

КОМПЛЕКСНАЯ ОЦЕНКА ХАРАКТЕРИСТИК СУПЕРКОНЦЕНТРАТОВ ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПВХ-КОМПОЗИЦИЙ В ПРОЦЕССЕ ВЫСОКОСКОРОСТНОЙ ЭКСТРУЗИИ

О.О. Петров, технический директор, *Н.И. Мунькин, главный инженер,
Э.Ш. Ганиев, главный технолог, **И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий
кафедрой, **Н.И. Прокопов, заведующий кафедрой,
***А.Ю. Гервальд, старший преподаватель
ЗАО «Терна Полимер», *ЗАО «Комплекс про»
**МИТХТ им. М.В. Ломоносова
e-mail: gervald@bk.ru

В работе предлагается комплексный подход по выбору суперконцентратов для окрашивания жестких ПВХ-композиций непосредственно в непрерывном процессе высокоскоростной экструзии. Представлены данные по повышению термостабильности жестких ПВХ-композиций новыми кремнийорганическими модификаторами. Для оценки характеристик суперконцентратов пигментов предложены методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА), которые позволяют определить термостойкость, состав и поведение суперконцентратов пигментов при нагревании.

Полученные результаты позволят создать фундаментальную базу для синтеза и создания новых пигментов и суперконцентратов, сформулировать требования к характеристикам и выбору суперконцентратов с учетом рецептуры полимерной композиции.

A complex approach to the choice of color masterbatches for rigid PVC compounds dyeing directly during high-speed extrusion is proposed in this paper. The data is shown to improve the thermal stability of rigid PVC compounds with new organosilicon modifiers. To evaluate the characteristics of pigment masterbatches it is suggested to use differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA), which allow determining the thermal stability, structure and behavior of the pigment masterbatch upon heating.

These results will allow creating a fundamental basis for the synthesis and development of new pigments and masterbatches, formulate the requirements for the characteristics and choice of masterbatches taking into account the formulation of the polymer composition.

Ключевые слова: ПВХ-композиция, высокоскоростная экструзия, окрашивание ПВХ-композиций, суперконцентраты для окрашивания ПВХ-композиций, ДСК, ТГА, термостабильность ПВХ-композиций.

Key words: PVC composition, high-speed extrusion, dyeing of PVC compositions, masterbatches for coloration of PVC compounds, DSC, TGA, thermal stability of PVC compositions.

В настоящее время для окрашивания расплавов жестких ПВХ-композиций в процессах производства изделий используют гранулированные суперконцентраты. Они представляют собой специально разработанные продукты сложного состава, которые содержат полимерную основу (полимер, сополимер, смесь полимеров), органические и неорганические пигменты и их смеси, стабилизаторы, пластификаторы, диспергаторы, модификаторы, технологические и другие целевые добавки [1]. Преимущества использования гранулированных суперконцентратов для окрашивания заключается в стабильности комплекса их технологических характеристик, в хорошей сыпучести и дозируемости, точности дозирования, легкости очистки дозаторов и технологического оборудования при переходе с цвета на цвет, стабильности цвета и тона при окрашивании и др. [2].

Окрашивание жестких ПВХ-композиций в различных технологических процессах переработки всегда вызывает определенные трудности, вследствие многокомпонентности систем, невозможности учета всех возможных взаимодействий между компонентами, протекания

термоокислительной деструкции с выделением химически агрессивных продуктов, в первую очередь хлористого водорода, который может вступать в химическую реакцию как с пигментами, так и другими компонентами суперконцентратов. Деструкция ПВХ сопровождается также образованием двойных сопряженных связей и изменением его окраски от желтого до черного цвета, что существенно влияет на процесс окрашивания ПВХ-композиций.

Повышение производительности экструзионных процессов получения строительных панелей из жестких ПВХ-композиций и создание высокоскоростных технологий со скоростью более 45 м/мин, приводит к возрастанию сило-скоростных параметров, напряжений и скоростей сдвига при течении и, как следствие, к изменению температурно-временных параметров. В работе [3] было показано, что увеличение скорости экструзии до 45-50 м/мин приводит к повышению локальной температуры в зоне формирующей головки в зависимости от вязкости расплава жестких ПВХ-композиций до 220–270°C. В этих условиях деструкция ПВХ-композиций становится определяющей, что

приводит к получению брака или невозможности ведения процесса переработки.

