

Е. М. Готлиб, Р. В. Кожевников, Е. С. Ильичева,
А. Г. Соколова

К ВОПРОСУ МОДИФИКАЦИИ РЕЦЕПТУР ПВХ-ЛИНОЛЕУМОВ

Ключевые слова: пластификатор, поливинилхлорид, миграция, волластонит.

Показана эффективность применения волластонита для модификации ПВХ композиций для изготовления линолеума и уменьшения миграции пластификатора из них.

Keyword: plasticizer, polyvinylchloride, migration, wollastonite.

The effectiveness of wollastonite use for PVC composition modification for linoleum production is established. It decreases the plasticizer migration from them.

Введение

Линолеум — классика напольных покрытий. Он существует уже более 100 лет. Слово «линолеум» давно вошло в современный язык. Предшественницей линолеума считается клеенка, изобретенная в 1627 г. Это было полотно ткани, пропитанное смесью воска, смолы и льняного масла, что придавало ему дополнительную прочность и водонепроницаемость. В 1763 г. Натан Смит получил патент на изобретение покрытия, которое стало применяться в качестве напольного.

Известен человек, впервые изготовивший линолеум, что в переводе означает «промасленная ткань» (linum - лен, полотно, oleum – масло), это англичанин Фредерик Уолтон, запатентовавший свое изобретение в 1863 году.

К современным натуральным линолеумам по европейским стандартам относят те, минимальное содержание связующих в которых - 30%, а процесс полимеризации происходит за счет присоединения кислорода при высыхании этих масел. Производится такой линолеум в основном из натурального сырья и включает льняное масло, живицу, сухие вещества, древесную, пробковую и линолеумную муку, порошок известняка, цветные и белые пигменты, джутовую ткань. Одним из достоинств натуральных линолеумов является то, что входящее в их состав льняное масло обладает бактерицидными свойствами [1].

Натуральный линолеум, как строительный материал, используется еще с позапрошлого века. Он стоек к истиранию и продавливанию, безупречен экологически, а срок службы такого линолеума превышает 40 лет. Однако стоит этот великолепный строительный материал довольно дорого.

Термин «линолеум» применим, строго говоря, только к натуральному линолеуму, при изготовлении которого в качестве связующего компонента используется льняное масло, что и дало название этому материалу. Синтетический линолеум чаще называют «ПВХ покрытием» или «виниловым покрытием». Он относится к группе эластичных напольных покрытий [2].

По способу изготовления синтетический линолеум условно можно разделить на следующие основные виды.

Поливинилхлоридный (ПВХ) линолеум – самый распространенный из всех.

Линолеум-релин – резиновый линолеум.

Глифталевый (алкидный) линолеум.

Коллосилиновый линолеум на основе нитроцеллюлозы.

По наличию основания линолеумы делятся на бесосновные; на тканевой, синтетической, нетканой и теплозвукоизолирующей подосновах (волокнуистой, иглопробивной, пористой); а также на вспененной основе.

По фактуре лицевой поверхности линолеум бывает гладкий и тисненый. Поливинилхлоридный линолеум изготавливают тремя способами: промазным, вальцево-каландровым и экструзионным. По промазному способу обычно делают основной линолеум, по вальцево-каландровому и экструзионному – бесосновный.

Для изготовления поливинилхлоридных линолеумов применяют ПВХ суспензионный или эмульсионный, пластификаторы, разбавители, стабилизаторы, наполнители и красители. В качестве пластификаторов используют, в основном, эфиры фталевой, себациновой и фосфорной кислот и ЭДОС, а разбавителей — олифу (натуральную и оксоль), хлорпарафины и минеральные масла (веретенное и трансформаторное). Как наполнители применяют - мел, тальк, барит (тяжелый шпат), асбестовое волокно, древесную муку [3].

В качестве красителей для производства линолеума применяют органические (фталоцианиновые и полициклические) или неорганические пигменты (оксиды, соли или комплексные соединения металлов).

Как стабилизаторы наиболее распространены акцепторы хлористого водорода (стеараты кальция и др.), а также производные свинца и бариево-кадмиевые соединения.

Порообразователи применяют для получения линолеумов на вспененной основе. Самый распространенный из них азодикарбонид [4].

Экспериментальная часть

Исследования по разработке более эффективных рецептур композиции для изготовления линолеума ведутся постоянно в процессе его производства.

