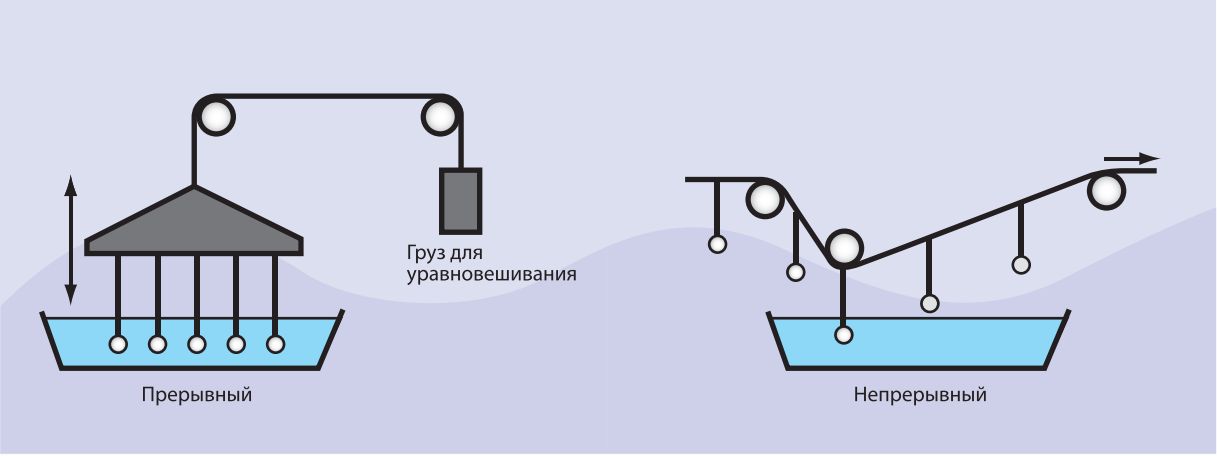
5.2.4. Выбор пластизоля

Пластизоли, применяемые для литья, нужно деаэрировать перед использованием. Они должны быть жидкими, легко наноситься и распределяться по форме.

5.3. Окунание

Полые формы могут быть изготовлены посредством окунания. Данная технология подходит как для покрытия предметов домашнего пользования, так и для производства перчаток с изнаночным тканевым слоем *(см. рисунок 31)*.

Рис. 31. ***Оборудование, используемое в процессе формования окунанием***



5.3.1. Формование окунанием

Этот метод заключается в окунании формы (металлической, керамической или стеклянной), предварительно нагретой до 100–130 °C, в пластизоль на короткий период времени и желировании слоя пасты, нанесенного на ее поверхность. Толщина продуктов зависит от ряда факторов: температуры, теплопроводности, продолжительности погружения и вязкости пасты. Этот способ используется для производства безосновных перчаток.

5.3.2. Нанесение покрытий методом окунания

5.3.2.1. Горячее окунание

Данный метод используется для покрытия различных предметов, таких как мыльницы, сушилки, захваты, крючки и стеклянные колбы для повышения их прочности, защиты от коррозии и улучшения внешнего вида. Предмет, на который должно наноситься покрытие, необходимо перед окунанием нагреть. При приклеивании пленки к субстрату могут возникнуть определенные проблемы, например из-за слабого сцепления пластизоля с металлом. Это можно исправить посредством перфорации субстрата или пескоструйной обработки поверхности перед окунанием. Можно также использовать специальный клей или нанести грунтовочный слой. В этом случае процесс окунания состоит из следующих этапов:

- **обезжиривание поверхности под покрытие с использованием растворителя,**
- **нанесение грунтовочного слоя (путем окунания, распыления или покрытия),**
- **сушка при комнатной температуре для удаления растворителей, использованных в грунтовочном слое,**
- **нагрев покрытой части,**
- **окунание в пластизоль,**
- **удаление любых излишков пластизоля,**
- **желирование покрытия.**

Грунтовочный слой может также использоваться для других субстратов, таких как керамика, дерево, асбест и др. Для высокопористых материалов период сушки должен быть достаточным, чтобы обеспечить испарение растворителя, содержащегося в грунтовочном слое. В противном случае, остатки растворителя могут привести к образованию пузырей при желировании пасты.

Толщина покрытия зависит от природы и формы используемого субстрата, температуры предварительного нагрева и продолжительности погружения. Толщина 0,3 мм считается достаточной для большинства применений.

При формовании окунанием не допускается образование пузырьков воздуха, особенно в труднодоступных местах в формах сложной конфигурации.

Участок с нанесенным покрытием должен быть осторожно отделен от пластизоля во избежание образования капель и подтеков.

5.3.2.2. Холодное окунание

Такая технология используется главным образом при производстве перчаток с вязанной подложкой. Тканевая перчатка одевается на холодную форму в виде руки, а затем окунается в ванну с пластизолем. После сушки она помещается в желировочную печь. Форму после окунания необходимо медленно и осторожно вынуть из ванны с пластизолем. Паста должна пропитать основу примерно на одну треть ее общей толщины. Если паста проникнет глубже, перчатка будет слишком жесткой; если пропитать недостаточно глубоко, прочность сцепления будет неудовлетворительной.

Глубину проникновения пасты в основу можно регулировать путем изменения вязкости пасты. Прочность сцепления пластизоля с натуральными тканями всегда высокая, при использовании синтетических полотен в пластизоль необходимо добавлять поверхностно-активные вещества.

5.3.3. Выбор пластизоля

При окунании обычно используются пасты средней вязкости с выраженной псевдопластичностью.

5.4. Распыление

Этот метод используется в процессе сборки автомобилей для создания защитного покрытия днища и швов.

В обоих случаях пластизоль наносится с помощью пистолета-распылителя. Для уплотнения швов используются пистолеты-распылители с широкой дюзой; для нанесения защитного покрытия днища применяются очень мелкие насадки — с отверстием диаметром 0,3 мм (безвоздушный распылитель). Реология пластизоля должна удовлетворять двум требованиям:

- **Пластизоль должен легко распыляться. Преобладающий в пистолете-распылителе градиент скорости сдвига может быть вычислен по следующей формуле:**

$$D = \frac{32}{\pi} \times \frac{V}{t \times d^3}$$

где: D — градиент скорости сдвига ($с^{-1}$)
V — объем пасты ($см^3$)
t — время нанесения пасты объемом V (с)
d — диаметр пистолета-распылителя (см)

Использование современных пистолетов-распылителей позволяет достичь градиента скорости сдвига 105 $с^{-1}$. Для оценки возможности распыления пластизоля могут быть использованы только вискозиметры с капиллярами, соответствующие требованиям ИСО 4575.

- **После нанесения во избежание стекания пластизоль должен приобрести определенную консистенцию. В автомобилестроении существует целый ряд испытаний, направленных на изучение данного свойства пластизолей.**

Таким образом, пластизоли должны обладать высоким уровнем вязкости при низких значениях градиента скорости сдвига и быть текучими при высоких значениях градиента.

6. СПЕЦИАЛЬНАЯ РЕОЛОГИЧЕСКАЯ ТЕРМИНОЛОГИЯ

Понятие	Обозначение	Единица измерения	Определение
Градиент скорости сдвига	D	$с^{-1}$	Отношение разницы скоростей двух смежных слоев жидкости к расстоянию между ними
Сдвиговое напряжение (усилие)	τ	Па	Сила сдвига на единицу площади поверхности
Кривая течения	—	—	Кривая течения отражает изменение сдвигового усилия τ в зависимости от изменения градиента скорости сдвига D
Ньютоновская жидкость	—	—	Жидкость, для которой кривая течения представляет собой прямую, проходящую через начало координат. Сдвиговое напряжение τ прямо пропорционально градиенту скорости сдвига D: $\tau/D = const = \eta$
Неньютоновская жидкость	—	—	Жидкость, для которой градиент скорости сдвига не является пропорциональным сдвиговому напряжению
Пластичность	—	—	Способность материала к эластичной деформации под воздействием слабого сдвигового напряжения, и течению (или постоянной деформации) при достижении определенного предела текучести τ_f
Вязкость	η	Па·с	Вязкость определяется как отношение $\eta = \tau/D$ для неньютоновских жидкостей вязкость η зависит от значения D, тогда как для Ньютоновских жидкостей он не зависит ни от значения D, ни от τ
Пластическая вязкость	η_{pl}	Па·с	$\eta_{pl} = (\tau - \tau_f)/D$ (см. также предел текучести)
Псевдопластичность	—	—	Свойство материала снижать вязкость по мере увеличения градиента скорости сдвига
Дилатантность	—	—	Свойство материала увеличивать вязкость по мере повышения градиента скорости сдвига
Предел текучести	τ_f	Па	Минимальный уровень сдвигового напряжения, требуемый для инициирования течения пластичного материала
Тиксотропность	—	—	Свойство материала уменьшать вязкость при постоянном механическом воздействии. Данный процесс является обратимым.
Реопексия	—	—	Свойство материала увеличивать вязкость при постоянном механическом воздействии. Данный процесс является обратимым.

7. СТАНДАРТЫ

ИСО 177	Определение миграции пластификаторов.
ИСО 183	Качественная оценка выпотевания красителей.
ИСО 1043–1	Условные обозначения и сокращенные термины — Основные полимеры и их специальные характеристики.
ИСО 1043–3	Условные обозначения и сокращенные термины — Пластификаторы.
ИСО 1060–1	Смолы на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида — Система обозначений и основа для составления технических условий.
ИСО 1060–2	Смолы на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида — Изготовление образцов для испытаний и определение свойств.
ИСО 1269	Смолы на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида — Определение содержания летучих веществ (включая воду).
ИСО 1624	Смолы на основе гомополимеров и сополимеров винилхлорида — Ситовый анализ в воде.
ИСО 1628–2	Определение вязкости полимеров в разбавленном растворе с использованием капиллярных вискозиметров — Поли (винилхлоридные) смолы (значение K).
ИСО 2431	Краски и лаки — Метод определения времени истечения с использованием воронок.
ИСО 2555	Полимеры/смолы жидкие, эмульсии или дисперсии — Определение кажущейся вязкости по методу Брукфильда.
ИСО 2898–2	Материалы на основе пластифицированного гомополимера или сополимера поливинилхлорида (PVC-P) — Приготовление образцов для испытаний и определение свойств.
ИСО 3219	Полимеры/смолы в жидком состоянии, эмульсии или дисперсии — Определение вязкости с помощью ротационного вискозиметра при определенной скорости сдвига.
ИСО 3251	Краски и лаки — Определение содержания нелетучих веществ.
ИСО 4574	Поливинилхлоридные смолы общего назначения — Определение поглощения пластификатора при нагревании.
ИСО 4575	Поливинилхлоридные пасты — Определение кажущейся вязкости вискозиметром Северса.
ИСО 4612	Приготовление поливинилхлоридных паст для испытательных целей — Метод с использованием миксера планетарного типа.
ИСО 6452	Определение характеристик выпотевания отделочных материалов в интерьере автомобилей.
ИСО 6721–10	Определение механических свойств при динамическом нагружении — Комплексная вязкость при сдвиге с использованием колебательного вискозиметра с параллельными пластинами.
ИСО 11468	Приготовление поливинилхлоридных паст для испытаний — Метод с применением растворителя.

SOLVIN®
The Partner in Vinyls

Смолы производства Сольвей для приготовления пластизолей

1. ВВЕДЕНИЕ

Уникальные в своем роде жидкие композиции из «винила», известные как пластизоли, впервые появились в конце 1940-х годов. Тогда же было показано, что под воздействием тепла пластизоль легко превращается в эластичный материал. Это открытие послужило толчком к созданию новых малозатратных способов переработки, таких как шпредирование, ротационное формование, формование заливкой и окунанием.

В течение времени данные технологии совершенствовались и приобретали все большую значимость. В настоящее время производство ПВХ пластизолей составляет около 7% от общего рынка ПВХ. Обычно пластизоли применяются в производстве искусственных кож, напольных и настенных покрытий, конвейерных лент, автомобильных и строительных мастик, передних панелей управления и подлокотников в салоне автомобиля, а также обуви и игрушек.

Пластизоли, также называемые поливинилхлоридные пасты, представляют собой концентрированные коллоидные дисперсии ПВХ в жидких пластификаторах. Пластизоли — дисперсные системы с предельно высокой степенью дисперсности, при которой сохраняется гетерогенность, т. е. наличие поверхности раздела между дисперсной фазой (ПВХ) и дисперсионной средой (пластификатор). Частицы дисперсной фазы имеют размеры от 100 до 0,1 мкм (в диаметре).

В данном каталоге представлены марки смол, производимые компанией Solvay (SOLVIN® и SIAMVIC®), используемые для создания пластизолей различного назначения, а также выборка подходящих марок для наиболее важных областей применения.

Во избежание нарушения патентных прав других компаний, любая текстовая и цифровая информация, содержащаяся в данном каталоге, не может расцениваться как рекомендация к использованию смол марок SOLVIN® и SIAMVIC®.

2. SOLVIN® И SIAMIC® — ВИНИЛОВЫЕ СМОЛЫ ДЛЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ

2.1. Введение

«Solvay» является одним из основных мировых производителей ПВХ, имеющим заводы в Европе, Южной Америке и Таиланде.

Под марками SOLVIN® И SIAMIC® компания «Solvay» производит эмульсионные, микросуспензионные и суспензионные поливинилхлоридные смолы, а также сополимеры винилхлорида.

Все марки SOLVIN® И SIAMIC® серии 300 представляют собой гомополимеры винилхлорида, предназначенные для приготовления пластизолей. Для производства данных ПВХ смол используется эмульсионная и микросуспензионная полимеризация.

Компания Solvay производит также определенные марки смол путем суспензионной полимеризации, предназначенные для различных пластифицированных применений: наполнители (марка SOLVIN серия 200), а также сополимеры винилхлорида.

2.2. Марки серии 300 — типы смол

2.2.1. Эмульсионная и микросуспензионная полимеризация

Названия «эмульсионные» и «микросуспензионные» смолы происходят от названий способов полимеризации, используемых для их получения (эмульсионная и микросуспензионная полимеризация). Эти методы производства различны, однако, две последние производственные стадии, сушка и измельчение, одинаковы для обоих процессов *(см. рисунок 1)*.

Результатом эмульсионной и микросуспензионной полимеризации мономера ВХ является латекс. Мономер винилхлорида (ВХМ) добавляется в водный раствор и диспергируется в виде капель. Малые количества мономера растворяются в водной среде и мигрируют в зону полимеризации, где соединяются с другими молекулами ВХМ, образуя ПВХ. Реакция идет в водной среде в присутствии водорастворимого инициатора. Рост полимерной цепи, а следовательно и молекулярная масса ПВХ, контролируется температурой процесса. Для стабилизации эмульсий (чтобы избежать коагуляции мельчайших частиц) в процессе получения ПВХ используют эмульгаторы.

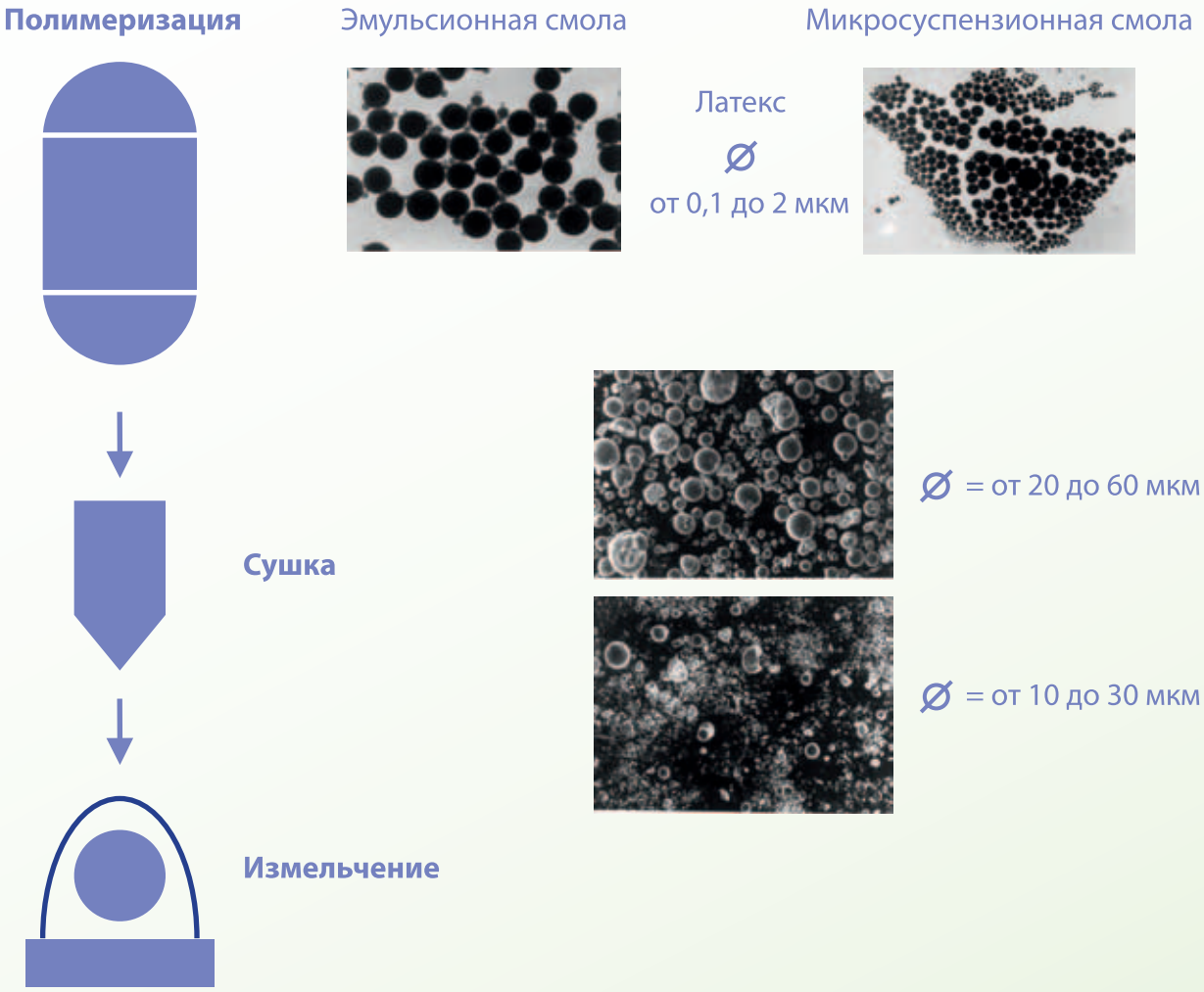
Микросуспензионная полимеризация включает в себя дополнительную стадию гомогенизации мономера ВХ в водной фазе и осуществляется в присутствии инициирующей системы, растворимой в мономере.

Латекс, полученный эмульсионной полимеризацией, имеет ограниченное число семейств первичных частиц (например, два), тогда как микросуспензионный латекс представлен куда более широким набором данных семейств. Как правило, частицы имеют диаметр от 0,1 мкм до нескольких мкм для обоих видов латексов.

Полученный после полимеризации латекс подвергается распылительной сушке для удаления воды и формирования ПВХ гранул, состоящих из большого количества первичных частиц, соединенных друг с другом. Средний диаметр этих гранул составляет обычно от 30 до 50 мкм.

Последняя стадия производства, как правило, включает в себя размельчение этих крупных гранул с целью получения смол, имеющих более тонкую гранулометрию, наиболее подходящую для производства паст.

Рис. 1. ***Серия 300 — Описание процесса полимеризации ПВХ***



2.2.2. Общие характеристики микросуспензионных и эмульсионных смол

ПВХ смолы, образующиеся по двум различным технологиям полимеризации, имеют существенные различия в свойствах. Основным преимуществом эмульсионной полимеризации является универсальность данной технологии, позволяющей получать:

- **Низко- и высоковязкие смолы с различной реологией (от Ньютоновских до псевдопластичных)** *(см. рисунок 2)*
- **Смолы со специфичным химизмом, удовлетворяющие широкому спектру требований, таким как низкое выпотевание добавок, улучшенная устойчивость к пятнам, пенообразование, хороший цвет и т. д.**

Пластизоли на основе микросуспензионных смол, могут быть «преджелированы» на вальцах в широком интервале температур от 110 °C до 150 °C. Микросуспензионные смолы также отличаются высокой совместимостью с наполнителями (т. е. паста остается низковязкой при высоком содержании наполнителя). Кроме этого, микросуспензионные смолы обычно медленнее стареют в сравнении пастами на эмульсионной смоле.

Однако, существуют определенные недостатки использования микросуспензионных смол. Они характеризуются увеличением показателя «low fog» и дилатантным поведением. Однако, последняя характеристика сведена к минимуму в смолах нового поколения и путем добавления полимерного наполнителя.