В связи с этим на первое место выдвигаются проблемы повышения термостабильности как жестких ПВХ-композиций, так и суперконцентратов пигментов. Используемые неорганические пигменты представляют собой, как правило, комплексы оксидов металлов и имеют достаточно высокие температуры деструкции (более 600°C), однако другие компоненты суперконцентратов могут деструктировать при значительно более низких температурах. Для органических пигментов всегда необходимо определять их термостойкость и термостабильность.

Ведущие фирмы-разработчики суперконцентратов в основном справляются с поставленными задачами, однако для каждой рецептуры ПВХ-композиции невозможно учесть все особенности построения ее состава, а тем более учесть особенности технологического процесса переработки на конкретном оборудовании, что требует проведения экспериментальных исследований.

Выбор суперконцентратов и проведение процесса окрашивания жестких ПВХ-композиций непосредственно в непрерывном процессе высокоскоростной экструзии получения строительных панелей (сайдинга) – задача комплексная, выдвигающая на первое место вопросы оценки термодеструкции и термостабильности жестких ПВХ-композиций и суперконцентратов.

Термостабильность ПВХ-композиций оценивают с помощью специально разработанной методики [4]. Повышение термостабильности жестких ПВХ-композиций удастся получить путем введения в состав рецептур новых кремнийорганических модификаторов многофункционального действия.

Таким образом, термостабильность расплавов жестких ПВХ-композиций (по изменению цвета и по вязкости) можно существенно повысить и практически свести к минимуму процессы термоокислительной деструкции в течение 9–19 мин при температурах 210–230°C (рис. 1) в условиях переработки методом высокоскоростной экструзии.

Стандартизованные методы испытаний на термостойкость окрашенного с помощью суперконцентратов пигментов полимера достаточно универсальны, однако большинство европейских производителей определяет ее по немецкому стандарту DIN53772. Образцы получают методом литья под давлением при разных температурах расплава и постоянном времени прогрева в цилиндре, равном 5 мин. За критерий термостойкости (термостабильности) принимают предельную температуру, при которой разница в цвете, оцененная по изменению ΔE , составляет ≤ 3 ед. CIELab [2].

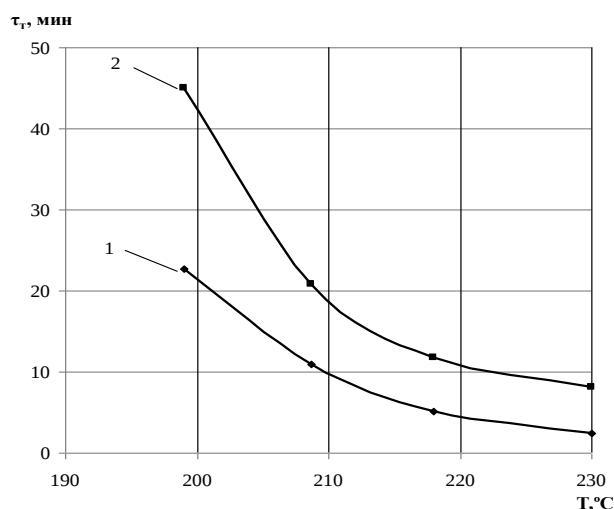


Рис. 1. Зависимость времени термостабильности (τ_T) для традиционной (1) и модифицированной кремнийорганическим соединением (2) жесткой ПВХ-композиции от температуры (Т).

Этот метод оценки термостойкости может использоваться для сравнения поведения разных суперконцентратов при окрашивании полимеров. Для исследования поведения конкретного суперконцентрата пигмента при окрашивании жестких ПВХ-композиций в процессе экструзии такой метод не применим и не позволяет получать объективную информацию, а также прогнозировать процесс высокоскоростной экструзии. В этом случае целесообразно применять методики, используемые для оценки термостабильности жестких ПВХ-композиций, где варьируется не только температура расплава, но и время выдержки при заданной температуре с дальнейшим построением полной кривой термостабильности (см. рис. 1). За время термостабильности при каждой температуре можно принять время достижения значения $\Delta E \leq 3$ ед. CIELab. Такой подход позволяет учитывать влияние на термостойкость (термостабильность) не только температуры расплава полимера, но и времени выдержки при постоянной температуре, что используется при расчете и оптимизации температурно-временных параметров процесса экструзии.