В частности, одной из проблем является недостаточная восстанавливаемость линолеума в процессе деформации. Для улучшения этого показателя нами предложено применение

природного нетоксичного, нерадиоактивного, невзрывоопасного, негигроскопичного, алюмосиликатного наполнителя – волластонита. Эффективность использования волластонита обусловлена в первую очередь величиной иголок в его природных кристаллах, форма которых сохраняется при измельчении в конечные продукты.

Известно [5, 6, 7], что наполнители с большим различием в линейных размерах при формировании полимерных пленок, ориентируются в массе связующего, выступая в роли армирующего наполнителя. Аналогичным образом может вести себя в рецептуре ПВХ композиций и волластонит, для которого характерна игольчатая структура кристаллов, при раскалывании которых образуются зерна анизодиаметричной формы [8].

Нами был использован волластонит марки Миволл 10-97 отечественного производства ЗАО «Геоком» с характеристическим отношением длины к диаметру зерен 15:1. Средний диаметр частиц эквивалентной сферы этой марки волластонита составляет 2-20 мкм.

Для приготовления ПВХ пластизола использовались поливинилхлоридные смолы марок ПВХ-Е-6250-Ж или ПВХ-ЕП-6602-С (ГОСТ 14039-78), выпускаемые Волгоградским ОАО «Химпром» (К = 66-69.) В качестве основного наполнителя применялся мрамор молотый марки РМ-130 (ТУ 5716-001-99242323-2007), средний размер частиц – 46 мкм, производства ООО «РИФ-Микромрамор». В качестве пластификатора применялся ЭДОС (ТУ 2493-003-13004749-93) – смесь производных 1,3-диоксана.

Полученные образцы линолеума были исследованы согласно методам контроля поливинилхлоридных материалов для полов [9]. Исследования показали (табл.1, рис.1), что введение волластонита заметно (на 10 – 30%) повышает прочность связи между слоями линолеума. Причем, этот эффект наибольший при 10–20 мас.ч. волластонита и сохраняется в достаточно широком интервале степеней наполнения – от 3 до 20 мас.ч. При большем содержании волластонита (до 35 мас.ч.) прочностные характеристики падают. Таким образом, введение волластонита придает каркасность линолеуму за счет игольчатой формы частиц.



Рис. 1 - Зависимость прочности связи между слоями линолеума от содержания волластонита в рецептуре ПВХ-пластизола

Таблица 1 - Составы и эксплуатационные свойства ПВХ композиции для изготовления линолеума

Рецептура						
Компоненты	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.	мас. ч.
1. ПВХ	100	100	100	100	100	100
2. Пластификатор	90	90	90	90	90	90
3. Волластонит	3	5	10	20	30	35
4. Наполнитель	193	191	186	176	166	161
Прочность связи, кгс/см	1,1	1,0	1,2	1,2	1,0	0,8
Абсолютная остаточная деформация, мм	0,47	0,39	0,40	0,38	0,50	0,56
Миграция, %	3,14	2,73	0,68	1,76	1,53	1,13
Прочность связи после вылежки 8 часов, кгс/см	1,0	1,0	1,0	1,1	0,9	0,7

Остаточная деформация несколько уменьшается, примерно на 10 – 15%, в том же концентрационном интервале содержания Миволла (рис.2, рис.3).



Рис. 2- Зависимость абсолютной остаточной деформации линолеума от содержания волластонита в рецептуре линолеума, полученного в лабораторных условиях



Рис. 3- Зависимость абсолютной остаточной деформации линолеума от содержания волластонита в рецептуре линолеума, полученного на промышленной линии

Различие характера кривых концентрационной зависимости абсолютной остаточной деформации для линолеумов, полученных

в лабораторных и промышленных условиях, связано с некоторыми различиями технологических параметров этих процессов.

Так, во-первых, погрешность при дозировке компонентов в промышленности равна 7-10%, а во-вторых, время созревания пасты ПВХ в производстве значительно больше, чем в лаборатории. В тоже время, коагуляционная структура ПВХ пасты зависит от характера распределения жидких компонентов на поверхности твердых, протекающего в направлении установления термодинамического равновесия.

При смешении пластификатора с полимером происходит капиллярное впитывание его в поры зерен ПВХ. При производстве линолеума при повышенных температурах имеет место набухание ПВХ в пластификаторе и его желатинизация [10].