Рис. 2. ***Уровни вязкости пластизолей, полученных из различных марок эмульсионных смол средней вязкости***

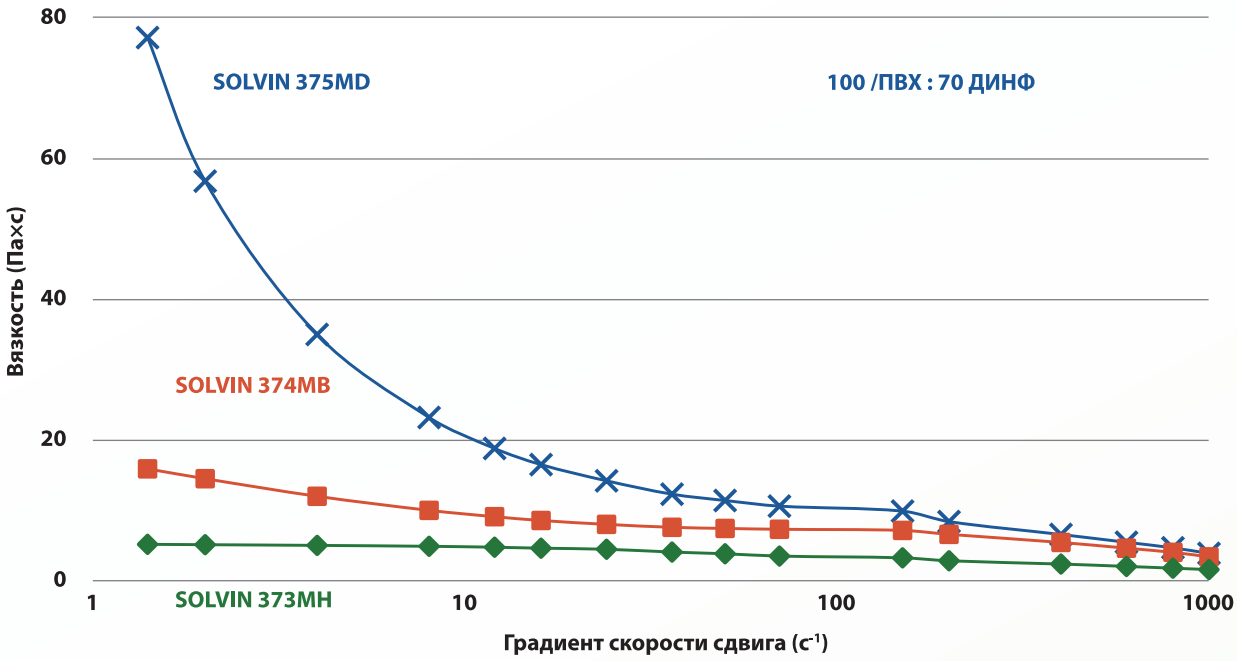
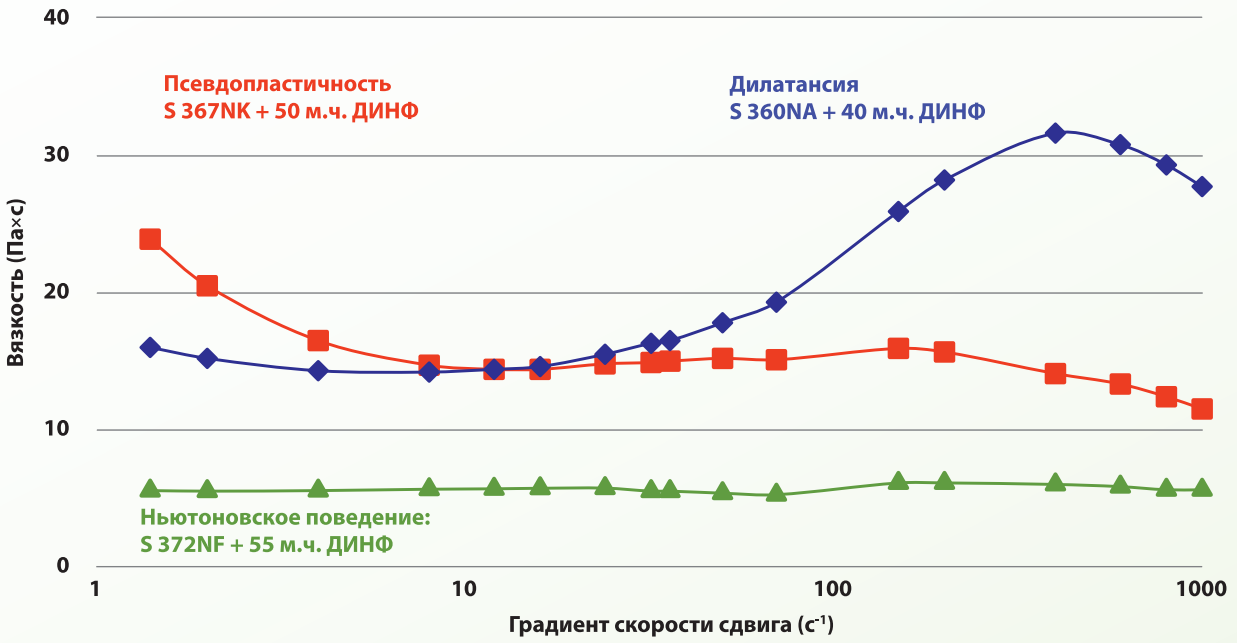
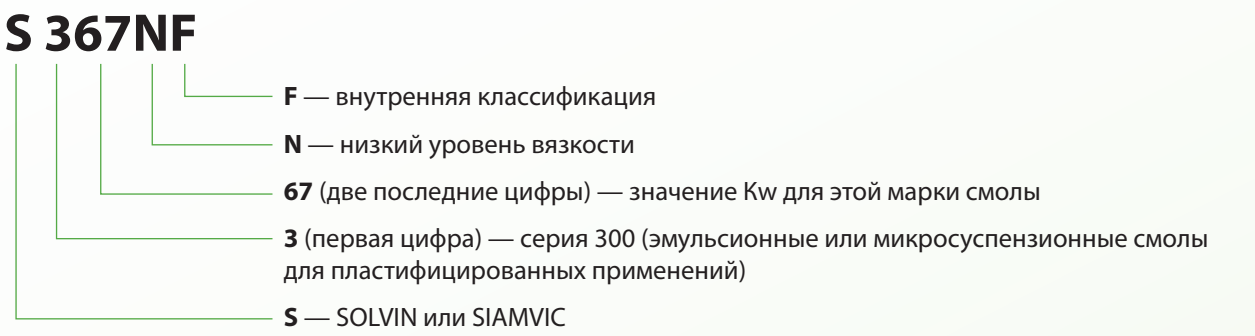


Рис. 3. ***Три типа реологического поведения пластизолей, полученных из микросуспензионных смол***



2.3. SOLVIN И SIAMVIC серия 300 — обозначения смол

Некоторые основные характеристики смолы могут быть определены по ее шифру. Например,



Для гомополимеров серии 300 первая буква обозначает уровень вязкости или тип смолы:

H высокий уровень вязкости
M средний уровень вязкости
L низкий уровень вязкости
N низкий уровень вязкости, Ньютоновское поведение

2.4. Обзор продуктов компании SOLVAY серии 300

SOLVIN серия 300 — большой выбор смол:

- **от высокого до низкого уровня вязкости (для пластизолей с долей пластификатора от 40 до 120 м. ч. (как минимум))**
- **от низкого до очень высокого значения Kw (от 60 до 86)**

Смолы, полученные в присутствии различных эмульгаторов, обуславливают специфические характеристики пластизолей, такие как:

- **Высокое качество пенообразования**
- **Твердые слои, полученные из таких пластизолей, характеризуются низкой степенью влагопоглощения, высоким уровнем прозрачности и однородности цвета**
- **Пластизоли высокой и низкой вязкости**
- **Специфические характеристики, такие как «low fog» и матовость поверхности**

2.4.1. Смолы Solvin® (Европа) для пластизолей

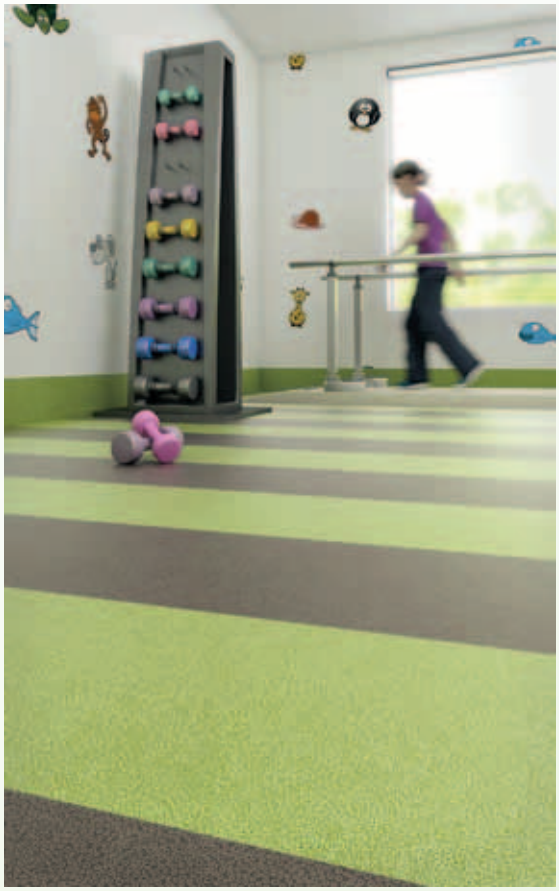
- **Высокая вязкость:**
  S 370HD, S 372HA
  - Доля пластификатора > 90 м. ч.
- **Средняя вязкость:**
  S 375MD, S 374MB, S 373MC
  S 373MH, S 373ND, S 367NK
  - Доля пластификатора от 60 до 90 м. ч.
- **Низкая вязкость:**
  S386NB, S382NG, S376NB
  S373ND, S372NA, S372NF, S367NC
  S367NF, S367NK, S360NA
  - Доля пластификатора от 40 до 70 м. ч.
- **Смолы-наполнители SOLVIN:**
  Гомополимер:
  S 266SC, S 266SF
  Сополимер:
  S 561SF

2.4.2. Siamvic® серия 300

- **Высокая вязкость:**
  S 370HD
  - Доля пластификатора >90 м. ч.
- **Средняя вязкость:**
  S 367NK
  - Доля пластификатора > 60 м. ч.
- **Низкая вязкость:**
  S 372LD, S 367NK, S 367NA
  - Доля пластификатора > 40 м. ч.

2.4.3. Solvin® (Южная Америка) серия 300

- **Высокая вязкость:**
  S 370HD
  - Доля пластификатора > 90 м. ч.
- **Средняя вязкость:**
  S 374MB, S 367NK
  - Доля пластификатора > 60 м. ч.
- **Низкая вязкость:**
  S 367NK, S 367NA
  - Доля пластификатора > 40 м. ч.



Напольные покрытия (с разрешения Gerflor)

2.5. Смолы SOLVIN® И SIAMVIC® для пластифицированных применений

Различные области применения смол марок SOLVIN® и SIAMVIC® приведены в таблице 1. Знак «+» означает, что данная марка рекомендована для данного применения.

Более подробная информация описывается в разделе 3.

Таблица 1. ***Рекомендованные области применения смол марок SOLVIN® и SIAMVIC®***

Пастообразующие смолы производства компании SOLVAY	360NA	367NA	367NC	367NF	367NK	370HD	372LD	372NF	373MC	373MH	373ND	374MB	375MD	376NA	376NB	382NG	386NB
	µS	µS	E	µS	µS	E	µS	µS	E	E	E	E	E	µS	E	µS	E
SOLVIN Европа	+		+	+	+	+		+	+	+	+	+	+		+	+	+
SOLVIN Бразилия					+	+						+		+			
SIAMVIC Таиланд		+			+	+	+										
ПОКРЫТИЯ																	
Искусственная кожа																	
Гладкий верхний слой					+	+			+	+	+	+	+				
Гладкий вспененный слой					+	+			+	+	+	+	+				
Твердый верхний слой		+	+	+	+		+	+	+	+	+			+	+	+	+
Твердая пена		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+						
Верхний слой для а/м						+				+	+		+				+
Автомобильная пена			+		+	+				+	+		+				
Напольные покрытия																	
Верхний слой							+	+							+	+	+
Декоративный слой	+	+	+	+	+		+	+									
Слой для пропитки	+	+	+	+			+	+							+	+	
Обратный вспененный слой	+	+	+	+	+		+	+									
Настенные покрытия																	
Вспененный слой		+	+	+	+		+										
Покрытие ткани	+			+			+	+	+	+		+			+		
Формовка/отливка	+	+	+	+	+		+	+	+			+		+	+		+
Окунание/пропитка		+		+	+	+	+	+				+			+		
Распыление																	
Автогерметики для обработки днища кузова					+	+						+					
Мастики из полиуретана									+								

µS — микросуспензионная ПВХ смола
E — эмульсионная ПВХ смола

2.6. Смолы-наполнители

SOLVIN® производит три вида смол-наполнителей: S 266SC, S 266SF и S 561SF.

S 266SF представляет собой специальную суспензионную смолу ПВХ со значением Kw, равным 66. Широко используемая на протяжении многих лет, она считается одной из самых высокоэффективных смол-наполнителей, доступных на рынке.

В стандартных рецептурах обычно используется от 10 до 50 м.ч. смолы S 266SF. Смешивание одной или нескольких марок серии 300 с наполнителем S 266SF позволяет значительно снизить вязкость пластизолей (а также старение пасты во время хранения), предотвращает возникновение дилатантности пластизолей с низкой долей пластификатора, сохраняет хорошую способность материала к желированию и пенообразованию, придает матовость пленкам ПВХ, снижает стоимость рецептур.

В англоязычной литературе смолы-наполнители встречаются под названиями «filler-resins», «extender-resins» и «blending resins».

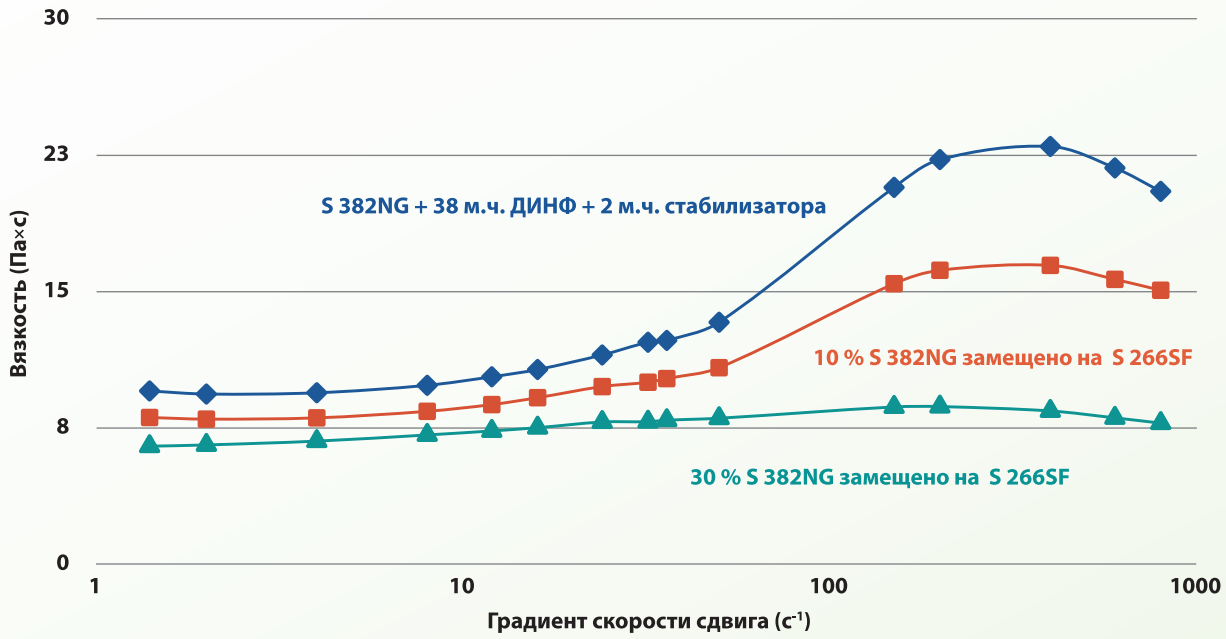
На рисунке 4 показана зависимость вязкости пластизоля от значения градиента скорости сдвига для паст, приготовленных только из смолы S 382NG, и для пластизолей, в которых 10 и 30 м.ч. смолы замещено наполнителем S 266SF.

Смола S 266SC является модифицированной версией смолы S 266SF, имеющей более тонкую гранулометрию. Она обладает практически такими же свойствами, позволяющими снижать уровень вязкости пасты, что и S 266SF. Мелкий размер частиц позволяет использовать данную смолу в экранной печати.

Смола S 561SF — это сополимер винилхлорида и винилацетата, полученный суспензионной полимеризацией. Она содержит около 6 % винилацетата, и имеет значение K = 61.

Она была специально разработана для производства автомобильных мастик и некоторых других применений, для которых необходимо соблюдение умеренных условий выдерживания. Смешивание S 561SF с другими смолами SOLVIN® приводит к снижению вязкости пасты, особенно при высоком значении градиента скорости сдвига, сохраняя при этом отличную способность пластизоля к желированию при умеренных температурах переработки.

Рис. 4. ***Реологические свойства пластизолей, содержащих в своем составе наполнитель — ПВХ***



3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАСТИЗОЛЕЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ СМОЛЫ SOLVIN

3.1. Введение

Описанные здесь смолы ПВХ являются наиболее подходящими для применений, указанных в данном разделе. Между тем, в зависимости от требований клиентов технические характеристики конечных продуктов могут отличаться, поэтому, в качестве исходного материала могут быть использованы и иные разновидности смол. Одной из задач службы технической поддержки является подбор наиболее подходящего продукта для каждого конкретного применения.

3.2. Напольные покрытия

Ежегодный объем мирового рынка ПВХ для пластифицированного применения достигает 2 миллионов тонн, при этом напольные покрытия являются наиболее важной областью применения (порядка 33 % по всему миру и около 38 % в Западной Европе).

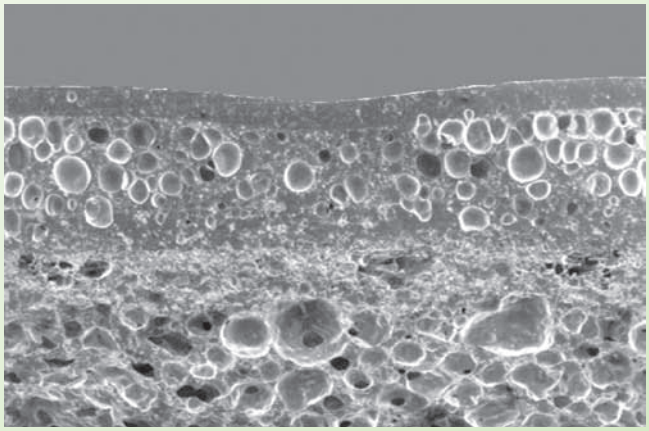
Существуют различные способы производства напольных покрытий с использованием пластизолей. В Европе наиболее распространенными являются виниловые подложки (CV) с применением стекловолокна.

3.2.1. Напольные покрытия на основе стекловолоконного холста

На рисунке 5 представлено типичное напольное покрытие в разрезе. Обычно оно состоит из:

- **стеклополотна, обработанного пластизолем (слой пропитки), что обеспечивает сохранение формы (размеров)**
- **химической пены (основной декоративный слой), на которую после предварительного желирования наносится печать с использованием ингибирующих и неингибирующих красок**
- **прозрачного верхнего слоя**
- **твердого или вспененного обратного слоя (основа).**

Рис. 5. ***Стандартное напольное покрытие на основе стекловолоконного холста***



3.2.1.1. Защитные верхние слои

Толщина данного слоя обычно варьируется от 0,1 мм до 0,7 мм.

Основные технические требования для создания таких слоев:

- использование пластизолей низкой вязкости
- поверхность слоя может быть различной — от глянцевой до матовой
- слой изначально должен иметь хороший цвет, высокий уровень прозрачности, высокую устойчивость к пятнам и обладать отличными механическими свойствами, в особенности, износостойкостью.

• Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура представлена на рисунке 6.

Рис. 6. ***Экспериментальная рецептура — прозрачный верхний слой***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**45**
Депрессант — добавка, уменьшающая вязкость	**5**
Стабилизатор (Ca/Zn)	**2,5**

Марки смол SOLVIN®, рекомендуемые для данного применения, следующие:

- S 372NF — микросуспензионная смола со значением K = 72
- S 376NB — эмульсионная смола со значением K = 76
- S 382NG — микросуспензионная смола со значением K = 82
- S 386NB — эмульсионная смола со значением K = 86.

Во многих случаях, для понижения уровня вязкости и усиления матовости поверхности может использоваться смола S 266SF.

Условия проведения эксперимента:

Для покрытий толщиной 0,3 или 0,7 мм процесс желефикации осуществлялся в печи «Вернер-Матис» при температуре 200 °C в течение 2 минут.

Захват воздуха каждой пастой оценивался следующим способом:

- деаэрированные пасты перемешивались в низкоскоростном миксере в течение 1 и 5 минут
- повторно приготовленные пасты наносились и желировались в печи «Вернер-Матис»
- полученные после желефикации компактные слои оценивались в соответствии с принятой внутренней шкалой *(см. рисунок 9)*.

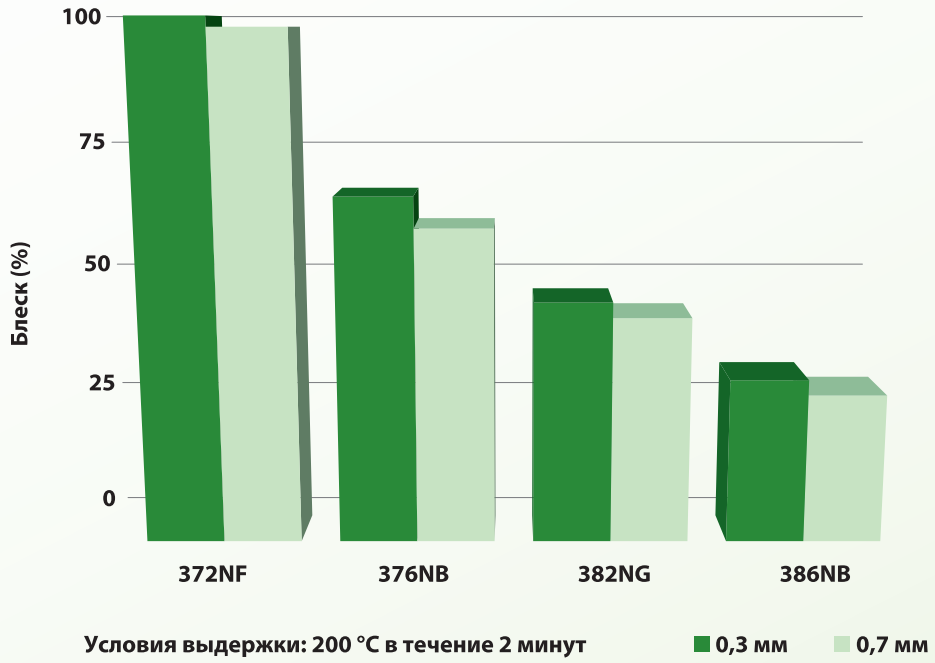
Влагопоглощение измерялось путем погружения желированного слоя в воду на 17 часов и его естественной сушки в течение 24-х часов.

Примечание: в данном разделе указаны лишь отдельные условия проведения эксперимента. Процедуры подготовки и методы осуществления измерений описываются в приложении 1.

Результаты:

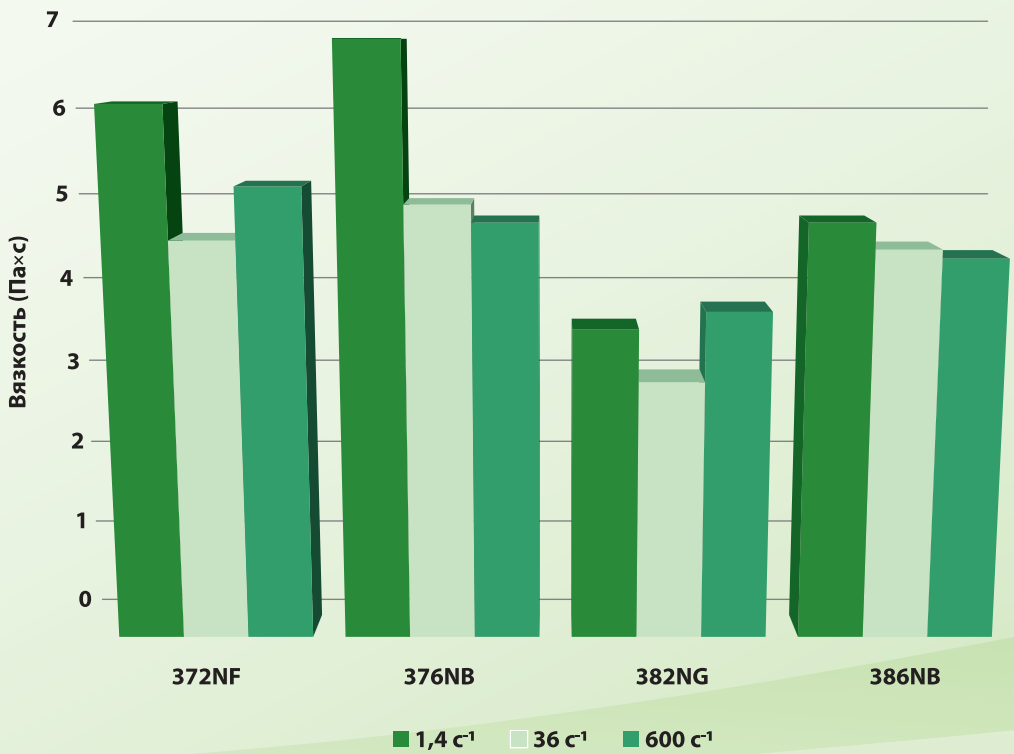
Четыре марки смолы позволяют получить поверхность различного вида от глянцевой до очень матовой *(см. рисунок 7)*. Матовость поверхности может быть достигнута за счет правильного подбора ПВХ смол, имеющих необходимую гранулометрию и высокую молекулярную массу (индикатором которой является значение K), снижающих способность пластизоля к желированию.