Составы суперконцентратов, предлагаемые фирмами-производителями, как правило, не раскрываются и являются конфиденциальной информацией. О термостойкости, составе и поведении суперконцентратов пигментов для жестких ПВХ-композиций при нагревании можно судить по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) [5, 6]. Кривые ДСК получали на приборе DSC204 F1 Phoenix (NETZSCH, Германия), ТГА – на TGA Q50 (TA Instruments, США). Кривые ДСК регистрировали в инертной атмосфере, со скоростью нагрева 20°C/мин.

На рис. 2 и 3 соответственно в качестве примера приведены кривые ДСК и ТГ для двух различных суперконцентратов на основе неорганического и органического пигментов.

В табл. 1 и 2 представлены обобщенные данные по ДСК и ТГА для десяти исследованных суперконцентратов пигментов различных фирм производителей.

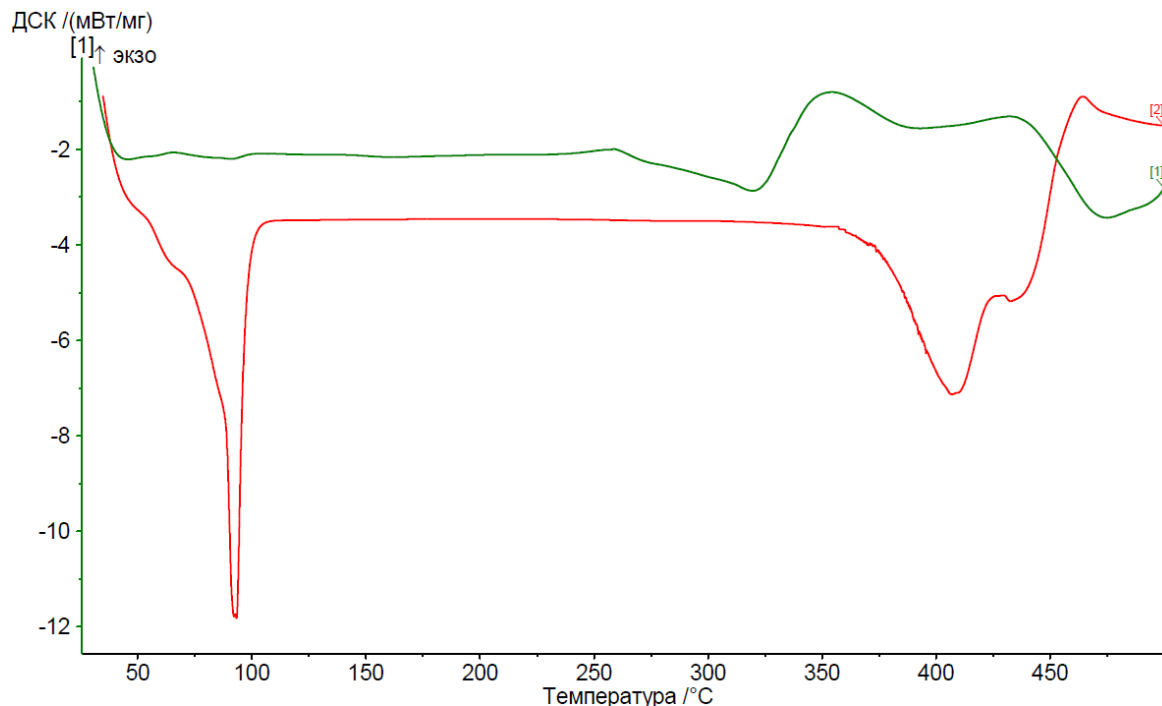


Рис. 2. Кривые ДСК для различных суперконцентратов на основе органического GREEN 05-3295 (1) и неорганического BLUE 93-10-20235(2) пигментов.

По данным ДСК можно четко определить, к какому классу относится пигмент – к неорганическому или органическому и природу полимерной матрицы суперконцентрата. По пику 1 плавления видно, что суперконцентраты с 4-го по 10-ый получены на основе полиэтиленового или окисленного полиэтиленового воска с температурой плавления $\sim 90^\circ\text{C}$ и деструкции более 400°C . Первые три суперконцентрата относятся к органическим пигментам с температурой плавления $257\text{--}267^\circ\text{C}$ и деструкции от 335 до 424°C .