Особенно значительно снижается миграция пластификатора из ПВХ композиции в процессе изготовления линолеума. Так, при 10 мас.ч. волластонита этот важнейший показатель уменьшается в 5 раз (рис.4).

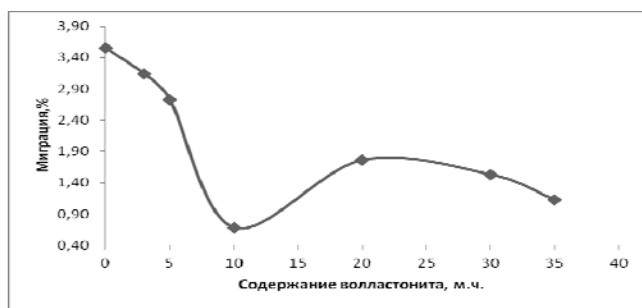


Рис. 4 - Зависимость миграции пластификатора из линолеума от содержания волластонита в ПВХ-пластизоле

Модифицирующий эффект волластонита можно связать с щелочным характером его поверхности, что обуславливает возможность реакции его с хлористым водородом, выделяющимся в процессе высокотемпературного производства линолеума. Это уменьшает миграцию пластификатора ЭДОС, вследствие того, что хлористый водород

способствует разрушению диоксанового кольца. В структуре пластификатора [11].

Таким образом, введение волластонита в состав линолеумной композиции представляется целесообразным как с технической точки зрения, так и учитывая экономические и экологические факторы.

Литература

1. Быков, А.С. Производство поливинилхлоридного линолеума / М.: «Высшая школа», 1973. – 224 с.
2. Воронкова, И.А.. Основные достижения в области производства и применения ПВХ / И.А. Воронкова, Л.К. Белякова // Пластмассы – 1994. – №2. – С. 5-9.
3. Ульянов, В.М. Поливинилхлорид / В.М. Ульянов, Э.П. Рыбкин, А.Ф. Гуткович, Г.Л. Пишин. - М: Химия, 1992. – 213 с.
4. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. / под ред. Гроссмана Р.Ф. Пер. с англ. под ред. Гузеева В.В. – СПб.: Научные основы технологии, 2009. – 614 с.
5. Тюльнин, В.А. Волластонит – уникальное минеральное сырье многоцелевого назначения / В.А. Тюльнин, В.Р. Ткач, В.И. Эйрих, Н.П. Стародубцев. - М.: Издательский дом «Руда и металлы», 2003. – 144 с.
6. Ильичева, Е.С. Влияние способа введения модифицированного волластонита на структуру резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, О.Л. Фиговский, А.А. Мокеев, С.В. Наумов // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2011. - №15. – С.141-146.
7. Ильичева, Е.С. Гидрофобизация поверхности волластонита и изучение его влияния на эксплуатационные свойства резин на основе СКИ-3 / Е.С. Ильичева, Е.М. Готлиб, Е.Н. Черезова, Д.М. Сухорукова // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. - №20. – С.137-139.
8. Быков, Е.А. Использование современных материалов ЗАО «Геокон» для производства керамических изделий / Е.А. Быков, Т.Е. Самсонова // Стеклокерамика. – 2006. – №9. – С. 36-39.
9. ГОСТ 11529-86 Материалы поливинилхлоридные для полов. Методы контроля. 1986 г.
10. Меринов, Ю.А. Особенности строения частиц пастообразующего ПВХ и его взаимодействия с пластификатором / Ю.А. Меринов и др. // Пластмассы - 1995. - № 5. – С. 5-9.
11. Рахманкулов, Д.Л. Химия и технология 1,3 диоксанов / Д.Л. Рахманкулов, Р.А. Караханов, С.С. Злотский / М.: ВИНТИ, 1979. – 287с.

© **Е. М. Готлиб** - д-р тех. наук, проф. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, egotlib@yandex.ru; **Р. В. Кожевников** - асп., инж. по охране окружающей среды ООО «Комитекс ЛИН» (Сыктывкар); **Е. С. Ильичева** – асп. каф. технологии синтетического каучука КНИТУ, curls888@rambler.ru; **А. Г. Соколова** - канд. тех. наук, доц., Институт Экономики и предпринимательства (Москва), as.falconi@yahoo.com.