Рис. 7. ***Прозрачный верхний слой — глянцевый***



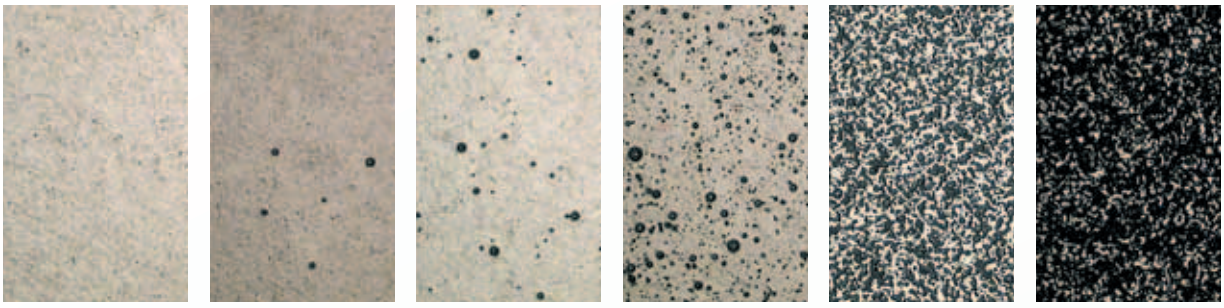
Все эти смолы позволяют получить пасты низкой вязкости *(см. рисунок 8)*. Самый жидкий пластизоль получен из смолы S 382NG.

Рис. 8. ***Прозрачный верхний слой — вязкость пластизоля***



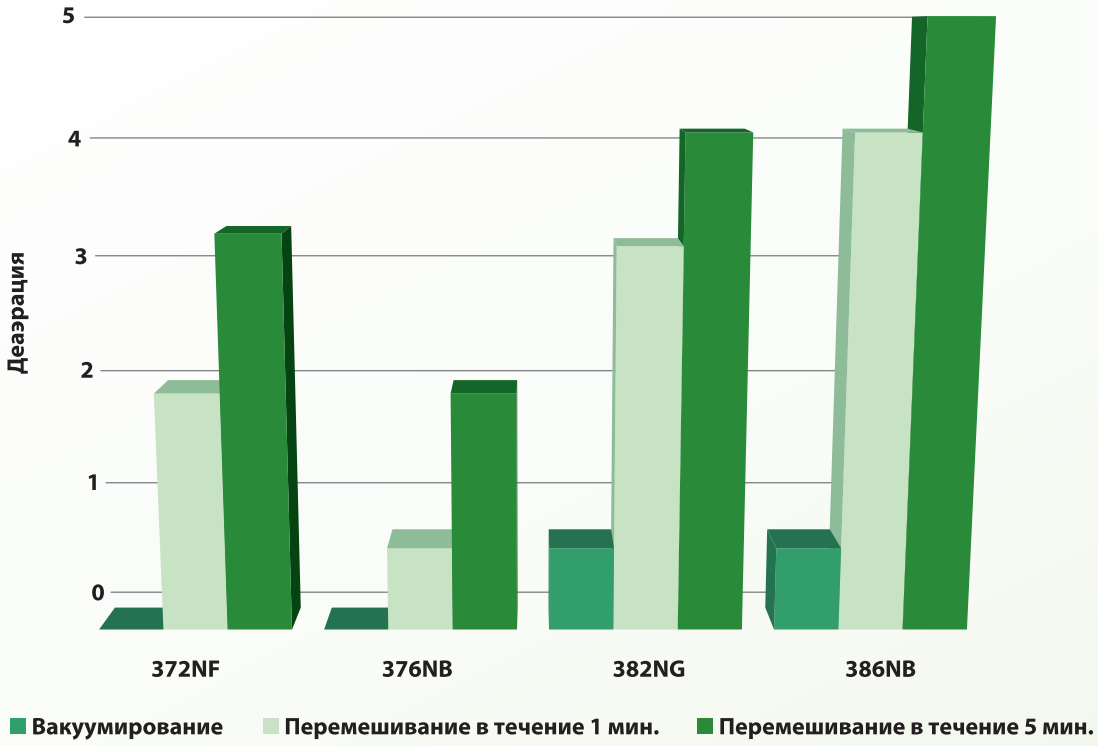
Улавливание (поглощение) воздуха пастами чаще всего происходит в процессе нанесения покрытий (особенно обратными валами), при этом ухудшаются свойства прозрачного слоя (недостаточная прозрачность, фрагментарные изменения матовости). Степень воздухопоглощения зависит от рецептуры, но также от марки смолы. На рисунке 9 представлены различные уровни воздухопоглощения. Наименьшие значения наблюдались соответственно для смол S372NF, S376NB и 382NG *(см. рисунок 10)*.

Рис. 9. ***Прозрачный верхний слой. Оценка поглощения воздуха***



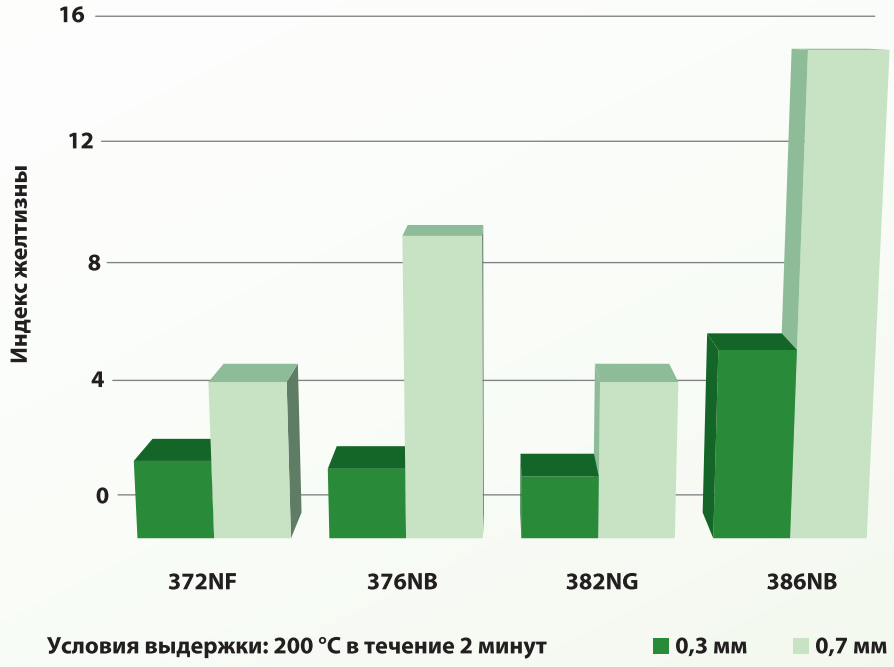
0 — хороший результат, 5 — плохой результат

Рис. 10. ***Прозрачный верхний слой. Оценка поглощения воздуха***



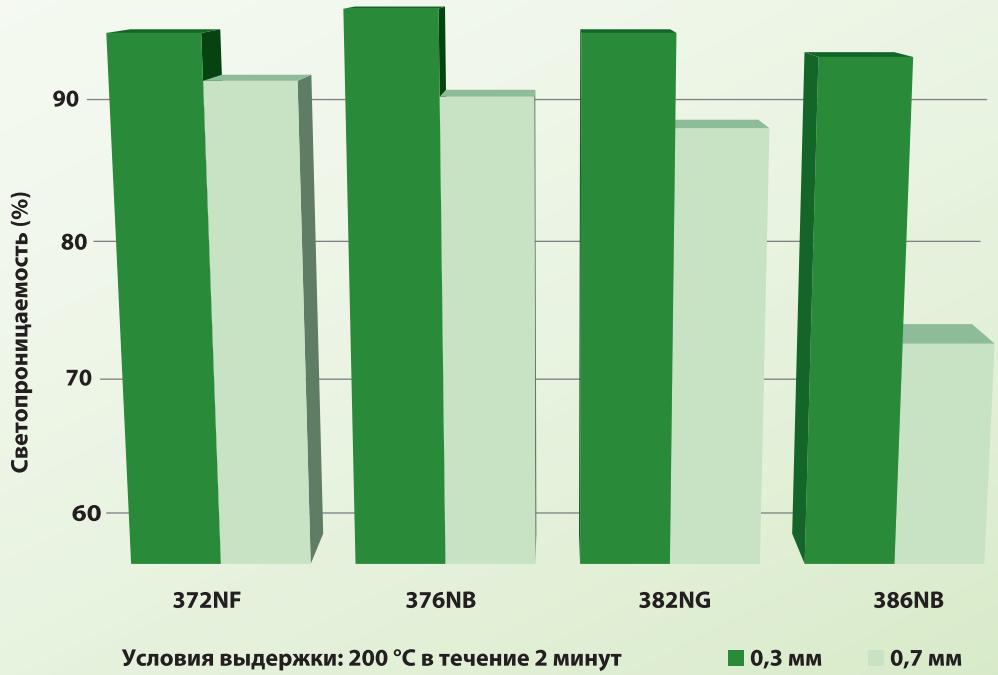
Наилучший первоначальный цвет дает смола S 382NG *(см. рисунок 11),* далее S 372NF и S 376NB.

Рис. 11. ***Прозрачный верхний слой. Первоначальные характеристики цвета ПВХ***



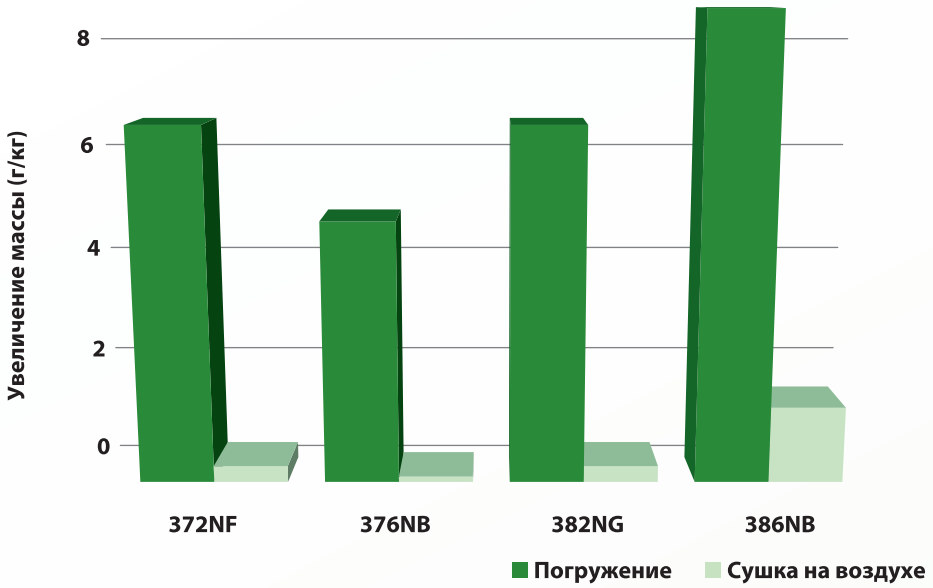
Все покрытия характеризуются высоким уровнем прозрачности *(см. рисунок 12)*. В то же время, смола S 386NB уступает остальным, поскольку из-за высокого значения K добиться полной желефикации в данных условиях достаточно трудно.

Рис. 12. ***Прозрачный верхний слой. Прозрачность***



Результаты измерения влагопоглощения дают представление об уровне устойчивости покрытия к загрязнению водосодержащими агентами и во многом зависят от химического состава смолы ПВХ. Самым низким уровнем влагопоглощения обладает смола S 376NB, за ней следуют S 372NF и S 382NG, все они имеют соответствующий химический состав *(см. рисунок 13)*.

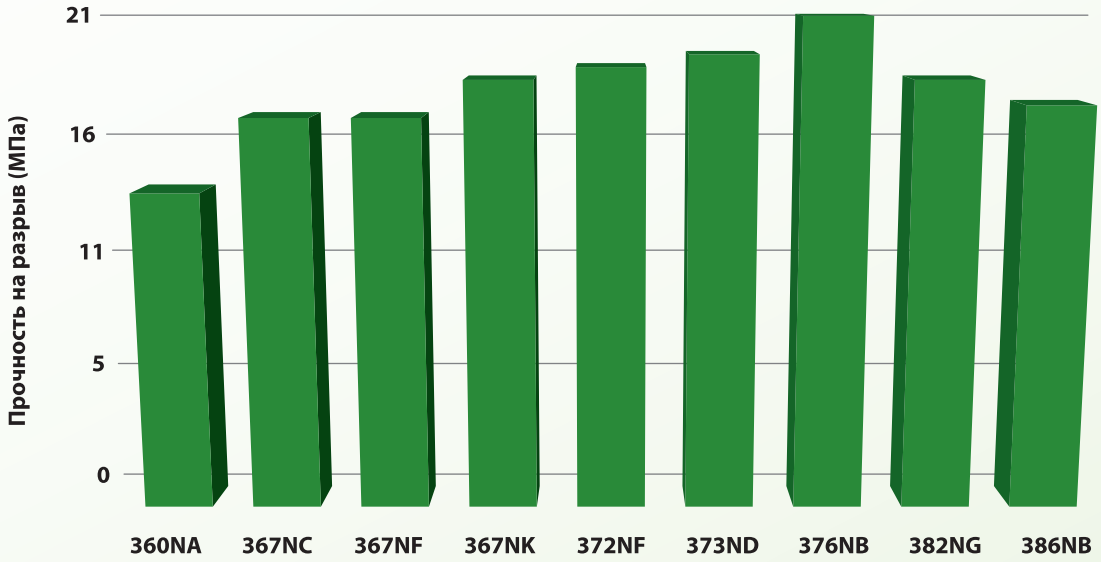
Рис. 13. ***Прозрачный верхний слой. Влагопоглощение***



Условия обработки: 0,7 мм при температуре 200°C в течение 2 минут
Тестирование: погрузить в воду на 17 часов; затем выдержать 24 часа без воды

Зачастую лучшими механическими свойствами обладают смолы с более высоким значением K (механические свойства улучшаются с увеличением K до 76). В то же время, это улучшение при переходе от K = 67 до K = 76 является довольно незначительным.

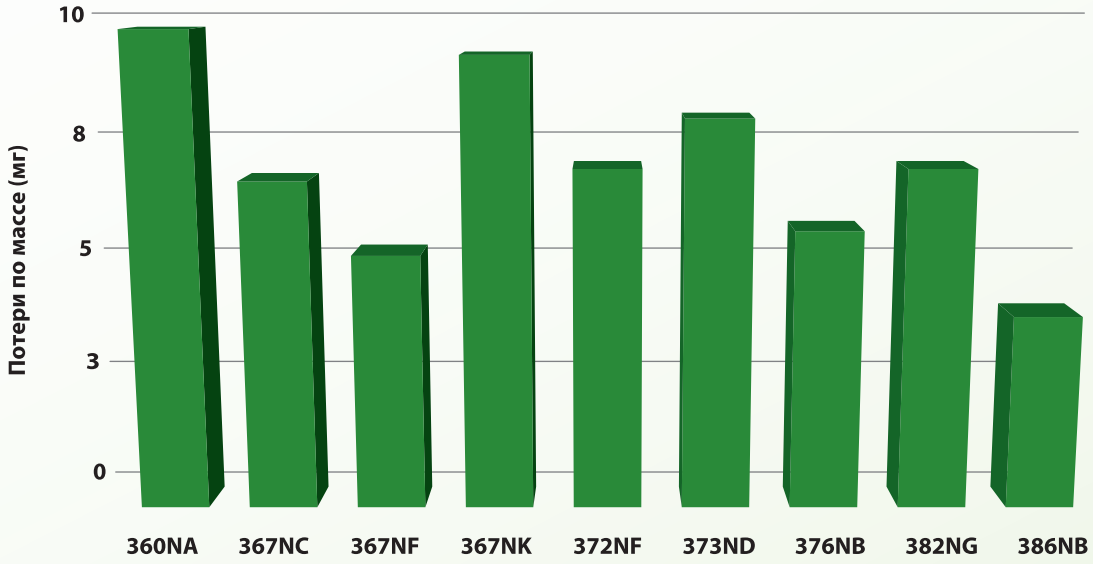
Рис. 14. ***Прозрачный верхний слой. Прочность на разрыв***



При испытаниях покрытия на износостойкость положительным критерием является незначительная потеря массы. Большинство современных напольных покрытий имеет тонкий защитный слой лака, что придает им очень высокий уровень износостойкости (устойчивости к истиранию). На рисунке 15 представлены результаты испытаний верхнего слоя покрытия (без лака) на износостойкость для девяти различных смол.

В общем случае потери по массе могут быть снижены посредством использования смолы ПВХ с более высоким значением Kw и более низким уровнем вязкости при низком значении градиента скорости сдвига.

Рис. 15. ***Прозрачный верхний слой. Испытания на износостойкость — потери по массе***



3.2.1.2. Декоративный слой (химическая пена)

Обычно декоративные слои имеют толщину 0,5 мм. Средняя плотность составляет около 0,4 г/см^3.

Основные технические требования к этому слою следующие:

- **применение пластизолей низкой вязкости**
- **паста, как правило, подвергается предварительному желированию на горячих металлических вальцах. При этом пластизоль не должен прилипать к поверхности вальцов в широком диапазоне температур (от 110 до 150 °C)**
- **пена должна обладать хорошим первоначальным цветом, пористостью и способностью получения выраженного рельефа при введении ингибиторов.**

Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура пасты представлена на рисунке 16.

Рекомендованные смолы SOLVIN® с хорошей способностью пенообразования:

- S 360NA — микросуспензионная смола со значением K = 60
- S 367NC — эмульсионная смола со значением K = 67
- S 367NF — микросуспензионная смола со значением K = 67
- S 367NK — микросуспензионная смола со значением K = 67
- S 372NF — микросуспензионная смола со значением K = 72
- S 266SF — может быть использована для снижения вязкости пасты.

Рис. 16. ***Декоративный слой***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**65**
Минеральный наполнитель ($CaCO_3$ 15 мкм)	**15**
Белый пигмент (диоксид титана)	**5**
Активированный порофор	**3**

Условия проведения эксперимента:

Слой вспениваемой пасты ПВХ наносится толщиной 0,5 мм и желируется в течение 1 минуты при температуре 130 °C. После этого на поверхность полученного слоя наносится рисунок ингибирующей краской, после чего образцы выдерживаются в течение 105 секунд при температуре 190 °C.

Результаты:

Вязкость смолы S 367NK выше, чем у остальных смол *(см. рисунок 17)*.

Рисунок 18 — фотография ингибированных участков. На фотографии отчетливо просматривается открытая пористая структура открытого вспененного слоя, образующегося по обоим краям зоны ингибирования.

Рис. 17. ***Декоративный слой. Кривые вязкости***

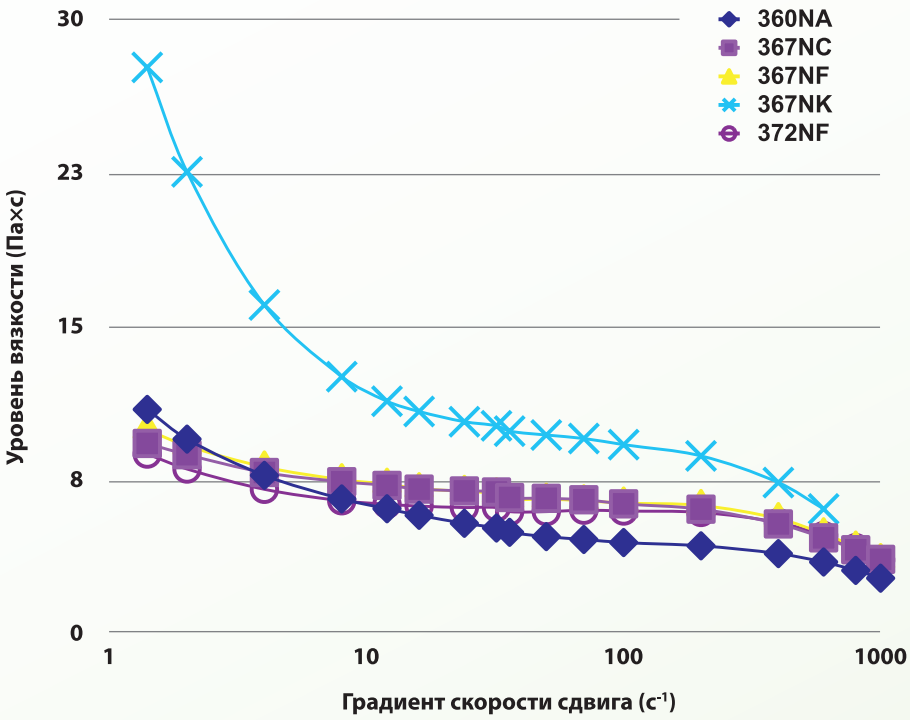
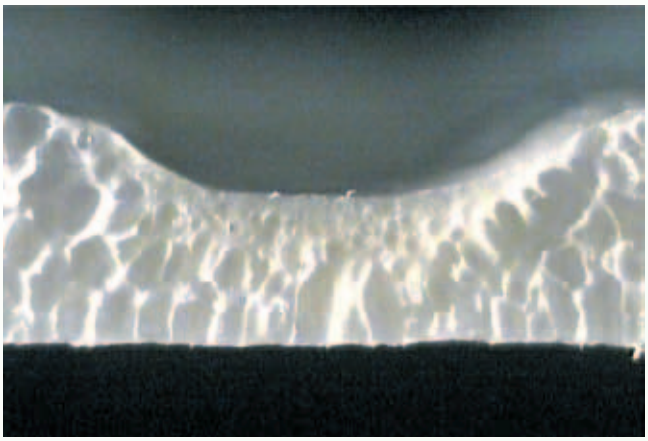


Рис. 18. ***Декоративный слой. Рельеф ингибирования***



В таблице 2 отражены показатели различных смол ПВХ.

Таблица 2. ***Характеристики декоративных вспененных слоев, полученных с использованием различных смол ПВХ***

СМОЛА		S 360NA	S 367NC	S 367NF	S 367NK	S 372NF
Вязкость по Брукфильду при 20 об/мин	Па×с	13,6	10,4	10,6	22,0	8,2
Удельная плотность пены	г/см^3	0,38	0,33	0,33	0,31	0,36
Индекс желтизны	—	14,8	15,6	15,4	11,7	16,3

3.2.1.3. Слой для пропитки

Вес стеклохолста обычно составляет от 30 до 80 г/м^2. Пластизоль наносится на основу с помощью специального ножа (в форме лопатки), или, что предпочтительнее, при помощи шаблона (только для линий шириной 2 метра). Стеклохолст должен быть полностью пропитан. Общий вес слоя пропитки обычно составляет от 400 до 600 г/м^2.

Пластизоль должен быть слегка псевдопластичен, но при этом оставаться достаточно жидким. Для данного применения рекомендуются смолы ПВХ, имеющие хорошую совместимость с наполнителями, для которых нехарактерно налипание на поверхность разогретых металлических барабанов в широком диапазоне температур.

Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура представлена на рисунке 19.

Наилучшей смолой для данного применения является S 372NF (микросуспензионная смола со значением K = 72).

Во многих случаях, в рецептуру добавляется смола S 266SF.

Рис. 19. ***Слой для пропитки***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**50**
Пластификатор «TXIB» (2,2,4-триметил-1,3-пентандиол диизобутират)	**10**
Минеральный наполнитель ($CaCO_3$ 15 мкм)	**40**
Стабилизатор (Ca/Zn)	**2,5**

Условия проведения эксперимента:

Слой пасты толщиной 0,4 мм наносится на лист силиконовой бумаги. Затем осуществляется процесс предварительного желирования пластизоля на лабораторном разогретом валу. Отмечается температура, при которой не будет следов прилипания пасты.

Результаты:

На рисунке 20 представлены результаты испытаний по налипанию различных видов смол к поверхности разогретого барабана.

Для большинства смол налипания на разогретый барабан при температуре от 110 до 160 °C не происходит.