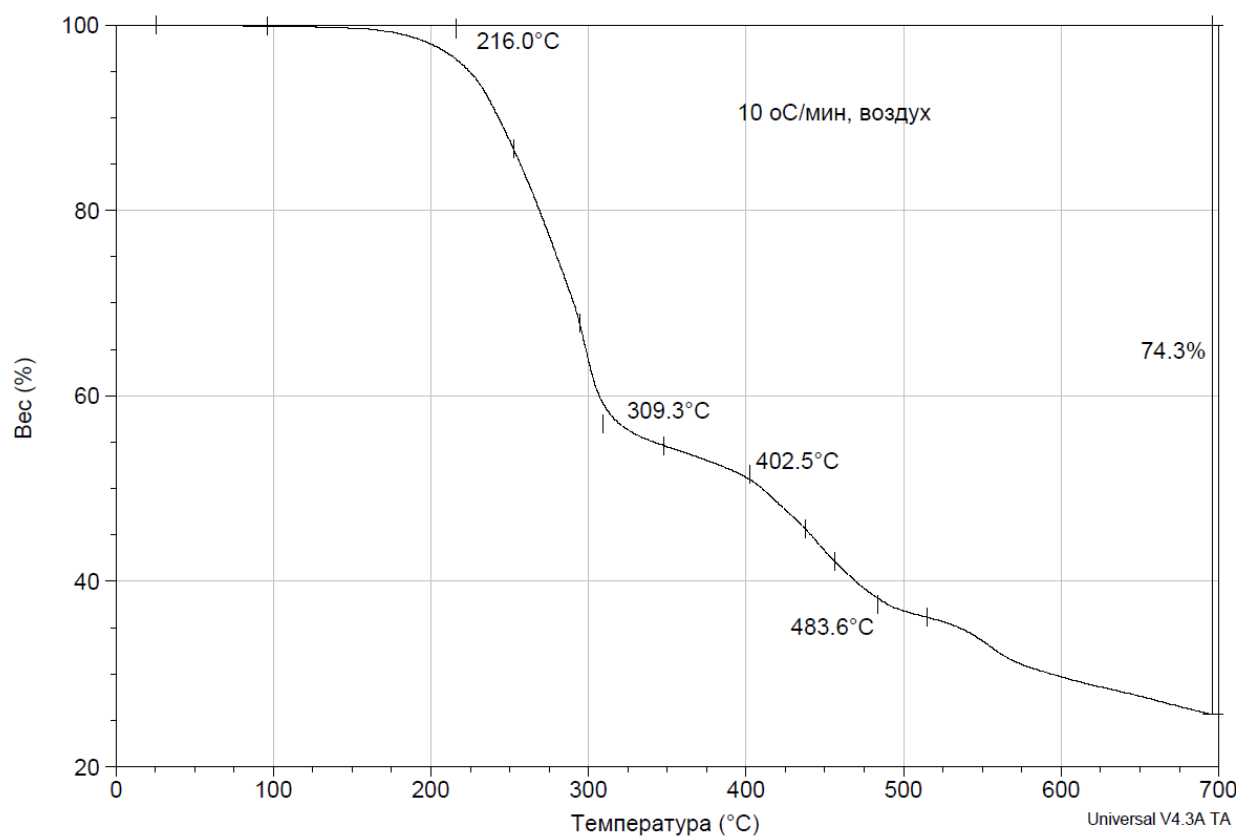
Представляют интерес данные по ТГА суперконцентратов. По коксовому остатку можно определить соотношение неорганического пигмента и полимерной матрицы со всеми модифицирующими добавками в суперконцентрате. Особый интерес представляют данные по температурам начала потери массы суперконцентратами (T_n), что важно для выбора и оптимизации температур переработки и окрашивания основного полимера в технологическом процессе. Сравнительно небольшие потери массы (от 1.0 до 3.6 масс. %) при T_n могут оказать негативное влияние на окрашивание и светостойкость материалов при введении в полимер небольших количеств суперконцентратов (до ~ 1 масс. %).

