

Полимеры без меры

Рынок модифицирующих добавок к полимерам по-прежнему ориентирован на импорт

Иван Сторожук



Многообразие видов

Современные полимерные материалы представляют собой многокомпонентные (обычно от 3 до 7 компонентов) системы, состоящие из полимерной матрицы, которая представляет собой один полимер или их смесь, модифицирующих добавок, а при необходимости — наполнителей. Объясняется это многообразием областей применения и условий эксплуатации изделий из пластмасс.

В мире производится всего около ста базовых крупнотоннажных полимеров: термопласты (полиэтилен, полипропилен, полистирол, полиамиды и др.); реактопласты (эпоксидные и фенол-формальдегидные смолы, ненасыщенные полиэфирные и др.); термоэластопласты (полистирол-полибутадиеновые, полиэфирные, полиамидные, полиуретановые и др.); каучуки (полибутадиеновые, полиизопреновые, бутадиен-стирольные, нитрильные и др.) — и несколько тысяч пластмасс и резин на их основе. Очевидно, что огромного разнообразия материалов с различными свойствами можно достичь только за счет применения многочисленных функциональных добавок (в настоящее время их не менее 700) и наполнителей (не менее 200 видов).

Разобраться в многообразии добавок и подобрать продукты, необходимые для решения конкретной задачи, непросто без консультаций с фирмами-производителями. Многие добавки реализуются производителями на рынке под торговыми названиями без раскрытия их химического состава, так как фирмы стараются сохранить ноу-хау. Фирмы, производящие

многокомпонентные полимерные материалы с улучшенным комплексом свойств, также охраняют свои секреты.

В результате потребители модифицирующих добавок вынуждены проводить собственные исследования по подбору необходимых аддитивов с учетом соотношения цена/качество.

Прогноз

Производство модифицирующих добавок к полимерным материалам родилось в конце 20-х годов прошлого столетия. С развитием индустрии пластмасс расширялся ассортимент и увеличивался объем их производства. Среди основных функциональных добавок к полимерным материалам можно назвать: антиоксиданты, антиозонанты, антипирены, светостабилизаторы, пластификаторы, антистатики, смазки, модификаторы ударной стойкости, совместители, антирады и некоторые другие. В настоящее время в мире имеется около 10 крупных компаний, специализирующихся на производстве этой продукции. В связи с наметившейся тенденцией к глобализации мировой экономики их производственные мощности расположены в Америке, Европе и Азии, например, заводы и научно-технические центры американской фирмы Great Lakes Chemical Corporation работают в 14 странах мира.

Во времена СССР вложение средств в развитие малой химии считалось экономически малоэффективным. Поскольку статистика предполагала отчетность «по тоннажу», производители добавок, выпускавшихся малыми объемами, оказывались в изначально невыгодном положении. В итоге на отечественном

◀ рынке был представлен скудный, десятилетиями не меняющийся ассортимент добавок к полимерным материалам. Даже сейчас соотношение ассортиментных рядов российских и импортных добавок можно оценить как 3 к 15–20. К этому следует добавить развал отраслевой науки, приведший к отсутствию оригинальных отечественных разработок, морально устаревшие технологии, отсутствие инвесторов, готовых вкладывать в создание эффективных производств.

Кроме того, немаловажную роль играет относительно малый объем потребления пластических масс на душу населения в России по сравнению с промышленно развитыми странами. Например, в Европе среднестатистический житель потребляет 1 кг стрейч-пленки в год, а россиянин — всего 200 граммов.

Можно констатировать, что ситуация на рынке добавок в ближайшие 10–12 лет принципиально не изменится — большинство высокоэффективных, экологически малоопасных аддитивов будет производиться за рубежом и реализовываться на внутреннем рынке фирмами-дистрибьюторами.

Важнейшим моментом в сложившейся ситуации оказывается информированность отечественных потребителей обо всей гамме модифицирующих добавок, их достоинствах и недостатках. Важную роль в этом призваны сыграть российские фирмы, занимающиеся реализацией импортной продукции на внутреннем рынке. Они могут взять на себя в какой-то степени функции отраслевых институтов, став проводниками технологий мирового уровня.

Антиоксиданты

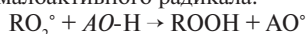
Синтез и переработку подавляющего числа полимеров проводят при повышенных температурах (100–330 °С), при которых протекают термоокислительные процессы, сопровождающиеся значительным снижением молекулярной массы и эксплуатационных свойств высокомолекулярных соединений. Материалы приобретают желтый или коричневый цвет, повторная переработка или утилизация их отходов становятся невозможными. Кроме того, пластмассы, длительно работающие при температурах 50–200 °С, подвергаются термоокислительной деструкции, что приводит к сокращению сроков службы пластмассовых изделий.

Чтобы предотвратить термоокислительные процессы, в полимерах используют антиоксиданты (АО) — вещества, которые замедляют или предотвращают окислительные процессы, приводящие к старению полимеров. Применение АО продлевает период эксплуатации полимерных изделий, повышает качество продукции и способствует охране окружающей среды: меньше отходов оказывается на свалках.

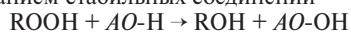
Эффективность действия антиоксидантов достаточно высока, хотя их содержание в полимерах составляет обычно 0,5–3 %. При этом индукционный период окисления, характеризующий медленное развитие процесса, возрастает во много десятков раз.