Рис. 20. ***Налипание пластизоля на поверхность желировочного барабана***

Solvin	110° C	120° C	130° C	140° C	150° C	160° C
360NA	+	+	+	+	+	небольшое
367NC	да	+	+	+	+	+
367NF	небольшое	+	+	+	+	+
372NF	небольшое	+	+	+	+	+
376NB	да	да	небольшое	+	небольшое	да
382NG	да	+	+	+	+	+

+: *налипание отсутствует*
небольшое: *слегка прилипает*
да: *прилипает*

3.2.1.4. Нижний вспененный слой

Толщина нижнего вспененного слоя обычно составляет от 1,5 до 3 мм с плотностью пены от 0,2 до 0,6 г/см^3. Желирование нижнего слоя в печи осуществляется либо вместе с конечным продуктом, либо отдельно. В первом случае температура желирования должна быть снижена для предотвращения разрушения уже желефицированного продукта.

В нижнем вспененном слое доля наполнителя велика.

Основные требования к пластизолю следующие:

- **необходимо использовать пластизоли низкой вязкости;**
- **смолы должны иметь хорошую совместимость с наполнителями;**
- **пена должна иметь приемлемый уровень пористости и превосходно восстанавливть свою геометрию в ответ на приложенные нагрузки (высокая устойчивость).**

Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура пасты представлена на рисунке 21.

Рис. 21. ***Нижний пенный слой***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**65**
Минеральный наполнитель ($CaCO_3$ 15 мкм)	**40**
Порофор (азодикарбонамид)	**3**
Кикер	**2**

Рекомендуемые марки смол SOLVIN® следующие:

- S 360NA — микросуспензионная смола со значением K = 60
- S 367NC — эмульсионная смола со значением K = 67
- S 367NF — микросуспензионная смола со значением K = 67
- S 367NK — микросуспензионная смола со значением K = 67
- S 372NF — микросуспензионная смола со значением K = 72
- S 266SF — может быть использована для снижения уровня вязкости пасты.

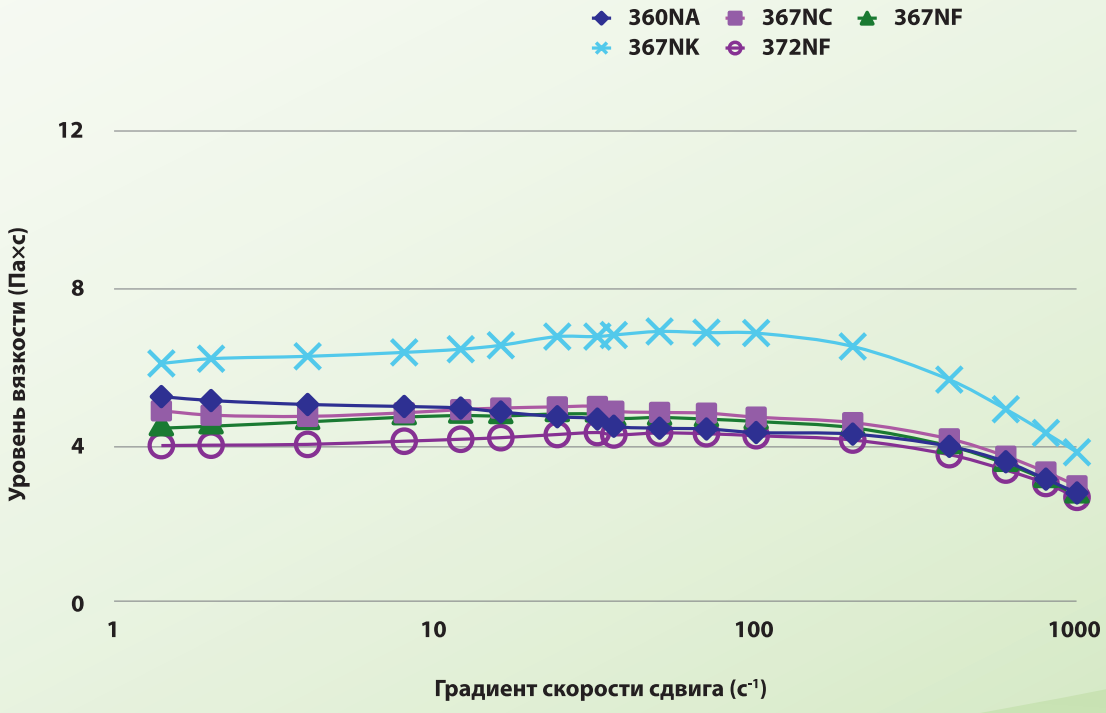
Условия проведения эксперимента:

Слои весом 600 г/м^2 желируются в печи «Вернер-Матис» при температуре 180 °C, 190 °C и 200 °C в течение 90, 105 и 120 секунд.

Результаты:

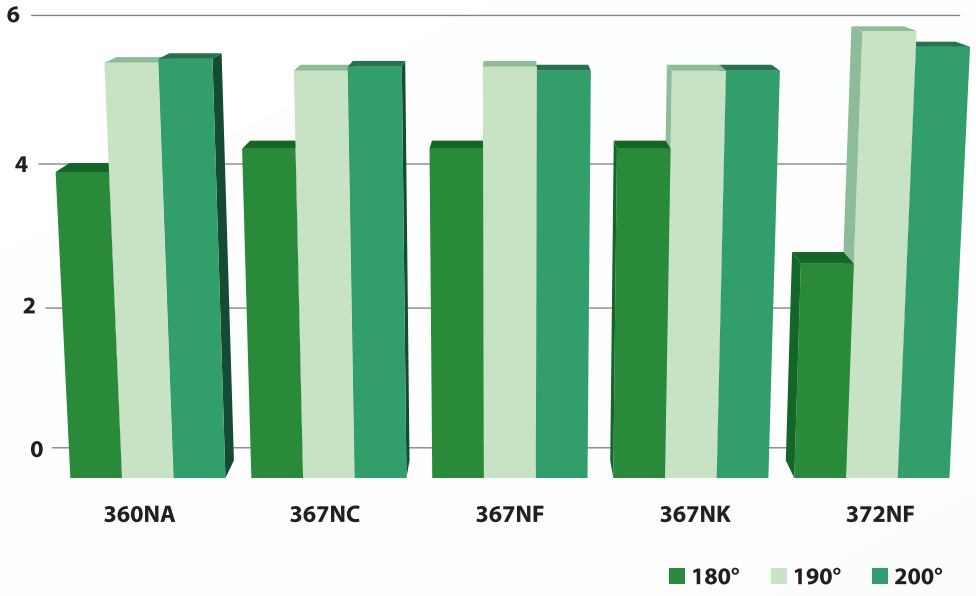
На рисунке 22 представлены кривые вязкости пластизолей. Вязкость смолы S 367NK несколько выше вязкости других четырех видов смол SOLVIN.

Рис. 22. ***Нижний вспененный слой. Кривые вязкости***



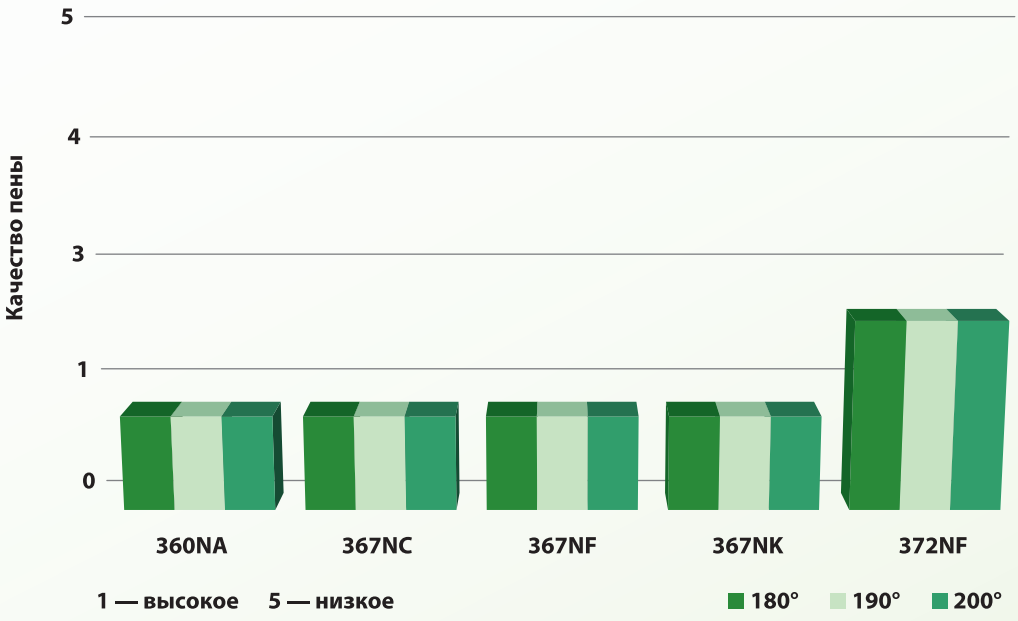
Как видно из рисунка 23, уровень вспенивания пластизоля зависит от марки используемой смолы и температуры:

Рис. 23. ***Вспененная подложка. Уровень вспенивания через 90 секунд***



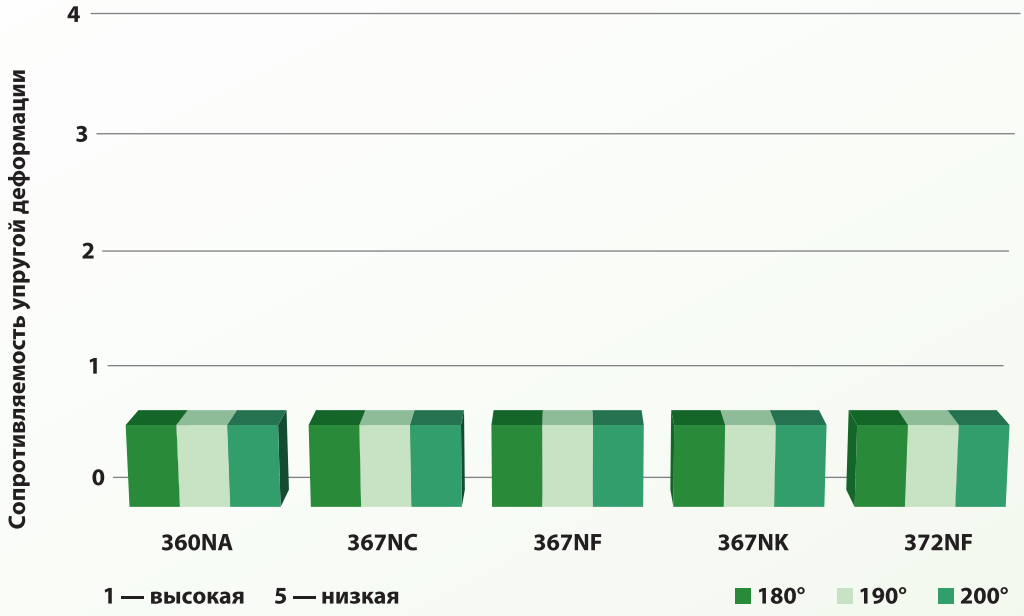
Качество ячеек вспененного слоя оценивается по шкале от 1 (высокое) до 5 (низкое). При заданных условиях желирования наилучшее вспенивание показывают смолы со значением K 60 и 67. Результаты представлены на рисунке 24.

Рис. 24. ***Вспененная подложка. Качество пены (ячеек) через 90 секунд***



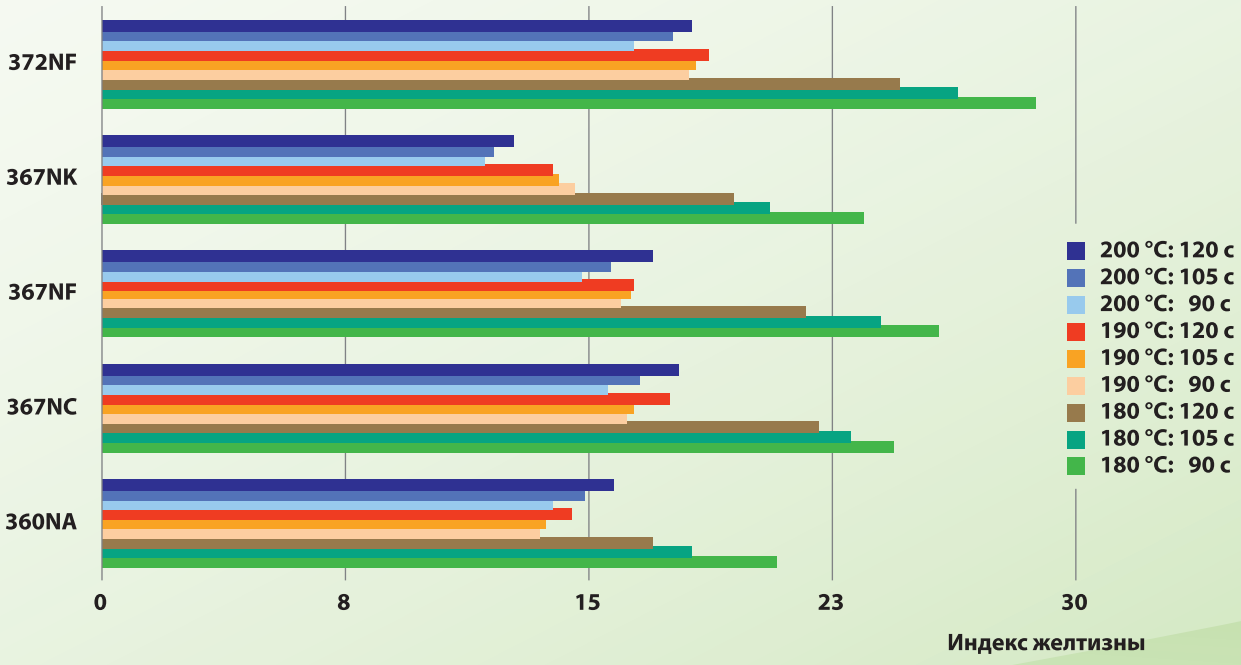
Все виды смол обладают очень хорошей сопротивляемостью упругой деформации *(см. рисунок 25)*.

Рис. 25. ***Вспененная подложка. Сопротивляемость упругой деформации***



Низкое значение индекса желтизны свидетельствует о хорошем первоначальном цвете ПВХ. На рисунке 26 показаны значения индекса желтизны для пен, полученных из смол различных марок. Высокий уровень индекса желтизны при температуре 180 °C указывает на слишком медленный распад вспенивающего агента. Увеличение тепловой энергии может ускорить процесс распада. При температуре 200 °C наилучшие показатели индекса желтизны имеет смола S 367NK.

Рис. 26. ***Вспененная подложка. Первоначальный цвет***



3.2.2. Напольные покрытия на основе синтетического волокна

На рисунке 27 представлен этот вид напольного покрытия в поперечном сечении.

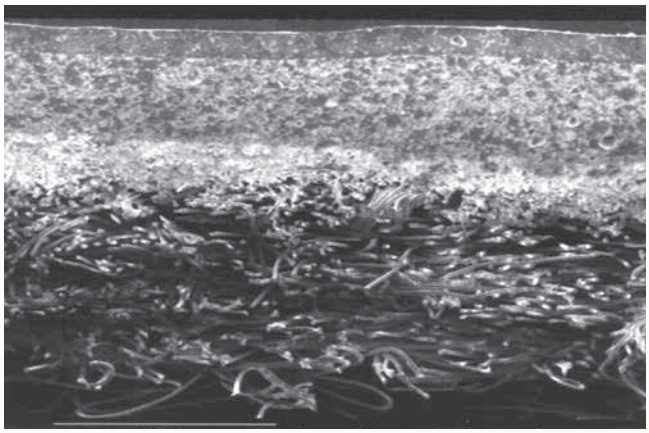
Такого рода покрытия обычно состоят из:

- **Верхнего защитного слоя**
- **Твердого или химически-вспененного декоративного слоя**
- **Слоя пропитки**

Для нанесения твердого декоративного слоя рекомендуется использовать смолу S 372NF, поскольку пластизоль на ее основе обладает низкой вязкостью, а получаемый желированный слой — высокой белизной.

При использовании в качестве основы синтетического нетканого волокна необходимо применять пасты с псевдопластичным поведением. Смола S 374MB, обладая подобными специфичными реологическими свойствами, может быть рекомендована для данного применения.

Рис. 27. ***Напольное покрытие. Синтетическое нетканое полотно в качестве основы***



3.3. Обои (вспененные)

Для декорирования стен в жилых домах и общественных зданиях используют много различных материалов. Один из самых часто используемых в данной области материалов — обои из ПВХ на бумажной основе. ПВХ пластизоли могут быть нанесены на бумажную подложку шпредированием, ротационной трафаретной печатью или комбинацией нескольких различных технологий.

Основные технические требования, предъявляемые к ПВХ пластизолям, используемым в производстве вспененных обоев:

- **Очень тонкая гранулометрия пластизоля. В случае ротационной трафаретной печати используются сетчатые трафареты № 80 и 100 (число ячеек на 1 кв. дюйм составляет 80 или 100 соответственно).**
- **Пластизоли могут характеризоваться различной степенью псевдопластичности (от низкой до высокой), сохраняя при этом низкую вязкость при высоких скоростях сдвига (важно для шпредирования). Данное специфическое поведение необходимо главным образом для рельефных (текстурированных) пен.**
- **Способность паст к быстрому вспениванию, а также обеспечение хорошего первоначального цвета.**

Экспериментальная рецептура:

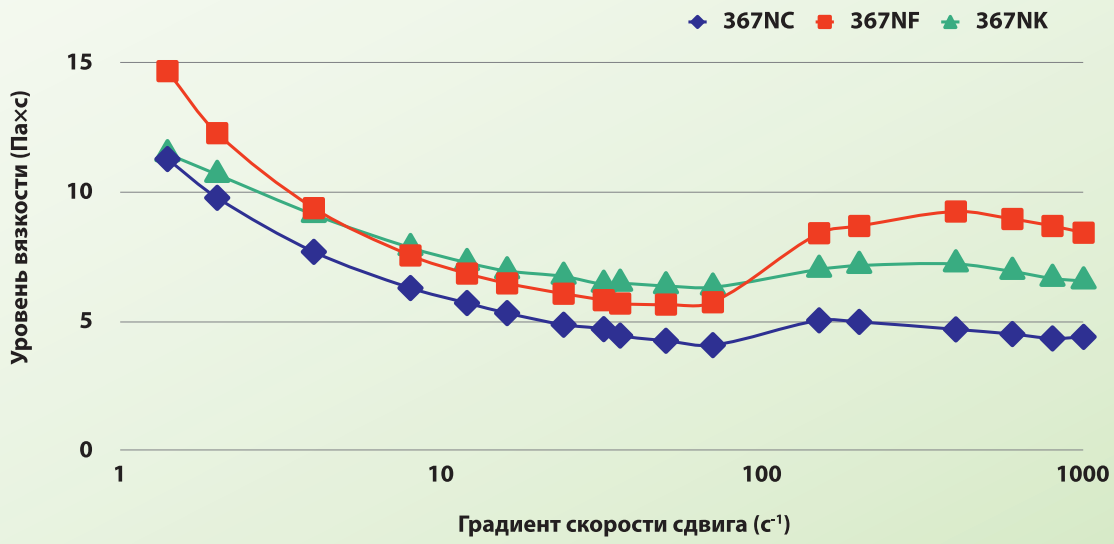
Рекомендованная рецептура пасты представлена на рисунке 28.

Рис. 28. ***Обои***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**45**
Агент, понижающий вязкость	**5**
Наполнитель (карбонат кальция)	**20**
Белый краситель (TiO_2)	**5**
Вспенивающий агент (азодикарбонамид)	**4**
Кикер	**1**

На рисунке 29 показаны кривые вязкости пластизолей, приготовленных по экспериментальной рецептуре, с использованием смол: S 367NC, S 367NF, S 367NK.

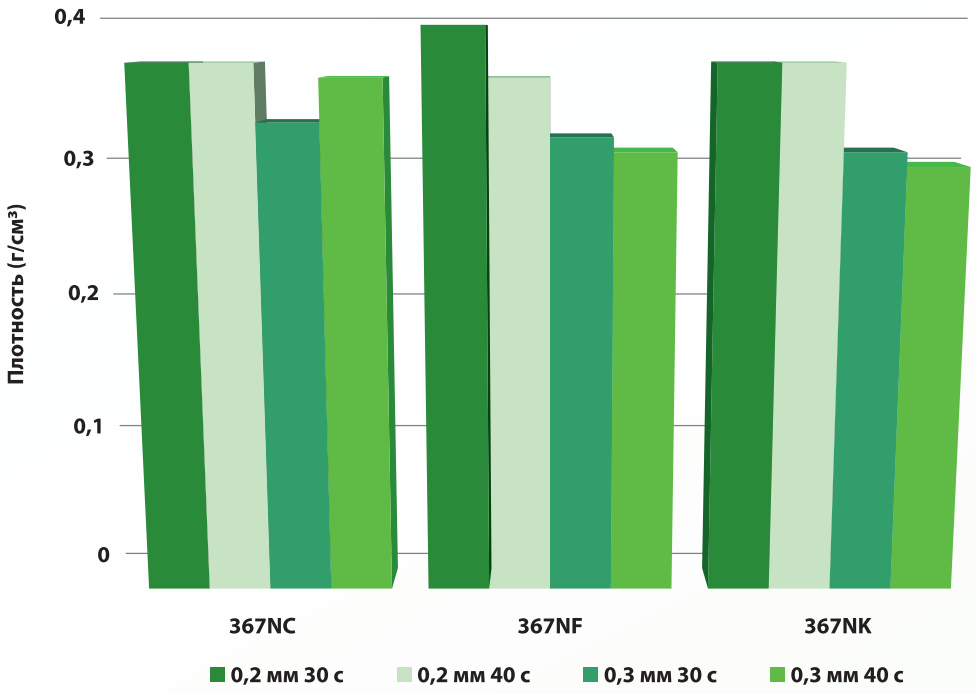
Рис. 29. ***Обои. Кривые вязкости***



Пластизоли должны наноситься на бумагу слоем 0,2 мм и 0,3 мм, и выдерживаться в течении 30–40 сек при температуре 212 °C.

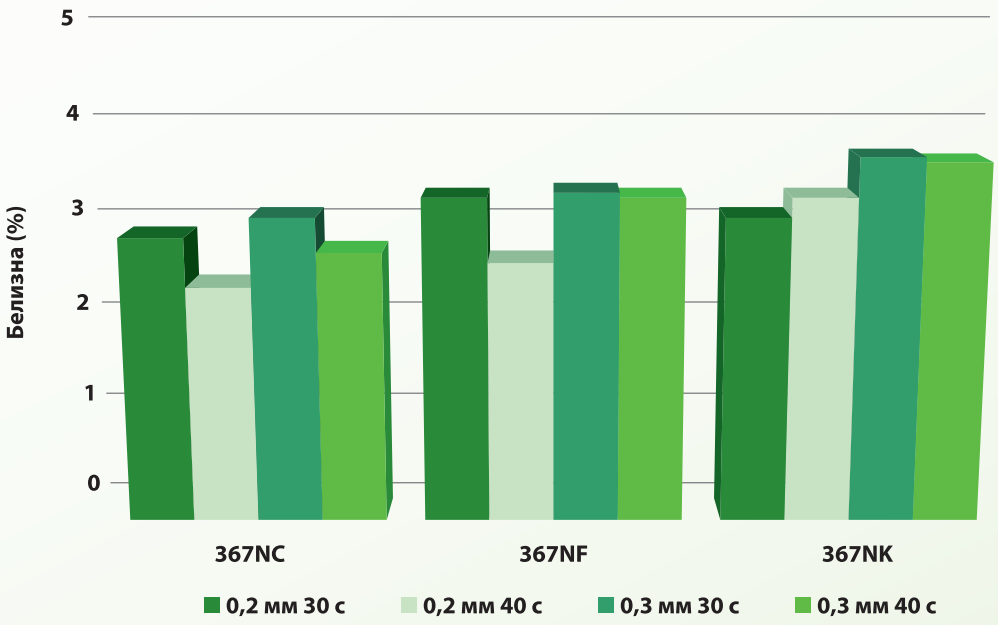
На рисунке 30 представлена плотность пены. Смола S 367NK позволяет получить пену с более высоким расширением, и как следствие — с более низкой плотностью.