Несомненно, что выбор суперконцентратов с T_n выше начала деструкции основного окра-

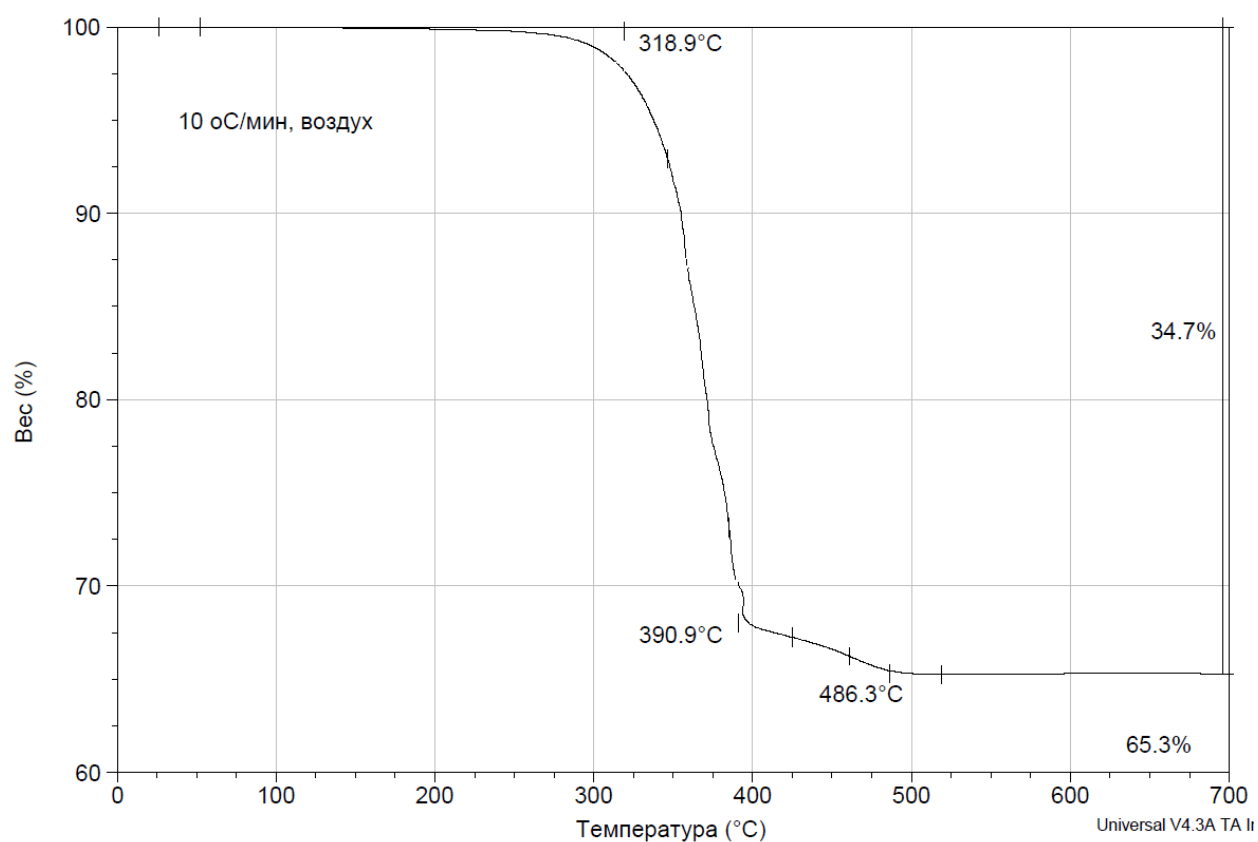
шиваемого полимера (T_d) и температур расплава (T_p) с учетом возможного разогрева полимерных композиций при воздействии сило-скоростных параметров технологического процесса переработки и минимальными потерями массы при T_n (Δm_1), должен способствовать хорошему окрашиванию и получению светостойких материалов.

Используя эти методы, можно судить о возможном взаимодействии суперконцентратов и собственно пигмента с многочисленными компонентами полимерной композиции при окрашивании, например жесткие ПВХ-композиции, в состав которых входит от 5 до 20-ти исходных компонентов, и целенаправленно выбирать пигменты и суперконцентраты, а также корректировать рецептурный состав полимерных композиций.