Действие антиоксидантов основано на их способности обрывать разветвленные радикальные реакции окисления. При этом возможны два механизма:

- 1) молекула антиоксиданта, содержащая подвижный атом водорода (АО-Н), реагирует с активной частицей окисляющего соединения — радикалом RO_2^\bullet — с образованием малоактивного радикала:



- 2) молекула антиоксиданта взаимодействует с промежуточным продуктом окисления — гидропероксидом ROOH, распад которого приводит к разветвлению цепи с образованием стабильных соединений — спиртов:



По первой схеме реагируют производные вторичных



Чтобы избежать старения полимеров, вызванного длительным термическим воздействием, в них добавляют антиоксиданты

ароматических аминов и фенолов, по второму — органические производные фосфитов и сульфидов. Совместное применение антиоксидантов, действие которых основано на различных механизмах, иногда приводит к синергическому эффекту, то есть отмечается взаимное усиление действия каждого соединения.

Среди антиоксидантов различают:

- **антиоксиданты фенольного типа** — бесцветные не окрашивающие полимер малолетучие высококипящие пространственно затрудненные фенолы и полифенолы. Например, 2,6-ди-третбутил-4-метил-фенол («Ионол», «Агидол 1»), высокоплавкие производные 2,6-ди-трет-бутилфенола марок «Анокс», «Ловинокс»;
- **антиоксиданты аминного типа** — пространственно затрудненные производные ароматических аминов. Эти соединения под действием света окрашиваются и изменяют цвет полимерных материалов. Например, N-фенил-2-нафталин («Нафтам 2», «Неозон Д»);
- **фосфорсодержащие антиоксиданты**. Например, три(п-нонилфенил)фосфит («Полигард», «Фосфит НФ», «Алканокс TNPP»), три(2,4-ди-третбутилфенил)фосфит («Алканокс 240»), бис(2,4-ди-третбутилфенил)пентаэритол-дифосфит («Алканокс Р-24»);
- **серосодержащие антиоксиданты**. Например, дилаурил-3,3'-тиодипропионат («Ловинокс DLTDP»), дистеарил-3,3'-тиодипропионат («Ловинокс DSTDP»).

При выборе антиоксидантов для конкретных областей применения, помимо их эффективности, учитывают также диспергируемость АО в материале и склонность к миграции на его поверхность, летучесть, влияние на специфические свойства материала и на его окраску, токсичность, в частности, возможность введения в пищевые продукты или в контактирующие с ними материалы.

В Российской Федерации производство антиоксидантов развито слабо и их ассортимент очень ограничен: АО фе-

нольного типа марки «Агидол» производит ЗАО «Стерлитамакский НХЗ», марки «Ионол» — ОАО «Новокуйбышевский НПЗ»; АО аминного типа марки «Неозон» выпускает ОАО «Заволжский химический завод».

На мировом рынке АО на сегодня лидерами являются американские фирмы Dover Chemical Corp. и Great Lakes Chemical Corporation, ассортиментный ряд каждой из которых насчитывает несколько десятков антиоксидантов различного химического строения.

Антиозонанты

Антиозонанты — вещества, защищающие резины на основе ненасыщенных каучуков от действия атмосферного озона. Присоединение озона по двойным связям каучуков приводит к образованию нестабильных озонидов, распад которых сопровождается разрывом макроцепи, что ведет к растрескиванию, а иногда и к полному разрушению материала, особенно в растянутом состоянии. Благодаря применению антиозонантов сопротивление резин растрескиванию повышается почти в 10 раз.

Различают химически активные и инертные антиозонанты. В первом случае озон реагирует быстрее с модифицирующей добавкой, чем с макромолекулами каучука. Такие антиозонанты и продукты их озонолиза образуют на поверхности изделия защитную микропленку и повышают критическую энергию образования трещин. Кроме того, антиозонанты могут реагировать с озонированными макромолекулами каучука и таким образом тормозить их деструкцию или сшивать деструктировавшие молекулы.

К числу наиболее распространенных активных анти-

озонантов относятся N-замещенные ароматические амины (например, «Диафен ФП» производства Кемеровского ОАО «Азот»), производные хинолина, фенола и замещенные тиомочевинны. Вследствие высокой реакционной способности значительная часть антиозонантов «теряется» при вулканизации резин в присутствии ускорителей вулканизации тиазольного типа (от 20 до 40 %), дифенилгуанидина или тиурамов (от 70 до 80 %).

К группе инертных антиозонантов относятся насыщенные углеводороды (парафин, церезин, воски, некоторые каучуки), которые не реагируют с озоном и образуют на поверхности резин эластичную, малопроницаемую для озона пленку. Такие добавки вводят в резиновые смеси или наносят на поверхность резин окунанием последних в расплавленный воскообразный антиозонант; этот процесс называют «воскованием». Однако поверхностная защита резин с помощью инертных антиозонантов эффективна в статических условиях эксплуатации резинотехнических изделий или при их хранении. В динамических условиях эксплуатации и при повышенных температурах происходит разрушение защитного слоя.

Защитное действие антиозонанта тем больше, чем выше его содержание в резине. На практике в резиновую смесь вводят 2 или 3 антиозонанта разной химической структуры, при этом количество каждого составляет 2–3 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. В большинстве случаев антиозонанты применяют совместно с защитными восками, в таких комбинациях обычно ощутимо выражен синергический эффект. ■

*Материал подготовлен при содействии компании
«Химические технологии»*



27 мая 2003 г. в 19 ч в зале «Московский» отеля «Националь» пройдет очередное заседание rcc.ru Business Club

Повестка дня

1. Дискуссия на тему: «Обновление оборудования химических предприятий — проблемы модернизации технологий, финансирования и кредитования».
2. Неформальное общение членов клуба.
3. Празднование Дня химика.
4. Игры, лотереи, конкурсы.

Справки по тел. (095) 748-43-88 и электронной почте club@rcc.ru

Сайт клуба www.rcc-club.ru