Рис. 30. ***Обои. Плотность пены***



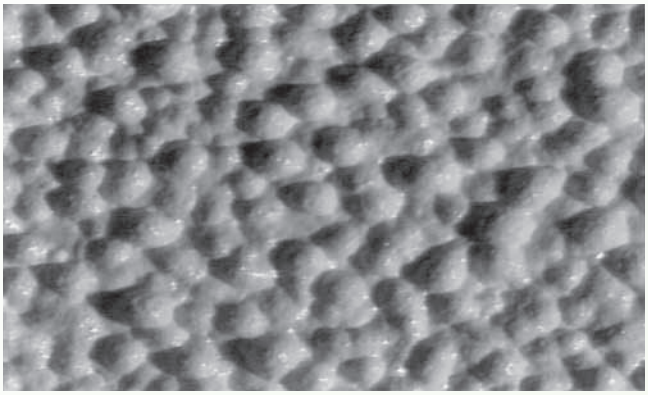
Одна из важных задач при производстве такого вида материалов — добиться белизны пены. На рисунке 31 показаны различные уровни белизны, наилучший результат был достигнут при использовании смолы S 367NK.

Рис. 31. ***Обои. Белизна пены***



Замена агента, понижающего вязкость, на изопропанол позволяет получить более рельефную пену. Рисунок 32 — фотография такой рельефной поверхности пены, выполненная под микроскопом.

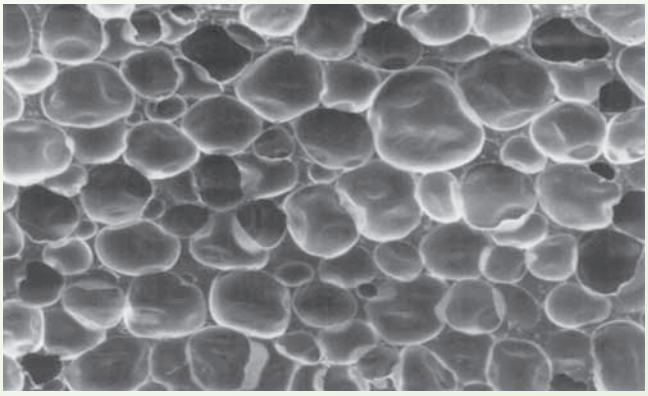
Рис. 32. ***Обои. Вид поверхности — рельефная поверхность***



S 367NK

На рисунке 33 показан снимок поперечного сечения гладкой пены (полученный с помощью электронной сканирующей микроскопии).

Рис. 33. ***Обои. Пористая структура***



S 367NF

S 367NC, S 367NF, S 367NK являются наиболее пригодными для производства ПВХ обоев. Данные смолы характеризуются значением K = 67, что обеспечивает пастам хорошую способность к пенообразованию. Все указанные выше смолы имеют тонкий гранулометрический состав, что очень важно в случае нанесения пластизоля по технологии рельефного тиснения и ротационной трафаретной печати со стандартными трафаретами.

S 367NK имеет некоторое преимущество в отношении такого параметра, как белизна.

3.4. Искусственная кожа

3.4.1. Автомобильная искусственная кожа на основе «low fog» смол ПВХ

Большой процент искусственной кожи, используемой в автомобилях — безосновные материалы для приборных и дверных панелей. Другие поливинилхлоридные материалы с текстильной основой используются, например, в производстве автомобильных сидений. В небольших объемах ПВХ материалы используются в автомобильной промышленности также для создания цельнолитых подлокотников сидений.

«Solvay» предлагает широкий спектр ПВХ смол, удовлетворяющих всем требованиям «low fog».

Основная задача данного раздела — обзор «low fog» смол производства «Solvay», и описание некоторых их характеристик, наиболее важных для такой области применения, как приборные автомобильные панели (безосновные листы для горячего формования).

3.4.1.1. Краткий обзор «low fog» смол

Смолы марки «Solvin» для «low fog» применений следующие:

- S 367NC — (K = 67), используется в основном для пенообразования и адгезии
- S 370HD — (K = 70), высокая вязкость — в оновном для регулировки (корректировки) вязкости пластизоля
- S 373MH — (K = 73), средняя вязкость — хорошее пенообразование
- S 373ND — (K = 73), вязкость от низкой до средней — хорошая деаэрация
- S 375MD — (K = 75), вязкость от средней до высокой — хорошее пенообразование, в основном используется для регулировки (корректировки) вязкости пластизоля
- S 386NB — (K = 86), низкая вязкость — в основном используется для верхних слоев.

3.4.1.2. Безосновная искусственная кожа

3.4.1.2.1. Основные требования

Продукты такого типа, как правило имеют вспененный и верхний слой или «кожу» *(см. рисунок 34)*. Содержание пластификатора (стандартная рецептура) — 50–80 м. ч.

Рис. 34. ***Автомобильная искусственная кожа***

Типичный продукт

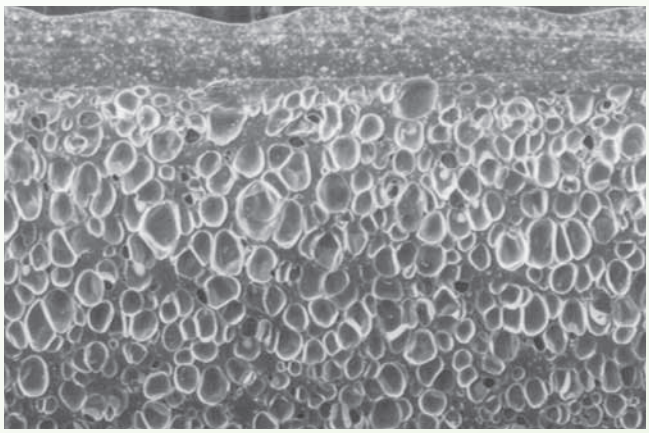
Верхний слой или «кожа» (± 0,3 мм)

+

Вспененный слой (± 1,7 мм)

Содержание пластификатора (в среднем)

(50–80 м. ч.)



Главные технические характеристики:

- Пластизоли должны иметь Ньютоновскую вязкость, т. е. 7 Па·с, т. к. они наносятся на «поверхность» субстратов, а именно на подкладочную бумагу.
- Конечные продукты должны быть «low fog». Это предполагает выбор «low fog» компонентов рецептуры (пластификаторы, стабилизаторы, кикеры, а также смолы).
- Пленка для искусственной кожи должна выдерживать условия горячего формования. Это означает, что оба верхний и вспененный слои должны быть превосходного качества и иметь высокие механические свойства. Для ПВХ продуктов такого типа, как правило, используются эмульсионные смолы со значением K = 67–86.

Конечные продукты должны иметь высокую устойчивость к старению и особую термическую стабильность.

3.4.1.2.2. Смолы «Solvin» для среднепластифицированных (50–70 м. ч.) безосновных искусственных кож

Количество пластификатора — 50–70 м. ч., однако пластизоли, содержащие 50 м. ч. пластификатора, используются достаточно редко.

Рекомендованные «low fog» смолы — S 373ND и S 373MH. Данные смолы сравнили с конкурентной смолой, имеющей K = 74, на практике (для этого использовались рецептуры для вспененного и компактного слоя).

3.4.1.2.2.1. Вспененный слой

Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура для вспененного слоя представлена на рисунке 35.

Рис. 35. ***Автомобильная искусственная кожа. Вспененный слой — экспериментальная рецептура***

Смола ПВХ	**100**
Линейные 9–11 фталаты	**60**
Вспенивающий агент и твердый кикер	**3**

Линейные 9–11 фталаты являются «low fog» пластификаторами. Выбор «low fog» кикера очень труден, как правило, все они являются твердыми веществами, что существенно усложняет работу. Чаще всего используют уже готовые смеси, содержащие вспенивающий агент и кикер одновременно. Две наиболее часто встречаемые композиции/используемые комбинации:

- Porofor® KL3-2014 (азодикарбонамид + твердый кикер) (компания LANXESS)
- Любой представитель азодикарбонамидов (вспенивающий агент) в сочетании с ZnO (кикер) (в соотношении 3/1)

Дезодорированное эпоксидированное соевое масло (ЭПСМ) часто добавляется в рецептуру (3–5 м. ч.), для улучшения термостабильности и уменьшения вязкости пластизоля.

Условия проведения эксперимента:

Условия отверждения: слой толщиной 0,5 мм — выдерживание при 200 °C в течение 1,5 и 2 минут.

Качество пены было оценено в соответствии с внутренней шкалой (5 — хорошее, 0 — плохое).

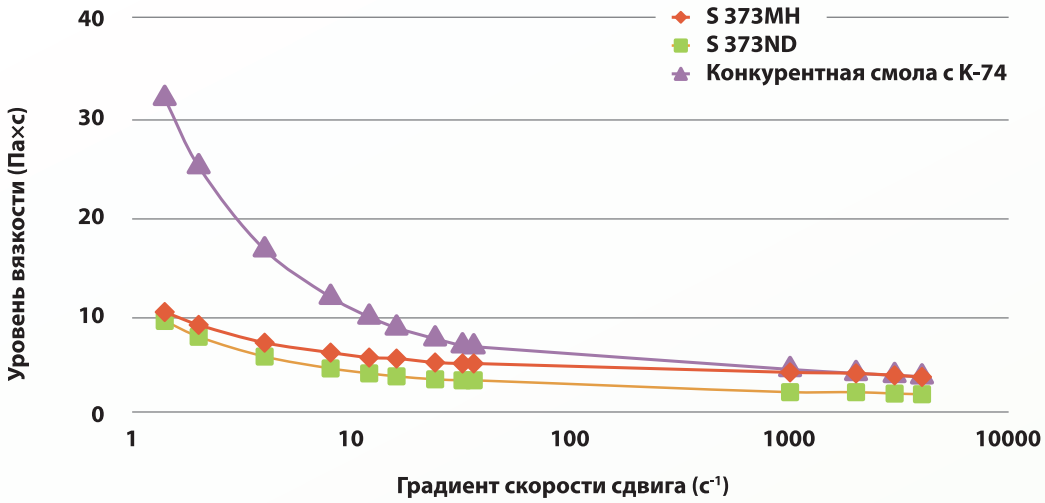
Характеристики выпотевания смол и пен (отвержденных в течение 2 минут) были измерены в соответствии с ИСО 6452.

Результаты:

На рисунке 36 представлены кривые вязкости пластизолей на основе смол S 373MH, S 373ND марки SOLVIN и конкурентной смолы со значением K = 74. Смолы SOLVIN обеспечивают требуемую вязкость. Однако, при уменьшении количества пластификатора до 50 м. ч., в рецептуру необходимо вводить также специальные «low fog» добавки, снижающие вязкость (например, ЭПСМ) или другую смолу, обладающую очень низкой вязкостью (например, S 367NC).

Плотность пены в среднем составляет 0,3 г/см^3 для всех смол, независимо от условий отверждения.

Рис. 36. ***Автомобильная искусственная кожа. Вязкость вспененного слоя***



Смола S 373MH дает самое лучшее пенообразование *(см. диаграмму качества пены на рисунке 37)* даже в жестких (экстремальных) условиях отверждения (200 °C в течение 4 минут). Конкурентная смола (стандарт на рынке ПВХ) уступает по данным характеристикам смоле S 373MH. S 373ND также обеспечивает приемлемое пенообразование, но не такое хорошее, как S 373MH.

Рис. 37. ***Автомобильная искусственная кожа. Качество пены (качество вспенивания)***

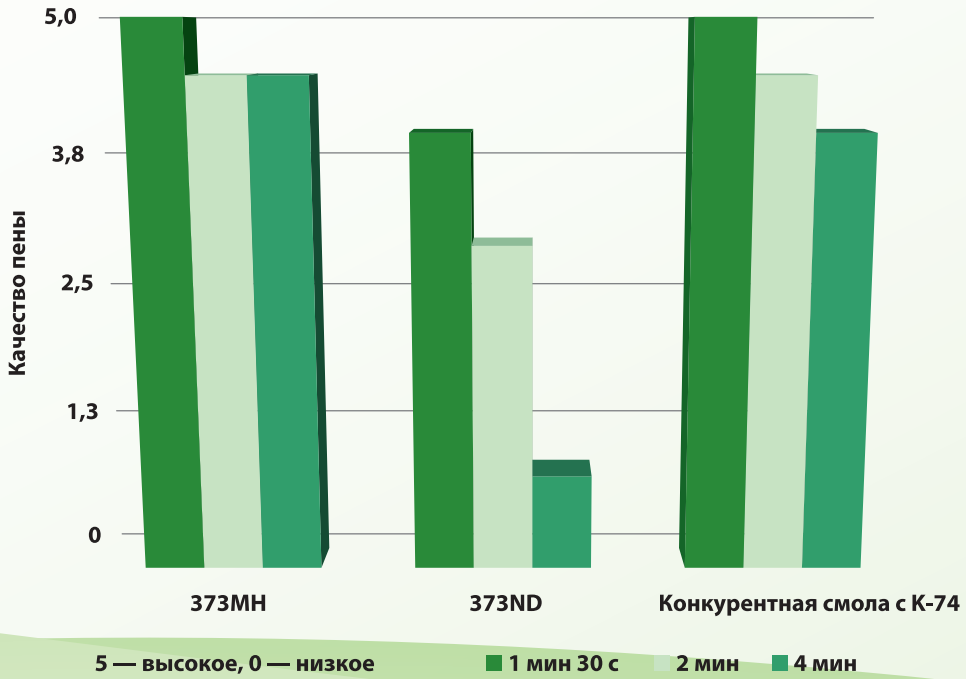
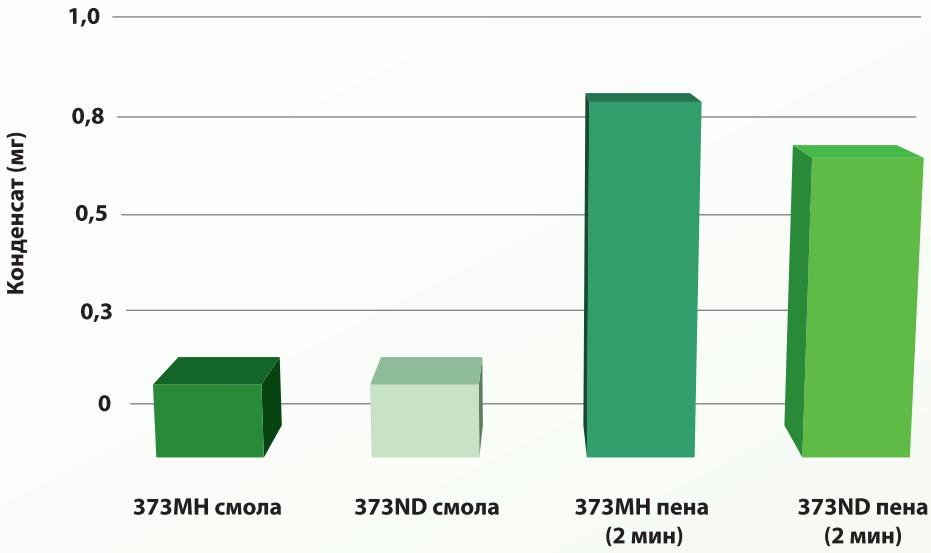


Рис. 38. ***Автомобильная искусственная кожа. Вспененный слой — «fogging» тест (гравиметрия) — 16 часов/100 °C***



Гравиметрические значения (low fog) S 373MH и S 373ND очень низкие *(см. рисунок 38)*. Пены на основе этих двух смол удовлетворяют спецификациям, требуемым в автомобильной промышленности (< 1 мг). Необходимо отметить, что «fogging» характеристики конечных продуктов усиливаются при медленном отвердевании.

Автомобильная искусственная кожа/приборная панель (с разрешения Benecke-Kalicko AG)

3.4.1.2.2.2. Компактный слой

Экспериментальная рецептура:

На рисунке 39 приведена рецептура компактного слоя, в которой используется смесь различных пластификаторов. Ca/Zn/K стабилизатор был выбран потому, что в настоящее время он используется в Европе чаще всего. Для увеличения термической стабильности продукта рекомендуется использовать эпоксидированное соевое масло (3–5 м. ч.). Кроме этого (также с целью улучшения термостабильности) возможно использование в небольших количествах (0,2–0,4 м. ч.) «low fog» оловянных стабилизаторов. Стабилизаторы на основе олова были широко распространены в Европе несколько лет назад. Однако, хотя данный тип стабилизаторов и обеспечивает исключительную термостабильность, он придает конечным продуктам неприятный чесночный запах.

Рис. 39. ***Автомобильная искусственная кожа — компактный слой***

Смола ПВХ	**100**
Palatinol® 911 (пластификатор)	**60**
Ca/Zn/Al стабилизатор	**4**

Условия проведения эксперимента:

Для оценки такой характеристики пасты, как деаэрация, используется тест на подъем пасты в вакууме. Этот эксперимент проводится следующим образом: в градуированном цилиндре, содержащем 10 мл пасты, создается вакуум. В результате чего паста в цилиндре начинает подниматься, по достижении определенной высоты (через какое-то время) происходит резкое падение уровня пасты, что соответствует выпуску захваченного воздуха. Высота поднятия пасты регистрируется, результаты выражаются как максимальное увеличение объема в процентах.

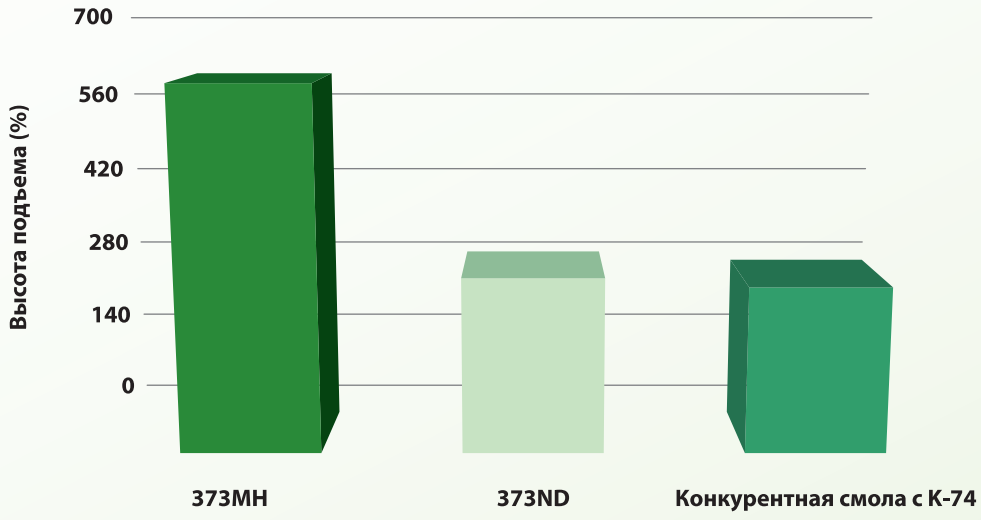
Условия отверждения: слой толщиной 0,5 мм — выдерживание при 200 °C в течение 1,5 и 2 минут.

Характеристики выпотевания компактных слоев (отвержденных в течение 2 минут) были измерены в соответствии с ИСО 6452.

Результаты:

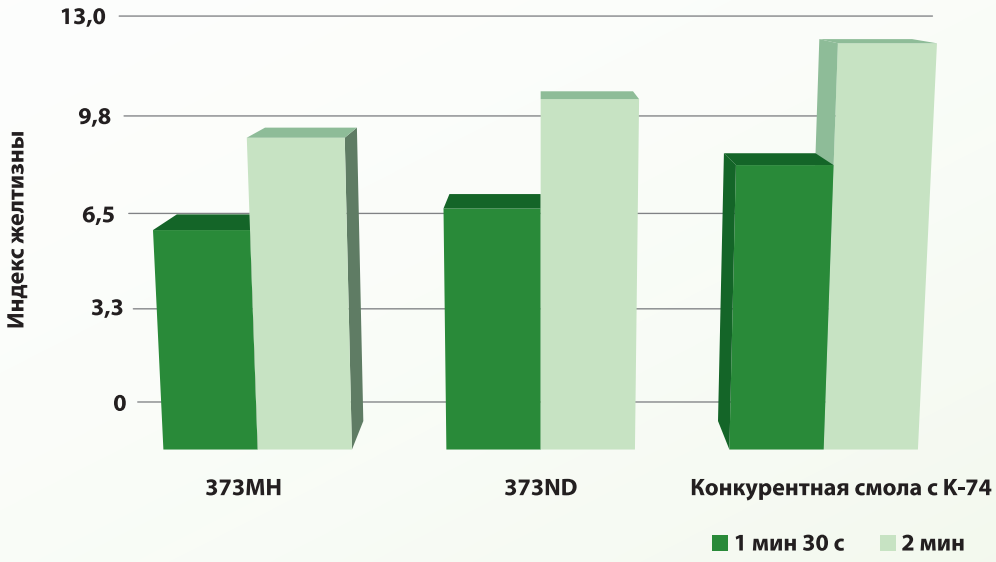
На основе S 373MH была разработана новая марка смолы S 373ND, имеющая более хорошие показатели по деаэрации, чем S 373MH. Данная марка S 373ND имеет характеристики, сравнимые с конкурентной эталонной (K = 74) смолой.

Рис. 40. ***Автомобильная искусственная кожа. Компактный слой (60 м. ч.) — Деаэрация — Тест в вакууме***



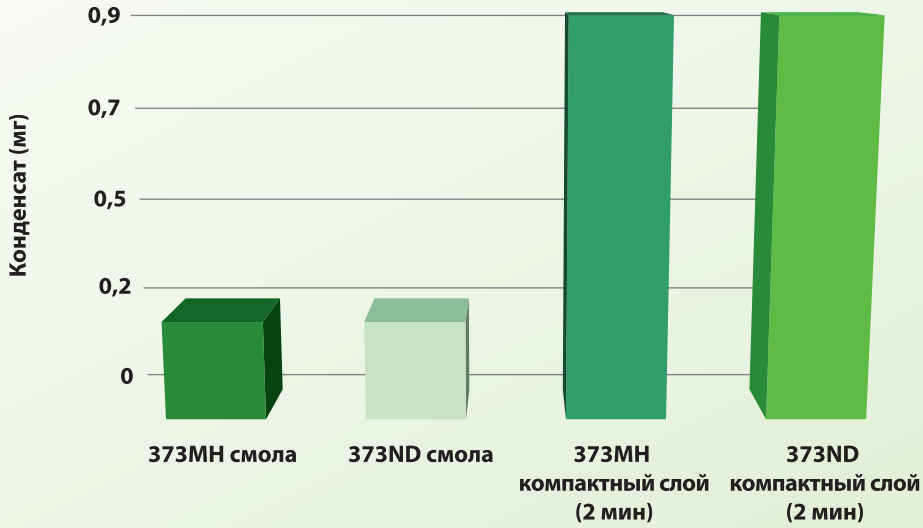
Пасты на основе S 373MH и S 373ND имеют практически одинаковый первоначальный цвет *(см. рисунок 41)*. Эти смолы «SOLVIN» демонстрируют лучшие результаты по сравнению с самой хорошей конкурентной смолой.

Рис. 41. ***Автомобильная искусственная кожа. Компактный слой (60 м. ч.) — первоначальный цвет***



Результаты «fogging» теста, выполненного для компактного слоя, ниже допустимого предела *(см. рисунок 42)*.