К сожалению, следует отметить, что комплексные работы в этом направлении практически не ведутся, и в научно-технической литературе отсутствуют данные о полном наборе характеристик суперконцентратов, необходимых и достаточных для проведения процесса окрашивания и получения светостойких полимерных материалов. Нет также данных об их связи с рецептурным строением полимерных композиций (ПВХ-композиций) и технологическими параметрами процесса переработки, а также со светостойкостью окрашенных полимерных изделий.



а



б

Рис. 3. Кривые ТГА для различных суперконцентратов на основе органического GREEN 05-3295 (а) и неорганического CHAMPAGNE 11100/93 (б) пигментов.

Таблица 1. Данные по ДСК для суперконцентратов пигментов

№ п/п	Наименование суперконцентрата	Кол-во пиков	Температура, °С				
			Пик 1	Пик 2	Пик 3	Пик 4	
			T _{max}	T _n	T _{max}	T _{max}	T _{max}
1	BLUE 68-3115	1	—	267	308	—	—
2	GREEN 05-3295	4	—	257	310	424	480
3	BROWN 30-121595	4	—	262	276	335	369
4	CHAMPAGNE 11100/93	3	90	355	392	432	—
5	GREEN 93-12-15190	3	89.7	347	389	436	—
6	GREY 93-10-17684	3	90	343	384	429	—
7	SANDAL 93-10-17933	4	89.3	367	387	408	423
8	BLUE 93-10-20235	4	93.3	373	407	433	463
9	BEIGE 92-10-17777	4	90.7	285	299	395	435
10	GREAM 93-10-17690	4	90	291	306	396	440

Примечание: T_n, T_{max} – температура начала и максимума на кривой ДСК.

Таблица 2. Данные ТГА для суперконцентратов

№ п/п	Наименование суперконцентрата	Температура, °С				Δm при T _n , масс %	Δm_k , масс. %	КО, масс. %
		T _n	T ₁	T ₂	T ₃			
1	BLUE 68-3115	170	232	294	424	3.2	78	22
2	GREEN 05-3295	160	216	309	402	2.3	62	38
3	BROWN 30-121595	160	216	263	312	2.8	49	51
4	CHAMPAGNE 11100/93	210	319	391	486	2.5	35	63
5	GREEN 93-12-15190	250	316	381	458	2.6	38	61
6	GREY 93-10-17684	220	314	384	460	2.7	54	46
7	SANDAL 93-10-17933	225	256	419	—	до 1.0	35	65
8	BLUE 93-10-20235	250	320	391	465	3.6	98	1.6
9	BEIGE 92-10-17777	250	315	378	485	3.0	39	61
10	GREAM 93-10-17690	250	315	395	494	3.0	49	51

Примечание: T_n, T₁, T₂, T₃ – температуры начала и разных стадий деструкции суперконцентратов; Δm – потери массы при T_n и конечная; КО – коксовый остаток при температуре 800°С.

Предпринятые нами комплексные исследования в этом направлении позволят создать фундаментальную базу для синтеза и создания новых пигментов и суперконцентратов, сформулировать требования к характеристикам и выбору суперконцентратов с учетом рецептуры полимерной композиции. Представляется возможным получить зависимости, необходимые для разработки и оптимизации рецептур полимерных композиций, процесса их переработки и окрашивания в различных технологических

процессах и получения светостойких полимерных материалов и изделий различной цветовой гаммы.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России» на 2007-2013 годы).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Мак-Дональд Р. Цвет в промышленности. – М.: Логос, 2002. 536 с.
2. Мюллер А. Окрашивание полимерных материалов. – С-Пб.: Профессия, 2006. 278 с.
3. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Володин В.П., Суриков П.В., Ильин А.И., Юркин А.А. Экструзионное оборудование для высокоскоростного процесса производства профилей из жестких поливинилхлоридных композиций // Пласт. массы. 2011. № 7. С. 59–63.
4. Симонов-Емельянов И.Д., Густова Е.В., Макаров В.Л., Кулезнев В.Н. Оценка термостабильности литьевых материалов на основе жесткого ПВХ // Пласт. массы. 1984. № 2. С. 26–28.
5. Höhne G., Hemminger W.F., Flammersheim H.-J. Differential scanning calorimetry. – Berlin: Springer, 2003. 298 p.
6. Wunderlich B. Thermal analysis of polymeric materials. – Berlin: Springer, 2005. 894 p.