Рис. 42. ***Автомобильная искусственная кожа. Компактный слой (60 м. ч.) — «fogging» тест (гравиметрия) — 16 часов/100 °C***



3.4.1.2.3. Смолы «Solvin» для высокопластифицированных (> 70 м. ч.) безосновных искусственных кож

Рекомендуется использовать смолу S 375MD, смешанную с S 373ND, при содержании пластификатора больше, чем 70 м. ч.

3.4.1.2.3.1. Вспененный слой

Экспериментальная рецептура:

Рекомендованная рецептура для вспененного слоя представлена на рисунке 43.

Рис. 43. ***Автомобильная искусственная кожа — вспененный слой***

Смола ПВХ	**100**
Линейные 9–11 фталаты	**70**
Вспенивающий агент и твердый кикер	**3**

Условия проведения эксперимента:

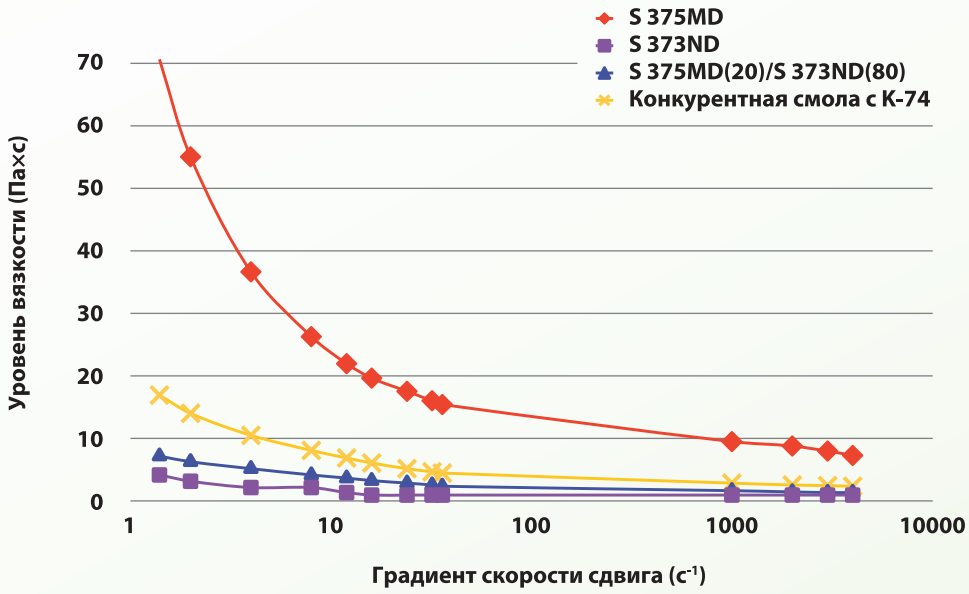
Смолы S 375MD и S 373ND использовались как по отдельности, так и смешивались друг с другом (в соотношении 20/80).

Условия отверждения: слой толщиной 0,5 мм — выдерживание при 200 °C в течение 1,5, 2 и 4 минут.

Результаты:

На рисунке 44 представлены кривые вязкости пластизолей на основе чистых смол S 375MD и S 373ND, смеси этих смол в соотношении 20/80, и конкурентной смолы со значением K = 74.

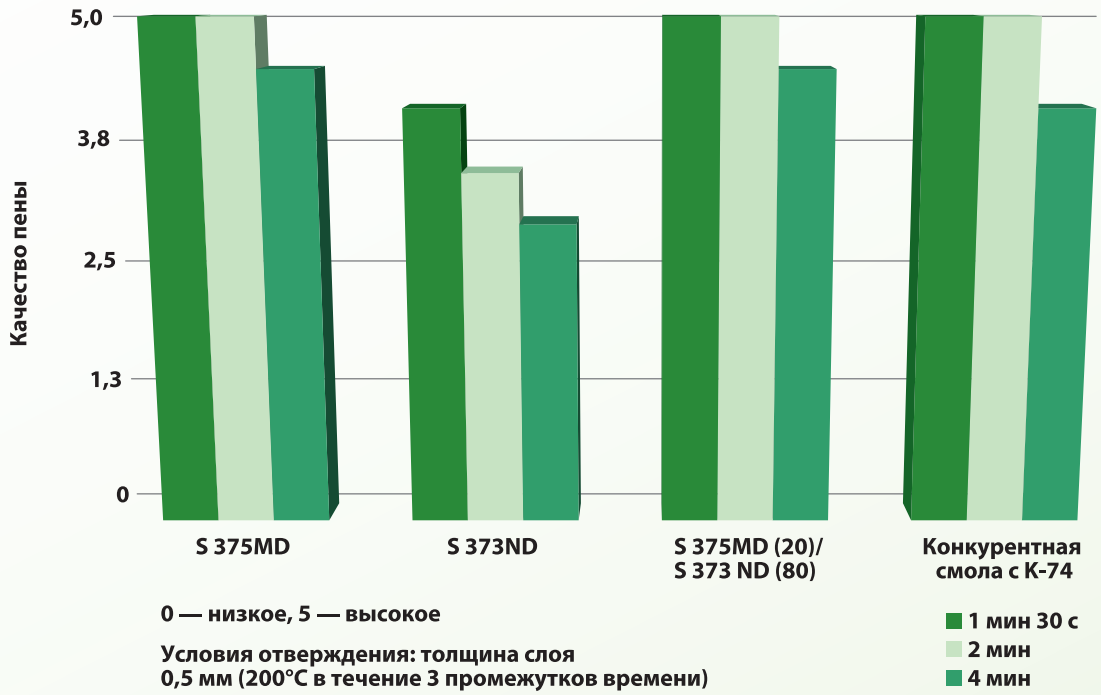
Рис. 44. ***Автомобильная искусственная кожа. Вспененный слой (70 м. ч.)***



Плотность пены в среднем составляет 0,3 для всех смол, независимо от условий отверждения.

Диаграмма, демонстрирующая качество пены, определенное для всех типов смол в разных условиях, приведена на рисунке 45.

Рис. 45. ***Автомобильная искусственная кожа. Вспененный слой. Качество пены (плотность пены: 0,3)***



Смола марки S 375MD имеет два преимущества:

- **увеличение вязкости при высоком содержании пластификатора**
- **улучшение качества пены.**

3.4.1.2.3.2. Компактный слой

Экспериментальная рецептура:

На рисунке 46 приведена экспериментальная рецептура компактного слоя.

Рис. 46. ***Автомобильная искусственная кожа — компактный слой***

Смола ПВХ	**100**
Palatinol® 911 (пластификатор)	**70**
Стабилизатор	**3**

Условия проведения эксперимента:

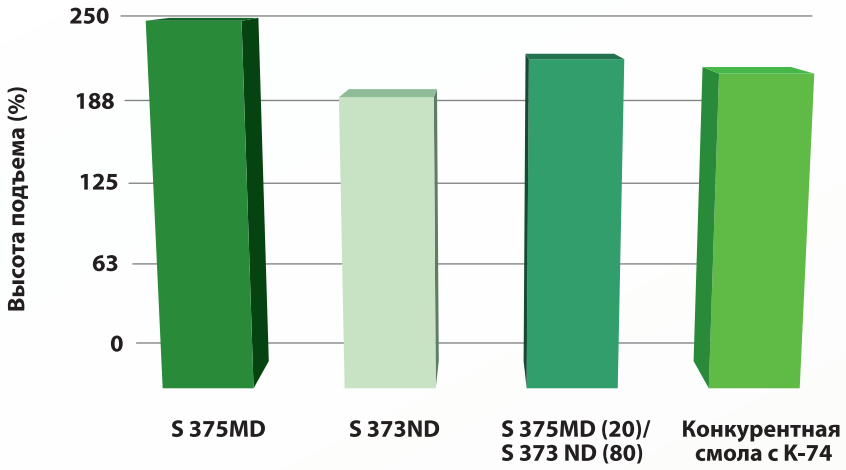
Смолы S 375MD и S 373ND использовались как по отдельности, так и смешивались друг с другом (в соотношении 20/80).

Условия отверждения: слой толщиной 0,5 мм — выдерживание при 200 °C в течение 1,5 и 2 минут.

Результаты:

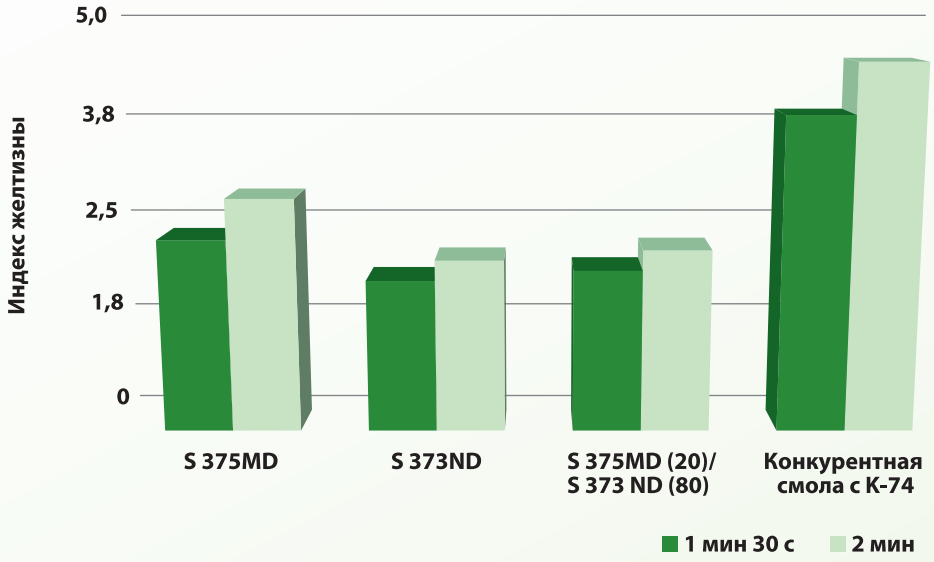
Смола S 373MD имеет сравнимый с маркой S 373ND показатель по деаэрации *(см. рисунок 47)*.

Рис. 47. ***Автомобильная искусственная кожа. Компактный слой (70 м. ч.) — Деаэрация — Тест в вакууме***



Смолы «SOLVIN» S 373MD и 373ND демонстрируют лучшие показатели первоначального цвета, по сравнению с конкурентной смолой K = 74 *(см. рисунок 48)*.

Рис. 48. ***Автомобильная искусственная кожа. Компактный слой (70 м. ч.) — индекс желтизны***



3.4.1.3. Преимущества смол марки SOLVIN, используемых в производстве безосновной искусственной кожи

В таблице на рисунке 49 представлены некоторые наиболее важные преимущества часто используемых «low fog» смол марки SOLVIN.

Рис. 49. ***Автомобильная искусственная кожа. Преимущества смол***

Свойства смол	373MH	373ND	375MD	373ND/375MD (смесь)
«Low fogging»	+ +	+ +	+ +	+ +
Количество пластификатора < 70 м. ч.	+ +	+ +	+	+ +
Количество пластификатора > 70 м. ч.	+	+	+ +	+ +
Способность к пенообразованию	+ +	+	+ +	+ +
Деаэрация	+	+ +	+ +	+ +
Первоначальный цвет и термическая стабильность	+ +	+ +	+ +	+ +

S 375MD также может использоваться в смеси с S 373MH

3.4.2. Искусственная кожа общего назначения

Искусственная кожа имеет широкий круг применений в областях, отличных от автомобильного сектора. Общее для большинства этих продуктов — поверхность, имеющая вид кожи. Структура кожи может быть получена либо просто за счет нанесения на поверхность переноса (силиконовая бумага), либо используя рельефное тиснение (штампование). Самый простой пример изделия из искусственной кожи — однослойная пленка ПВХ. Чаще всего, искусственная кожа имеет верхний слой, вспененный слой и текстильное основание.

Все смолы «SOLVAY» могут быть использованы в производстве искусственной кожи.

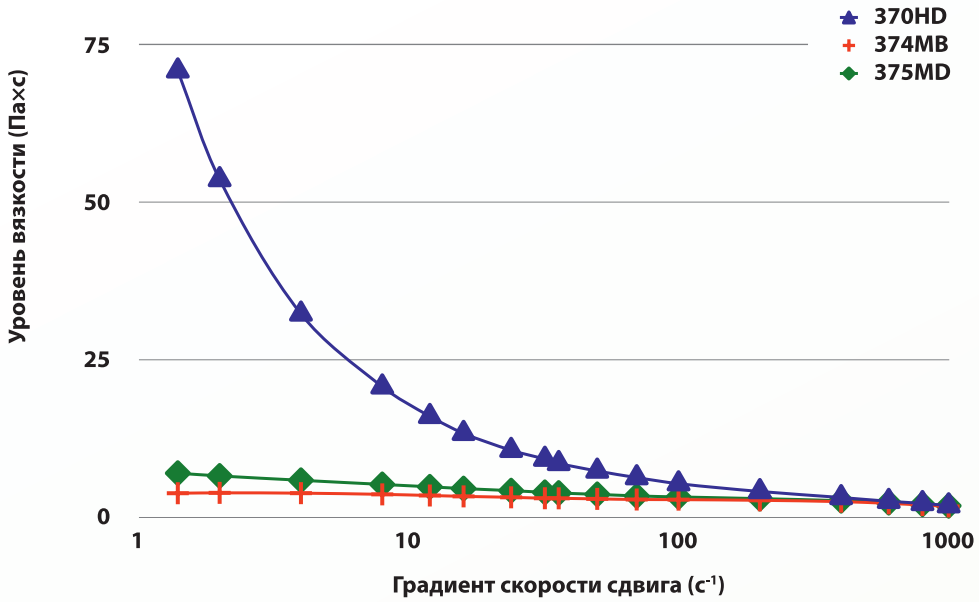
На рисунке 50 приведена экспериментальная рецептура для мягкой пены. Желирование и вспенивание осуществляется при температуре 200 °C. Пластизоль наносится с помощью специального ножа слоем толщиной 1 мм. Для более толстых слоев высокая вязкость пластизоля при низкой скорости сдвига является наиболее подходящей. Для тонких слоев предпочтительнее низкая вязкость.

Рис. 50. ***Искусственная кожа. Мягкая пена***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**90**
Минеральный наполнитель (карбонат кальция, 10 мкм)	**20**
Вспенивающий агент (азодикарбонамид)	**2**
Кикер	**2**

На рисунке 51 показаны кривые вязкости пластизолей, приготовленных по экспериментальной рецептуре с использованием некоторых марок смол ПВХ средней и высокой вязкости.

Рис. 51. ***Искусственная кожа. Кривые вязкости мягкой пены***



Вязкость пластизоля, полученного из смолы SOLVIN 370HD по экспериментальной рецептуре, при низких скоростях сдвига слишком большая для высокоскоростной производственной линии. Снизить вязкость, можно либо добавляя пластификатор, либо заменяя некоторое количество SOLVIN 370HD смолой с более низкой вязкостью.

Данная экспериментальная рецептура может быть использована также и для смол низкой вязкости. Чтобы добиться необходимого уровня вязкости для толстых слоев пластизоля, низковязкостные смолы могут быть смешаны с SOLVIN 370HD.

Рис. 52. ***Искусственная кожа. Мягкая пена — удельный вес***

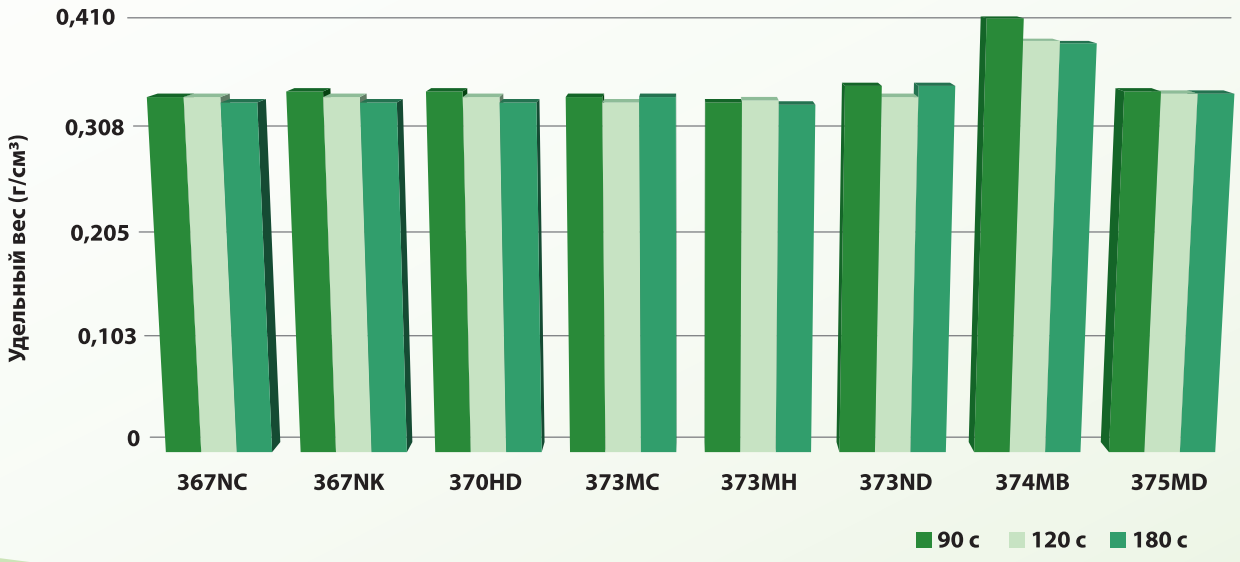
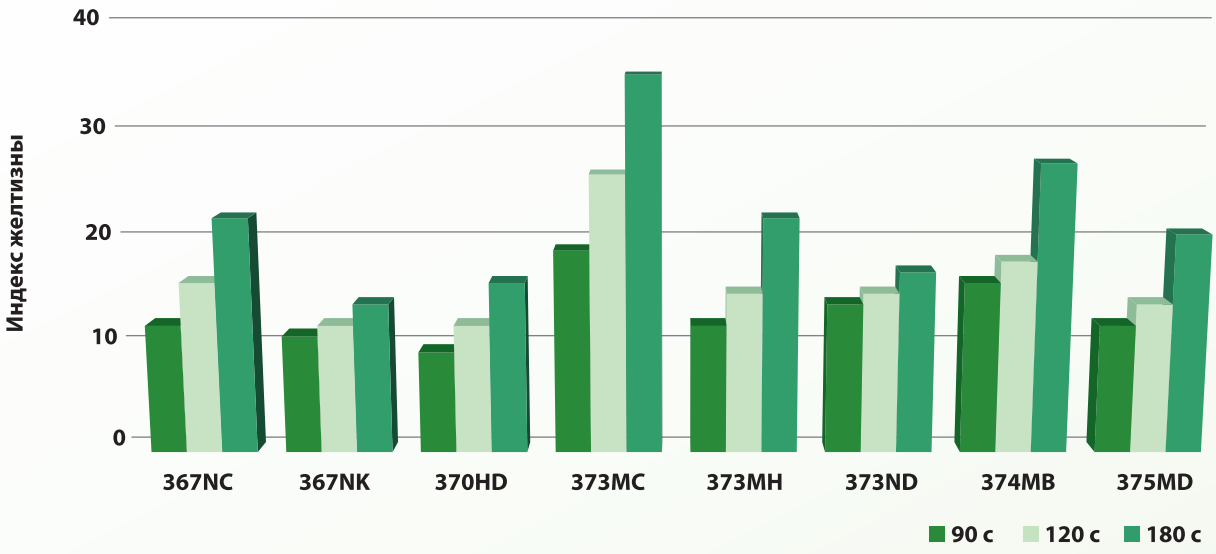
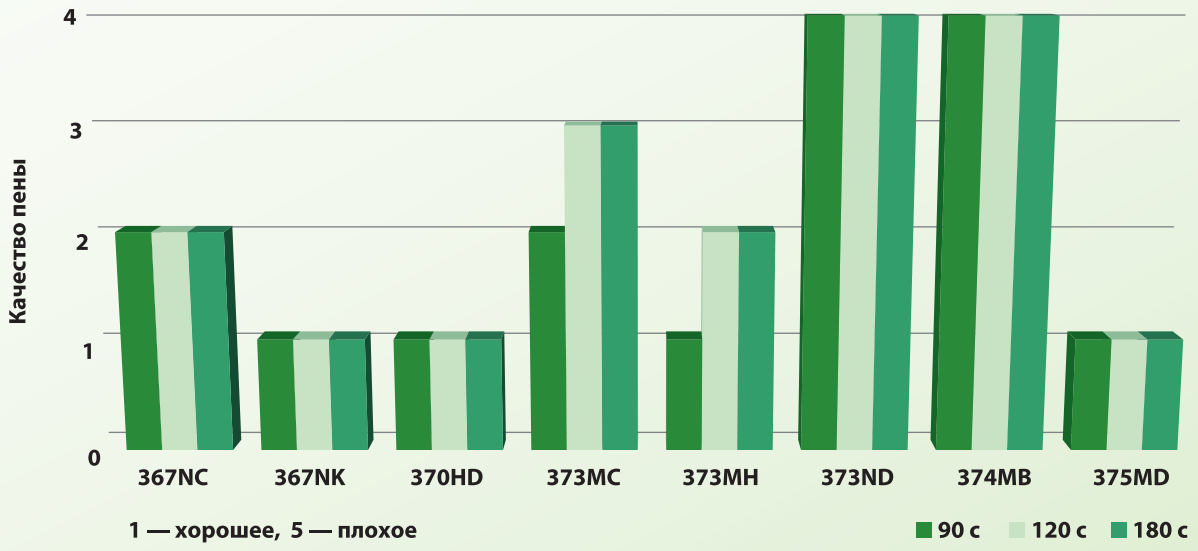


Рис. 53. ***Искусственная кожа. Желтизна мягкой пены***



Вспенивание осуществлялось при температуре 200 °C. Пластизоль был нанесен с помощью специального ножа слоем толщиной 1 мм. Время желефикации варьировалось от 90 до 180 секунд, плотность образующейся пены составляла около 0,35 г/см^3. При выборе смолы марки SOLVIN 374MB такого интенсивного вспенивания не наблюдалось, в результате образовывалась пена, имеющая несколько большую плотность, чем при использовании других смол.

Рис. 54. ***Искусственная кожа. Качество мягкой пены (качество вспенивания)***



Индекс желтизны пен показан на рисунке 53. Пены, отвержденные в течении 90 секунд, имеют самые низкие индексы желтизны. Пенообразователь способен практически полностью разложиться в течение такого короткого промежутка времени. Более длительное выдерживание пены, наоборот, приводит к увеличению желтизны, т. к. ПВХ в таких условиях начинает деградировать.

Самые лучшие показатели наблюдаются для пластизолей на основе смол S 370HD и S 367NK. Индекс желтизны пены, полученной из смолы S 373MC, самый высокий.

В условиях процесса пенообразования пены, полученные по одной и той же экспериментальной рецептуре из разных смол, имеют различное качество. Для оценки качества пены используется шкала от 0 — идеальная пена с маленькими равномерными пузырями до 5 — пена с крупными пузырями неправильной формы. Эти результаты представлены на рисунке 54. Очень равномерные маленькие пузыри характерны для пен, полученных на основе псевдопластичных смол S 367NK, S 370HD, S 375MD.

Эластичность пен, как правило, не связана с хорошим качеством пены. Данная характеристика представлена на рисунке 55. Хорошая эластичность (время выдерживания пены — 120 и 180 секунд) наблюдается для смол S 367NC, S 367NK, S 373MC, S 373ND и S 374MB.

Рис. 55. ***Искусственная кожа. Эластичность мягкой пены***

Время	367 NC	367 NK	370 HD	373 MC	373 MH	373 ND	373 MB	373 MD
90 сек				+		+	+	
120 сек	+	+		+		+	+	
180 сек	+	+		+		+	+	

Рецептуры, используемые в производстве искусственной кожи, идущей на различные ремни и сумки, содержат меньшее количество пластификатора.

Наиболее часто используемые смолы «SOLVIN» для вспененных слоев искусственной кожи следующие:

- для низко пластифицированных изделий: S 367NC, S 367NF, S 367NK и S 372NF
- для умеренно пластифицированных изделий: S 367NC, S 367NK, S 373MH, S 373MC, S 374MB и S 375MD
- для высоко пластифицированных изделий: S 367NK, S 370HD и S 375MD

Для того, чтобы добиться лучшей вязкости можно также использовать смеси этих смол. Смола S 266SF также может быть использована для этих целей.

Однако переработчики должны учитывать тот факт, что смолы-наполнители могут влиять на механические свойства конечных продуктов, особенно на усталостную прочность.

Верхний слой искусственной кожи общего назначения должен содержать приблизительно такое же количество пластификатора, как и вспененный слой. Выбор для верхнего слоя смол с более высокими значениями Kw, чем те, что используются для вспененного слоя, может способствовать улучшению механической прочности готовых изделий.

3.5. Ткани с покрытием

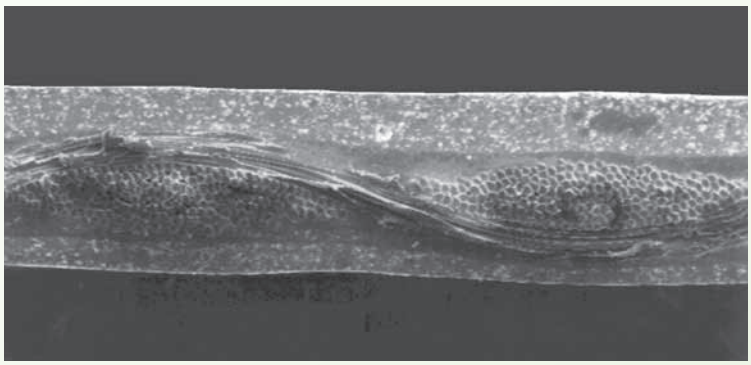
Ткани с покрытием — это группа изделий, где, как ткань, так и покрытие играют важную роль при их использовании. Большинство этих продуктов имеют только один тканевый слой. Тонкие (мелкоячеистые) ткани, как правило, имеют сплошное поливинилхлоридное покрытие с обеих сторон полотна, тогда как крупноячеистые ткани могут быть лишь частично покрыты ПВХ, в этом случае изделие имеет маленькие дырки и ПВХ покрытие защищает только сами текстильные волокна. Транспортные ленты могут иметь более одного тканевого слоя с ПВХ покрытием внешних (или верхнего) слоев и между слоями. Однослойные ткани с покрытием широко используются в строительстве крыш или защитных экранов (на стадионах, в аэропортах или выставочных залах). Они также могут использоваться для создания навесов, тентов, шатров, палаток, брезента и т. д.

Самое распространенное строение таких тканей: полиэстерное текстильное полотно, покрытое с обеих сторон адгезионным слоем, и далее наружный слой. Внешняя поливинилхлоридная поверхность может быть лакирована. Плотность нанесенных ПВХ покрытий варьируется в интервале 100–1500 г/м^2.

На рисунке 56 представлена фотография поперечного сечения брезента с ПВХ покрытием, выполненная с помощью электронного микроскопа.

Рис. 56. ***Ткани с покрытием. Брезент***

Наружный слой
Адгезионный слой
Ткань
Адгезионный слой
Наружный слой



Основная техническая проблема при получении данных тканей — добиться необходимой адгезии винильного слоя к текстильному субстрату. Хлопковые ткани имеют большую площадь поверхности, что обуславливает хорошую механическую адгезию с поливинилхлоридным слоем. Синтетические ткани, наоборот, имеют маленькую площадь поверхности, и в этом случае добиться хорошего склеивания слоев достаточно трудно. Поэтому для увеличения сцепления в пластизоли необходимо добавлять специальные адгезивы (изоцианаты или изоцианураты). Следует отметить, что эти соединения чрезвычайно охотно реагируют с влагой и такими функциональными группами, как OH или NH_2, и, в следствие этого, имеют ограниченный срок хранения. Побочные реакции этих адгезионных добавок в пластизолях, могут приводить к снижению адгезии и увеличению вязкости паст.

Износоустойчивость и УФ-стабильность также являются очень важными характеристиками для этих применений.

ПВХ смолы должны иметь низкую водочувствительность, а также высокую термостабильность и устойчивость к старению. Количество пластификатора, используемого при создании пластизоля, в стандартных рецептурах составляет от 60 до 85 м. ч. На рисунке 57 приведены две простые экспериментальные рецептуры для адгезионных слоев.

Рис. 57. ***Ткани с покрытием — Адгезионные слои***

Рецептура 1:

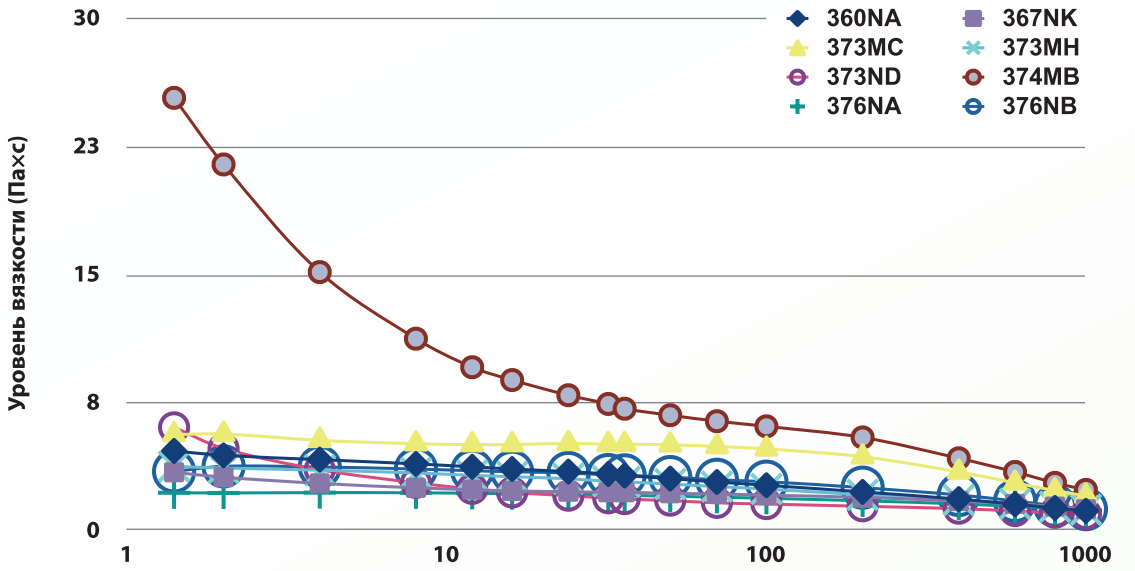
Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**70**
Адгезионная добавка (изоцианат)	**10**
Стабилизатор	**5**

Рецептура 2:

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**80**
Эпоксидированное соевое масло	**4**
Адгезионная добавка (изоцианат)	**6**
Стабилизатор	**2**

На рисунке 58 показаны зависимости вязкостей пластизолей, полученных по экспериментальной рецептуре 1 из различных смол, от скорости сдвига. Паста на основе смолы S 347MB характеризуется псевдопластичным поведением и имеет самую высокую вязкость по сравнению с остальными образцами. Смола SOLVIN 373MC придает пластизолю несколько большую вязкость, но без псевдопластичности. Пасты, приготовленные с использованием смолы S 373ND, также характеризуются псевдопластичным поведением. Другие смолы обеспечивают более низкие уровни вязкости.

Рис. 58. ***Ткани с покрытием. Вязкость адгезионного слоя***

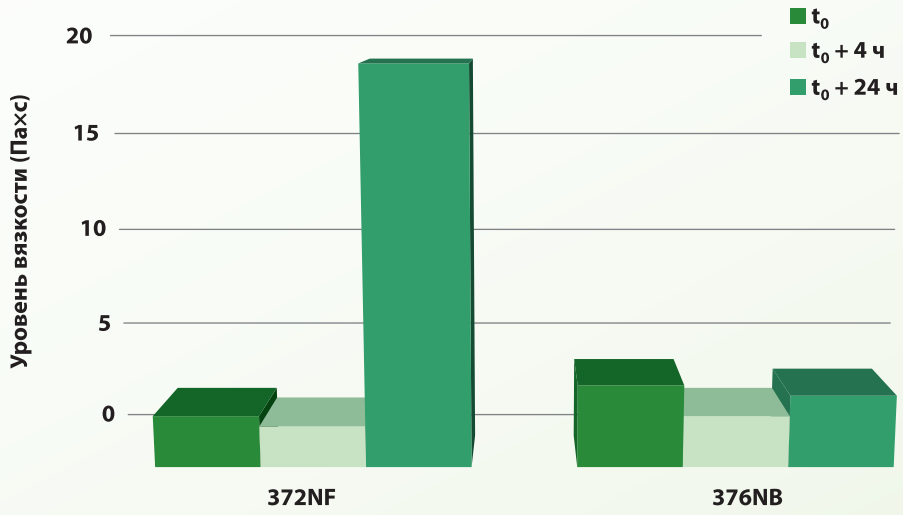


Рецептура 1 с адгезивом LXS* 51030 (Lanxess), температурные условия после приготовления пластизоля — 23°C

Градиент скорости сдвига ($с^{-1}$)

Побочные реакции адгезивов могут увеличивать вязкость. На рисунке 59 показана вязкость по Брукфильду адгезионного слоя, полученного по рецептуре 2, через 4 и 24 часа после приготовления пластизоля. Для пластизоля на основе смолы S 372NF характерно более существенное увеличение вязкости по сравнению с S 376NB.

Рис. 59. ***Ткани с покрытием. Увеличение вязкости по Брукфильду***



Рецептура 1 — адгезив 2001 (Lanxess), температурные условия после приготовления пластизоля — 23 °C (Брукфильд 20 об/мин)

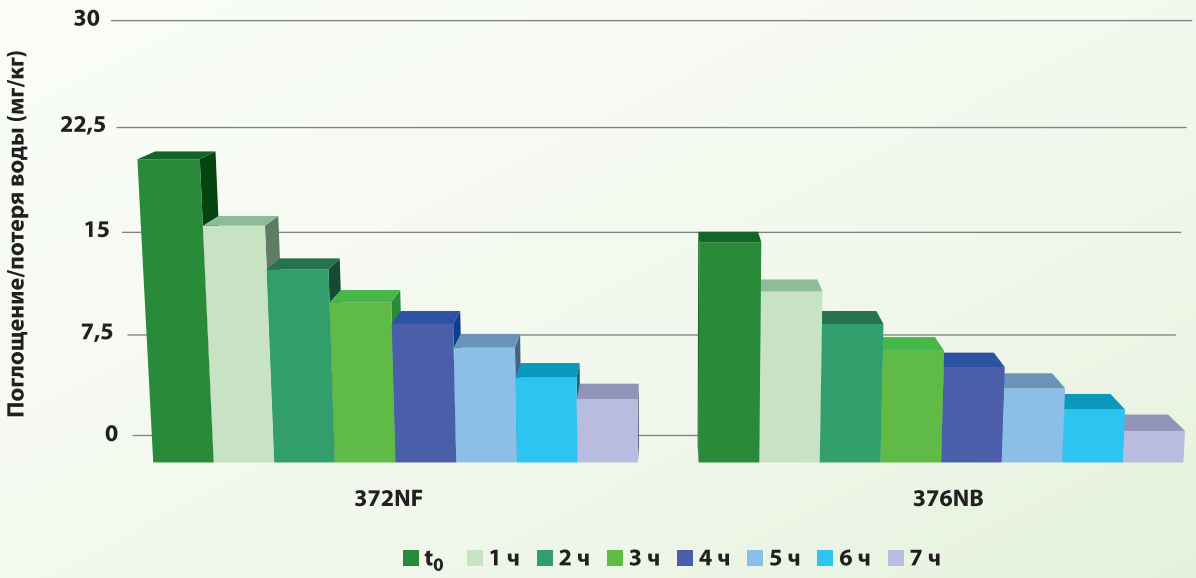
Для верхних слоев, полученных из смол S 372NF и S 376NB, было измерено поглощение влаги. На рисунке 60 представлена экспериментальная рецептура. Приготовленные пасты наносились слоем толщиной 1 мм на прокладочную бумагу и желефицировались в течение 6 минут при 180 °C. Затем полученные пленки были помещены в ванну с водой (T = 40 °C) на 24 часа. Увеличение веса измеряют после сушки образцов при комнатной температуре.

По мере высыхания ПВХ пленок, их вес, измеренный через равные промежутки времени, уменьшается. На рисунке 61 показаны результаты данного эксперимента. Смола S 376NB менее чувствительна к воде, чем S 372NF.

Рис. 60. ***Ткани с покрытием. Экспериментальная рецептура для верхнего слоя***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**80**
Эпоксидированное соевое масло	**4**
Стабилизатор (Ba/Zn)	**2**

Рис. 61. ***Ткани с покрытием. Верхний слой. Поглощение и потеря воды***



3.6. Ротомолдинг

Используются различные технологии для получения изделий путем заливания пластизоля в форму и желефикации его. При использовании данных технологий пластизоли должны обладать низкой вязкостью при низких скоростях сдвига, чтобы лучше заполнять форму. Подошвы обуви и сапоги получаются путем заливки пластизолей в матрицу в один или более приемов и дальнейшей желефикации для достижения свойств конечного продукта. Такой процесс называется «литье».

Некоторые технические детали производятся заливкой пластизоля в горячую форму и желефикацией определенного количества пластизоля, определяемого температурой матрицы. Избыток нежелефицированной пасты затем удаляется. Эта технология называется «формование полых изделий заливкой».

Для полых изделий используется ротомолдинг. Определенное количество пластизоля заливается в матрицу. Благодаря вращению формы по различным направлениям паста распределяется по внутренней поверхности матрицы. Пластизоль желефицируется при нагревании и образуется полое изделие, которое вынимается из формы после охлаждения.

Мячи, различные игрушки, и их составные части, такие как кукольные головы, гномы и другие статуи для садов и парков получаются именно ротомолдингом. Также ожидается развитие производства резиновых надувных бакенов и других изделий, предназначенных для использования на воде.

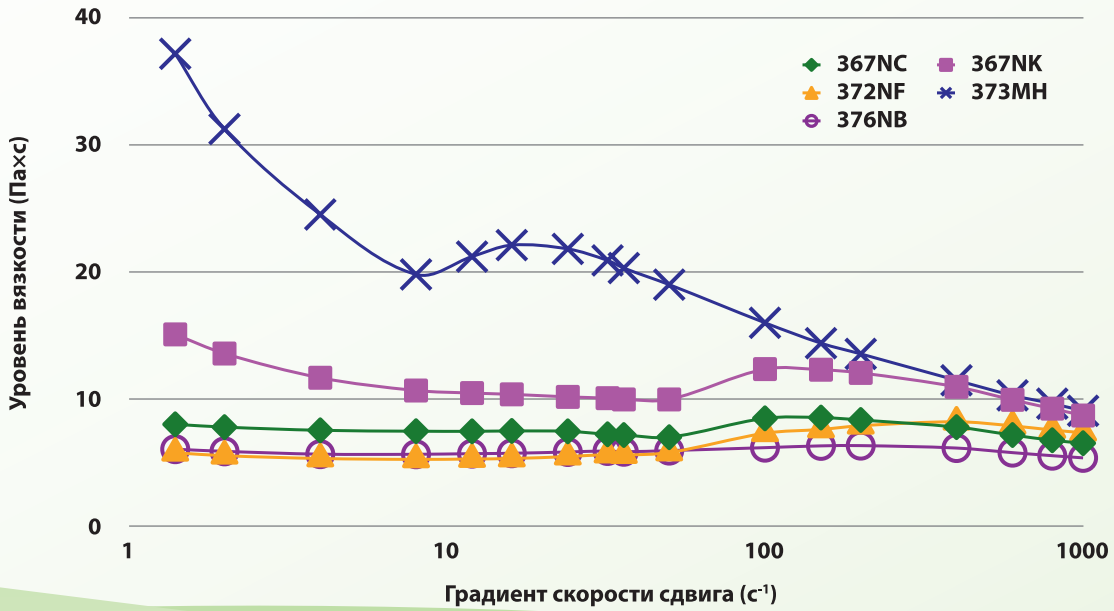
На рисунке 62 приведена простая рецептура для бакена. В конечные продукты могут быть добавлены также некоторые пигменты для получения желаемого цвета или УФ-стабилизаторы (в изделия, используемые для наружного применения).

Рис. 62. ***Ротомолдинг. Экспериментальная рецептура. Бакен***

Смола ПВХ	**100**
Пластификатор ДИНФ	**55**
Минеральный наполнитель (карбонат кальция)	**10**
Стабилизатор	**2**

ПВХ оболочка и заполненная воздухом внутренняя камера бакена должны иметь строго определенный вес, чтобы он мог держаться на поверхности воды.

Рис. 63. ***Ротомолдинг. Кривые вязкости***



Заливаемый в форму пластизоль должен иметь низкую вязкость. На рисунке 63 показаны кривые вязкости паст, полученных на основе различных смол по рецептуре, указанной на рисунке 62. Смола SOLVIN 373MH обеспечивает более высокую вязкость при низких скоростях сдвига. Данная смола более пригодна для получения пластизолей с более высоким содержанием пластификатора. Вязкость SOLVIN S 367NK в этой рецептуре является предельной для данного типа применения. Другие низковязкостные смолы SOLVAY приводят к пластизолям с более низким уровнем вязкости.

Желефикация ПВХ в процессе ротомолдинга обычно требует более длительного выдерживания образца при высоких температурах, чтобы получить из пластизоля ПВХ качественную пленку. Поэтому термическая стабильность смолы или пасты чрезвычайно важна. На рисунке 64 показана термическая стабильность паст, полученных по рецептуре, приведенной на рисунке 62, из различных смол, измеренная с использованием метода дегидрохлорирования. «Первоначальное время (ti)» характеризует момент начала деградации ПВХ, «время стабильности (tst)» относится к определенной стадии деградации образца (50 мкСм — электропроводность, определенная для тестового образца (установленная экспериментально)). Микросуспензионные смолы SOLVIN 367NF, SOLVIN 372NF и SOLVIN 382NG показывают очень хорошие результаты в этом исследовании.

Рис. 64. ***Ротомолдинг. Термостабильность пластизолей***

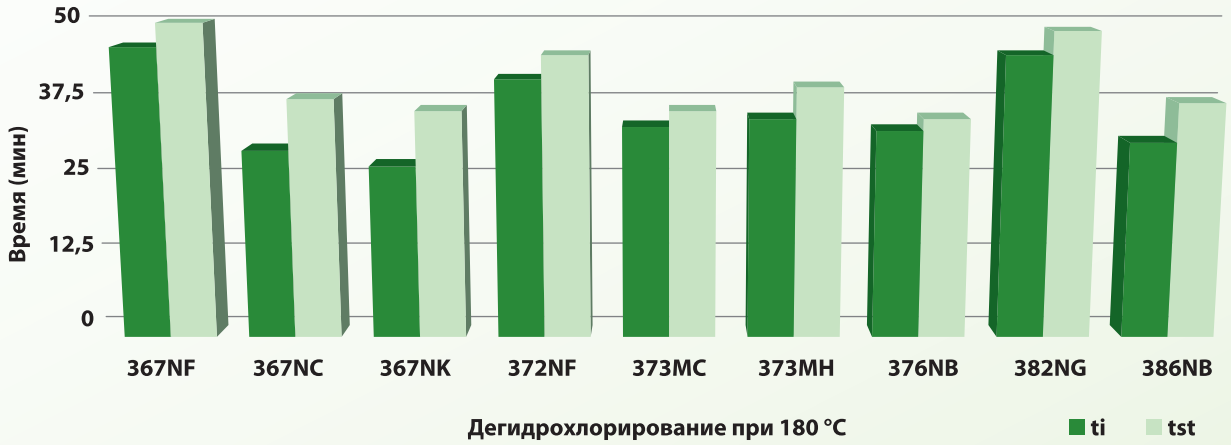
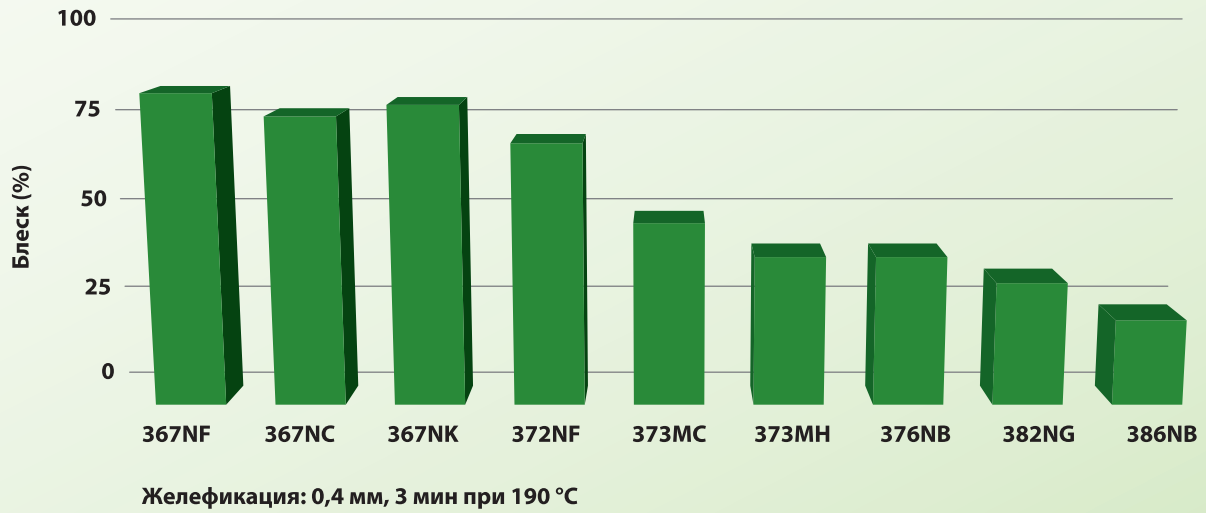


Рис. 65. ***Ротомолдинг. Блеск после желефикации***

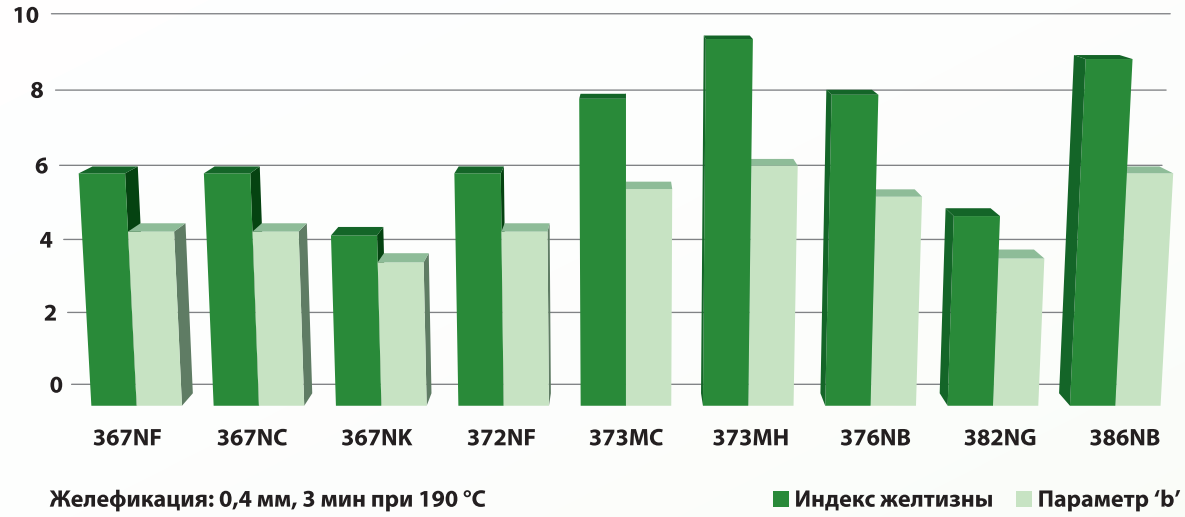


На рисунке 65 представлены результаты измерений блеска. Пластизоли, приготовленные по рецептуре указанной на рисунке 62 из различных смол, были желефицированы в печи «Mathis» в виде пленок. Зависимость блеска от Kw используемых смол ясно просматривается.

Смолы с Kw = 67 придают ПВХ пленкам достаточно высокий блеск. Чем выше значение Kw, тем ниже блеск конечного продукта. Пленки, полученные из пластизолей на основе SOLVIN 386NB (смола с самым высоким значением Kw) являются самыми матовыми.

Бакены могут быть различных цветов. Некоторые из них — белые или имеют белые полосы. Для этих белых изделий цвет — очень важное свойство. На рисунке 66 приведены две цветовые характеристики (индекс желтизны и параметр b (цветового пространства Lab)). Пленки, приготовленные из пластизолей на основе смол SOLVIN 386NB и SOLVIN 373MH, являются более желтыми. Из SOLVIN 367NK и SOLVIN 382NG смол получаются самые белые пленки.

Рис. 66. ***Ротомолдинг. Цвет после желефикации***



Для ротомолдинга рекомендуется использовать следующие низковязкие смолы SOLVIN для пластизолей с низким содержанием пластификатора:

- S 360NA — микросуспензионная смола (K = 60), легко извлекать готовое изделие из формы
- S 367NC — эмульсионная смола (K = 67), хорошие характеристики в целом
- S 367NF — микросуспензионная смола (K = 67), хорошие характеристики в целом
- S 367NK — микросуспензионная смола (K = 67), хороший белый цвет
- S 372NF — микросуспензионная смола (K = 72), хорошие характеристики в целом
- S 376NB — эмульсионная смола (K = 76), пластизоли с низкой вязкостью
- S 382NG — микросуспензионная смола (K = 82), превосходные характеристики в целом
- S 386NB — эмульсионная смола (K = 86), низкий блеск, матовые изделия

3.7. Герметики

Определенные сорта клея, а также разнообразные лаки и краски могут быть получены из пластизолей. Большое количество ПВХ паст используется в автомобильной промышленности для изготовления герметиков и защитных покрытий. Эти автомобильные герметики и составы для покрытий днищ кузова имеют практически одинаковые рецептуры и спецификации. Более детально они рассмотрены в разделе «мастики для автомобильной промышленности». В следующем разделе описываются особенности применения ПВХ паст в полиуретановых герметиках.

3.7.1. Мастики для автомобильной промышленности

Одно из основных направлений в этой области применения — покрытия днищ кузова автомобилей. Слой мастики толщиной 0,5–1 мм наносится на днище и ниши колес автомобиля, чтобы защитить металлические поверхности от повреждений гравием и другими абразивными частицами.

Пластизоль наносится на металлическую поверхность с помощью пистолета-распылителя. Необходимо, чтобы пасты имели очень низкую вязкость при высоких скоростях сдвига и высокую при низких, чтобы избежать скапывания (необходимо, чтобы эффект «стекания» полностью отсутствовал).

Адгезия к обрабатываемому металлическому листу должна быть хорошей. Пластизоли обычно подвергаются желированию при низкой температуре (≈ 140 °C). Старение паст должно быть медленным, а их вязкость оставаться стабильной в течение нескольких недель.

Рекомендуемые марки ПВХ смол (SOLVIN):

- S 367NK — псевдопластичная микросуспензионная смола (K = 67)
- S 370HD — очень псевдопластичная эмульсионная смола (K = 70)
- S 374MB — пседвопластичная эмульсионная смола (K = 74)
- S 266SF — гомополимерная смола-наполнитель (K = 66)
- S 561SF — сополимерная смола-наполнитель (K = 61)

Простейшая экспериментальная рецептура приведена на рисунке 67. Исследования были проведены для трех паст, приготовленных из смол S 367NK, S 370HD и S 374MB, смешанных с двумя смолами-наполнителями S 266SF и S 561SF в соотношении 80:20 (эмульсионная смола: смола-наполнитель).

Плотность пластизоля и желефицированного ПВХ сильно зависит от количества минерального наполнителя. Карбонат кальция, наиболее часто используемый минеральный наполнитель, имеет плотность 2,73 г/см^3. В том случае, когда, согласно спецификации, плотность пластизоля должна быть высокая, содержание минерального наполнителя может быть намного больше 100 м. ч., как указано в рецептуре на рисунке 67. При изготовлении паст с низкой плотностью используется меньшее количество наполнителя.

Для достижения правильной реологии пластизолей следует использовать мелкозернистый карбонат кальция. Полые (пустотелые) наполнители (стекло или полимеры) могут быть использованы для приготовления паст, имеющих очень низкую вязкость. Для стандартных применений в целях улучшения реологии могут быть использованы различные растворители.

Для долговечной адгезии к обрабатываемому металлу (электрофорез) рекомендуется использовать усилители (промотеры) адгезии. Для этих целей хорошо подходят полиаминоамиды.

Добавление осушителя, такого как оксид кальция, также рекомендуется для сохранения адгезионной устойчивости за счет удаления следов влаги.

Рис. 67. ***Автомобильные мастики. Экспериментальная рецептура***

Смола ПВХ для паст	**80**
Смола-наполнитель ПВХ	**20**
Пластификатор ДИНФ	**150**
Минеральный наполнитель (карбонат кальция, 5 мкм)	**100**

Кривые вязкости представлены на рисунке 68. В основном, пластизоли, содержащие наполнитель S 266SF, имеют несколько меньшую вязкость, чем пасты с наполнителем S 561SF. Смола S 370HD обеспечивает пастам самую высокую вязкость и самое лучшее псевдопластичное или тиксотропное поведение. При малых скоростях сдвига смола S 374MB обеспечивает более низкую вязкость, чем S 367NK, а при высоких скоростях сдвига — наоборот, паста, приготовленная из S 374MB, характеризуется более высокой вязкостью, чем S 367NK.

Рис. 68. ***Покрытие днища кузова. Кривые вязкости***

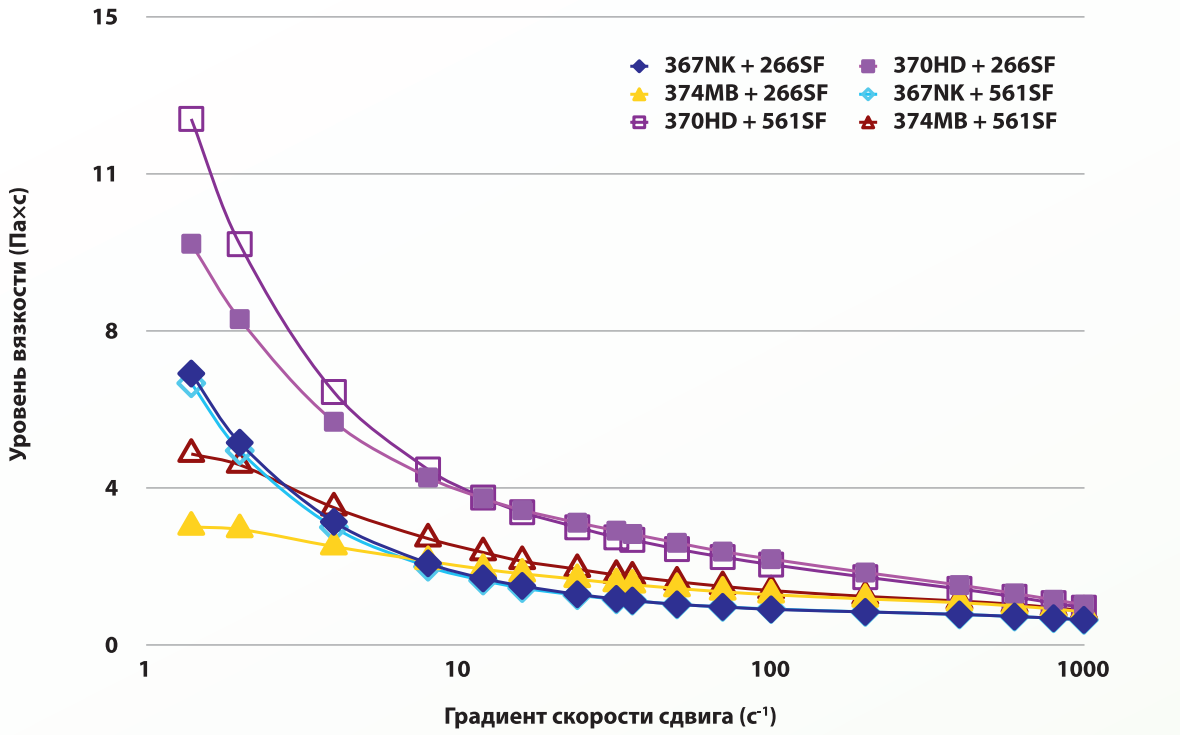
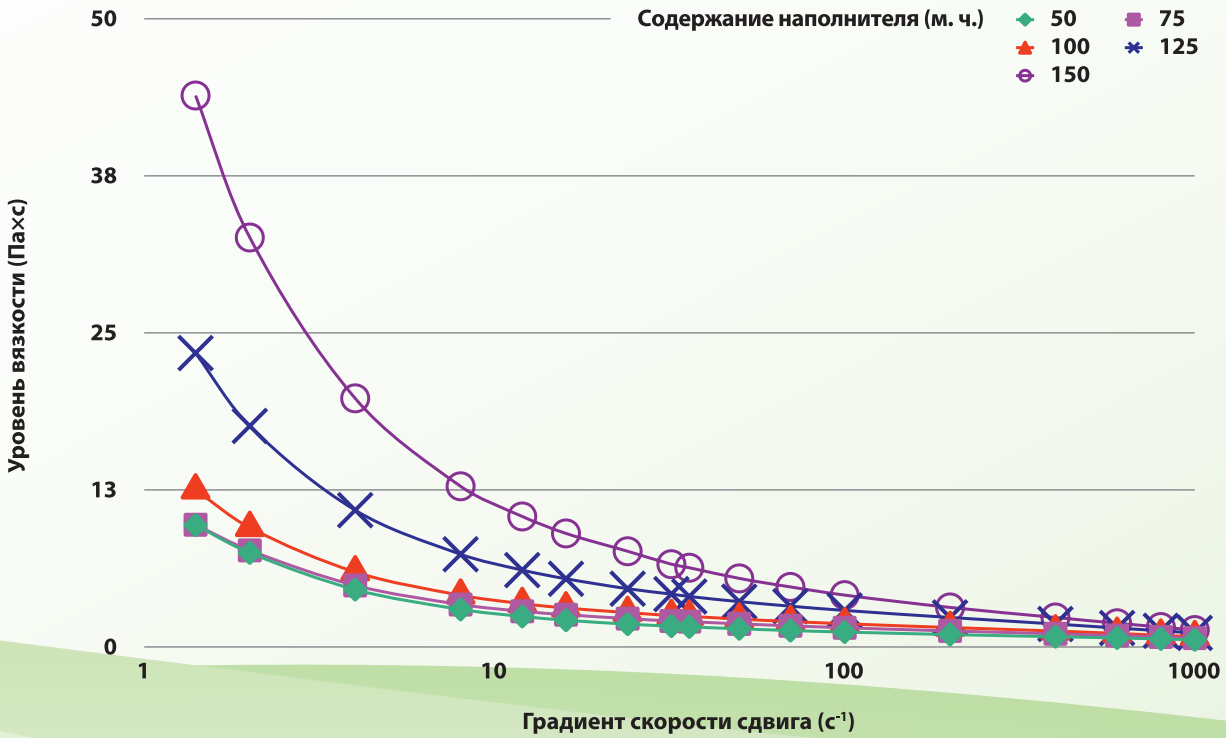


Рис. 69. ***Покрытие днища кузова. Влияние наполнителя на вязкость***



Автомобильные герметики (с разрешения EFTEC NV и NEDCAR BV)

Автомобильные герметики (с разрешения PPG Iberica SA)

Рисунок 69 демонстрирует влияние различных концентраций минерального наполнителя на вязкость пластизоля. В экспериментальной рецептуре использовались: 80 частей S 370HD, 20 частей S 266SF и 150 м. ч. пластификатора ДИНФ, количества минерального наполнителя варьировались. Пластизоли с высокими содержаниями минерального наполнителя имели самую высокую вязкость.

Для определения термической стабильности пластизоли, приготовленные согласно рецептуре, указанной на рисунке 68, помещались в печь, нагретую до температуры 200 °С. Форма с желефицированным пластизолем плавно передвигалась сквозь печь в течении 30 минут. Для всех образцов цвет практически не изменялся. Все смолы показали хорошую термостабильность.

3.7.2. Полиуретановые строительные герметики

Полиуретановые герметики — широко используются в строительной промышленности. Они поставляются в одно — или двухкомпонентной форме и применяются либо для заливки (автоматическое выравнивание), либо для инжекции (с использованием пистолетов).

Двухкомпонентные полиуретаны в основном представляют собой жидкие системы, где диизоцианаты реагируют с эквивалентным количеством полиолов.

В однокомпонентных системах используется преполимер диизоцианата, в этом случае молекулы воды из атмосферного воздуха реагируют со свободными изоцианатными группами. Это приводит к увеличению полимерной цепи, в результате чего происходит отверждение герметика.

Стандартная рецептура для однокомпонентного, отверждаемого в воде, полиуретаного герметика:

- **преполимер с NCO группами**
- **пластификатор**
- **растворитель**
- **катализатор**
- **пигменты**
- **ПВХ**

В производстве большинства современных строительных герметиков ПВХ пластизоли используют, как правило, на первой стадии процесса, другие компоненты добавляются на более поздних этапах. Герметики упаковываются под вакуумом или в атмосфере азота во избежание контакта с влагой.

Пластизоли с правильным реологическим поведением могут быть получены путем диспергирования ПВХ порошка в пластификаторе и нагревания полученного пластизоля до температуры чуть ниже температуры стеклования ПВХ. Этот процесс должен быть остановлен в надлежащий момент времени, чтобы предотвратить полную желефикацию в пластификаторе и получение гомогенной ПВХ пасты.

При контролировании степени желефикации могут возникать некоторые трудности. В данном случае, ключ к успеху — выбор правильной эмульсионной марки ПВХ, и катализатора ПУ реакции, который должен быть совместим с химией ПВХ смолы.

Наиболее широко используемая в данной области применения ПВХ смола — SOLVIN 373MC.

В производстве SOLVIN 373MC участвует особый эмульгатор, обеспечивающий данной смоле низкое влагопоглощение и хорошую совместимость с различными каталитическими системами , используемыми в реакциях уретанов.

4. ВЫВОДЫ

Данное методическое пособие включает в себя краткий обзор главных областей применения ПВХ смол, производства SOLVAY, и показывает, что мир ПВХ — это не только бесчисленное множество готовой продукции, а также огромное количество различных технологий и условий переработки.

Компания SOLVAY настоятельно рекомендует переработчикам обращаться к сотрудникам службы технической поддержки для получения компетентных советов по выбору смол ПВХ, являющихся самыми лучшими для каждого конкретного, а в некоторых случаях, специфического применения.

Уже с начала использования ПВХ в приготовлении пластизолей стало понятно, что качества и свойства пластизолей и конечных продуктов могут быть адаптированы с целью удовлетворения требований переработчиков и потребителей.

Создание открытых взаимодействий между производителями паст и производителями сырья и различных добавок должно способствовать дальнейшему развитию этой ситуации. Основные свойства ПВХ, способность изменяться, и, наконец, что не менее важно, цена также должны внести свой вклад.

5. ЧТО ДАЛЕЕ?

Авторы данного пособия считают, что новая литература будет полезна для читателей. В 2013 году планируется выпуск усовершенствованного, дополненного новыми разделами, методического руководства. Новые главы будут посвящены рецептурам и областям применения латекса, ПВХ/изоцианатным твердым пенам, а также технологиям переработки композиционных материалов, таким как Vinyloop.

Брезент (с разрешения Ferrari SA)

Приложение 1. ***Описание методик, используемых для приготовления и оценки экспериментальных рецептур в их жидком и твердом состояниях***

Приготовление пластизолей

Использовались смесители марок Pendraulik, Dispermat (высокоскоростной) и Solvay (низкоскоростные). На один замес расходовалось 200 или 300 г смолы.

Экспериментальная оценка реологии пластизолей

Зависимость вязкости пластизолей от скорости сдвига была определена с использованием Haake RS 1 и капиллярных вискозиметров при температуре 23 °C через 30 минут после смешения компонентов (в большинстве случаев).

Эффективная вязкость была измерена на приборе Brookfield RVT в соответствии с ИСО 2555.

Желирование компактных слоев или пен

Пластизоли, нанесенные тонким слоем на специальную подложку, прокладочную бумагу, помещались в печь «Werner-Mathis» для желефикации в различных условиях.

Анализ компактных слоев и пен

Индекс желтизны измерялся в соответствии со стандартом DIN 6167 (D65/2°).

«Dr Lange Glossmeter» был использован для оценки блеска (60°)

Прозрачность была измерена на денситометре «Machbet Densitometer».

Для оценки модуля упругости использовались образцы толщиной 0,5 мм, измерения проводились в соответствии с ISO R 527.

Влагопоглощение: компактные слои — образцы заданной толщины выдерживались в воде при комнатной температуре в течение 24 часов, затем измерялось увеличение веса этих образцов.

«Fogging» характеристики смол или конечных продуктов были оценены в соответствии с ISO 6452.

Приложение 2. ***Вязкость смол SOLVIN по Брукфильду (Па×с)***

Пластификатор		40 м.ч. ДИНФ			50 м.ч. ДИНФ			55 м.ч. ДИНФ			70 м.ч. ДИНФ			85 м.ч. ДИНФ			100 м.ч. ДИНФ			120 м.ч. ДИНФ		
Скорость (об/мин)		**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**	**2,5**	**10**	**20**
S 360NA	после 2 ч	62	36,4	30	30	19,2	16,6	12,4	9,5	8,6												
S 360NA	после 24 ч	109	63,2	51,2	38	22,4	18,6	15,6	9,4	8,0												
S 367NC	после 2 ч	41,2	29,2	25,4	13,2	10,2	9,4	8,4	6,4	6,1												
S 367NC	после 24 ч	82	51,2	42,6	24,8	17,4	14,9	14,4	10,2	9,3												
S 367NF	после 2 ч	24,0	20,0	19,2	8,8	8,9	9,2	6,4	6,3	6,6												
S 367NF	после 24 ч	37	26,4	24,6	14,0	10,4	10,2	9,6	8,0	7,4												
S 367NK	после 2 ч				58	25,6	22,4	30	16,8	13,6	8,8	5,7	4,8									
S 367NK	после 24 ч				61	30,8	23,4	32	18,4	14,6	8,3	5,7	4,8									
S 370HD	после 2 ч													386	129	73,8	213	64,4	37,6	101	30	17,6
S 370HD	после 24 ч													648	195	106	358	105	58,6	186	54	30,6
S 372NF	после 2 ч	46	28,4	23,8	21,0	13,6	11,8	11,2	8,7	7,95												
S 372NF	после 24 ч	51	29,2	24,3	26,0	15,2	13,2	15,2	1,3	9,0												
S 373MC	после 2 ч							53	31,6	27,0	14,4	10,0	8,85	7,2	5,6	5,2						
S 373MC	после 24 ч							59	37,6	32	14,6	10,36	9,44	6,8	4,6	4,3						
S 373MH	после 2 ч	309	207,2	101,2	64	35,6	28,2	40	22,4	18,4	8,8	7,1	6,62									
S 373MH	после 24 ч	506	227,2	157,2	123	66	49,6	70	52,8	31,2	23,2	13,8	11,2									
S 373ND	после 2 ч	102	52	39,2	35	20,4	16,2	24,0	13,6	11,0												
S 373ND	после 24 ч	162	75,6	55,4	64	31,2	22,6	46,0	22,0	16,2												
S 374MB	после 2 ч							261	104,8	71,4	42	23,2	18,2	27,0	14,4	10,8	31,2	12,9	8,6			
S 374MB	после 24 ч							357	142,8	99	53	29,2	22,6	29,0	14,8	11,2	40	16,1	10,4			
S 375MD	после 2 ч										254	88,4	55,4	22,0	12,0	9,35	20	10,9	8,4			
S 375MD	после 24 ч										272	100,8	63,6	31,6	16,8	12,65	25,2	14,8	11,3			
S 376NB	после 2 ч	20,8	14,9	13,95	8,8	7,3	6,8	6,9	5,2	4,9												
S 376NB	после 24 ч	29,0	17,6	15,6	8,6	6,2	5,7	6,1	4,3	3,9												
S 382NG	после 2 ч	20,5	13,8	12,34	11,8	7,92	6,78	9,9	6,2	5,38												
S 382NG	после 24 ч	24,0	16,0	14,4	16,0	8,8	7,6	12,0	7,3	6,15												
S 386NB	после 2 ч	56	39,6	34,4	16,0	11,6	11,0	11,0	8,4	7,6												
S 386NB	после 24 ч	96	60,8	49,6	33,6	23,2	20,55	24,0	16,0	14,0												

Приложение 3. ***Выборочные значения (данные) вязкости (ASTM D 1823–95) (Па×с)***

24 часа после приготовления при температуре 23 °C
Размер отверстия: внутренний диаметр: 3,17 мм, длина: 50 мм
Давление: 0,69 МПа = 6,9 кг/см^2 = 100 psi

ДИНФ	м. ч.	40	50	55	70	85	100	120
SOLVIN	360NA	62,0	13,0	7,7				
SOLVIN	367NC	29,1	7,1	4,5				
SOLVIN	367NF	44,3	12,1	6,5				
SOLVIN	367NK	16,4	8,1	2,4				
SOLVIN	370HD					4,2	2,1	1,1
SOLVIN	372NF	40,5	11,2	7,8				
SOLVIN	373MC			40,4	7,5	3,3		
SOLVIN	373MH	46,0	12,5	7,5	2,9			
SOLVIN	373ND	32,6	7,9	4,6				
SOLVIN	374MB			60,2	8,6	2,9	1,5	
SOLVIN	375MD				15,9	2,5	2,3	
SOLVIN	376NB	20,8	4,2	3,8				
SOLVIN	382NG	20,7	5,6	3,6				
SOLVIN	386NB	24,7	6,9	5,3				

Торговые марки

SolVin® — торговая марка компаний SolVin SA и Solvay Indupa SA
Siamvic® — торговая марка Vinythai Public Company Limited
Eastman TM TXIB — торговая марка Eastman Chemical Company
Aqualour® — торговая марка Penn Color International B.V.
Porofor® — торговая марка Lanxess
Palatinol® — торговая марка BASF SA
Связующий агент TP LXS 51030 — торговая марка фирмы Lanxess
Связующий агент 2001 — торговая марка фирмы Lanxess

Фотографии ©

Завод Tavaux — Франция
Напольное покрытие — с разрешения компании Gerflor
Автомобильная искусственная кожа / Приборная панель — с разрешения Benecke-Kalicko AG
Автомобильные мастики — с разрешения EFTEC NV и NEDCAR BV
Автомобильные мастики — с разрешения PPG Iberica SA
Брезент — с разрешения Ferrari SA
Jayflex® — торговая марка ExxonMobil Inc.

Апрель, 2012

РусВинил

SOLVAY