

Поливинилхлоридные пластизолы для гетерогенного напольного покрытия PVC plastisols for heterogeneous flooring

*Г.В. РЫБАЧУК¹, М.К. ТИМИН¹, В.С. СМИРНОВ¹, Т.П. МУХИНА¹, О.А. СИВОВА¹,
В.И. МИЛОВ¹, Е.В. ТАБАЕВА¹, И.И. КОЗЛОВА¹, К. В. ШИРШИН^{1,2}*

*G.V. RYBACHUK¹, M.K. TIMIN¹, V.S. SMIRNOV¹, T.P. MUKHINA¹, O.A. SIVOVA¹,
V.I. MILOV¹, E.V. TABAEVA¹, I.I. KOZLOVA¹, K.V. SHIRSHIN^{1,2}*

¹ Акционерное общество «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Россия, г. Дзержинск Нижегородской обл.

² Нижегородский государственный технический университет имени Р.Е. Алексеева, Россия, г. Нижний Новгород

¹ JSC V.A. Kargin Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a pilot plant, Russia, Dzerzhinsk, Nizhny Novgorod Region

² R.E. Alekseev Nizhny Novgorod State Technical University, Russia, Nizhny Novgorod

timin@nicpru

Исследованы зависимости физико-механических показателей пленок из ПВХ-пластизолов от состава, а также времени и температуры изготовления. В лабораторных условиях получены и испытаны образцы гетерогенного напольного покрытия.

Ключевые слова: ПВХ-пластизолы, прессование, ПВХ-напольное покрытие, желатинизация

The dependences of physical and mechanical parameters of PVC plastisol films on the composition, production time and temperature, are investigated. Samples of heterogeneous flooring have been obtained and tested in the laboratory.

Keywords: PVC-plastisol, pressing, PVC-floor covering, gelatinization

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-7-8-42-44

В течение последних десятилетий ПВХ-линолеум занимает устойчивую нишу на рынке отечественных напольных покрытий. Его ассортимент довольно широк и представлен как российскими, так и зарубежными предприятиями. Лидерами по объему производства линолеума на российском рынке являются АО «Таркетт» (г. Отрадный Самарской обл.) и ООО «Комитекс Лин» (г. Сыктывкар) [1].

Напольные поливинилхлоридные покрытия можно получить на основе различных видов ПВХ: эмульсионного и микросуспензионного (промазной метод изготовления покрытий) или суспензионного (каландровый и экструзионный способы изготовления линолеума).

По области применения линолеум классифицируется на бытовой (для жилых помещений), полукоммерческий (для офисных и жилых проходных помещений) и коммерческий (для общественных помещений с высокой проходимостью), в том числе транспортный и специализированный (спортивный, с повышенной звукоизоляцией и т.п.).

Самая слабая конкуренция имеет место между производителями полукоммерческого ПВХ-линолеума и его специальных видов. Коммерческий линолеум, отличающийся повышенными износостойкостью и прочностью, в основном Россия импортирует. В ограниченных количествах его производит АО «Таркетт». Лидером на рынке производства коммерческого линолеума и ПВХ-напольных покрытий для транспортных средств (автобусов, трамваев, троллейбусов) из российских компаний является ООО «ТехноТекс» (г. Кстово Нижегородской обл.).

Значительная доля коммерческого линолеума приходится на напольные покрытия в купе поездов, каютах морских лайнеров, салонах самолетов и многочисленном наземном транспорте. Такие напольные покрытия должны обладать повышенной износостойкостью и, как следствие, длительным периодом эксплуатации; малой усадкой; антискользкой поверхностью, обеспечивающей надежное сцепление обуви с полом, что крайне важно при экс-

тренном торможении, качке (водный транспорт); огнестойкостью; антистатичностью; морозостойкостью и стойкостью к температурным перепадам, ультрафиолету, радиации; влагостойкостью и стойкостью к действию агрессивных сред, в том числе бензину, маслу и моющим средствам; повышенной гибкостью, эластичностью и др.

Все перечисленные, а также и другие свойства коммерческого (транспортного) линолеума достигаются, в основном, за счет его многослойной структуры (как правило, от 3 до 5 слоев), включающей в себя подложку из нетканого полотна, вспененный ПВХ, препятствующий усадке армирующий слой (стекловолокно, стеклохолст), ПВХ-основу и защитный слой. Решающий вклад в эксплуатационные характеристики линолеума вносит состав слоев из ПВХ-пластизолов – вспененного и основного.

Для изготовления таких многослойных материалов в основном применяется промазной метод, заключающийся в намазке ПВХ-пластизолов на непрерывно движущуюся подложку с последующей обработкой полотна в термокамерах.

Развитие российского производства коммерческого линолеума выглядит наиболее перспективным с учетом активно развивающегося рынка коммерческой недвижимости и транспортных средств. Поэтому исследования в области создания новых составов и методов модификации ПВХ-композиций для изготовления линолеума с улучшенными эксплуатационными, санитарно-гигиеническими, экономическими характеристиками являются актуальной задачей.

Основным направлением исследований являлось создание новых составов ПВХ-пластизолов, обладающих техническими характеристиками, обеспечивающими получение промазным способом многослойного напольного покрытия с повышенными эксплуатационными свойствами.

С учетом особенностей свойств пластизолов, применяемых для разных слоев напольного покрытия, были изготовлены и испытаны две серии образцов пластизолов (для нижнего и лицевого слоя покрытия).

При выборе компонентов пластизолой мы руководствовались как собственным опытом в разработке составов пластизолой различного назначения, так и результатами исследований, описанными в литературе. Применялось сырье преимущественно отечественного производства.

Наряду с универсальностью свойств и сравнительно низкой ценой, достоинством ПВХ является и то, что специальные его марки можно перерабатывать в виде пластизолой, не требующих дорогого технологического оборудования как на стадии их получения, так и при переработке в изделия [2]. ПВХ, применяемый для пластизолой нижних и лицевых слоев напольных покрытий, должен иметь различные свойства, обеспечивающие либо хорошую совместимость с наполнителями и повышенную вязкость (пластизол нижнего слоя), либо механическую прочность (пластизол лицевого слоя).

В качестве пластификаторов использовали специально подобранную смесь двух-трех пластификаторов, обеспечивающую эластичность и морозостойкость пленок, получаемых из пластизолой. Как известно [3], основной целью пластификации является модификация механических свойств и облегчение переработки. Поэтому для оценки эффективности пластификаторов учитывали свойства пластизолой в двух областях: в области температур, соответствующих условиям эксплуатации, и в области температур, соответствующих условиям переработки.

Также применяли сочетание нескольких наполнителей, введение которых в состав пластизолой обеспечивает, наряду с экономическим эффектом, улучшение ряда основных показателей линолеума: прочность связи между слоями, снижение истираемости и изменения линейных размеров, увеличение прочности и плотности, уменьшение усадки и горючести [1, 4, 5].

При переработке пластизолой наиболее важными характеристиками являются их реологические свойства, начальная вязкость, стабильность начальной вязкости, термическая устойчивость применительно к высокотемпературной стадии процесса изготовления изделий. Наряду с пластификаторами стабилизирующая система оказывает решающее влияние на эти свойства. Стабилизаторы могут влиять и на скорость дезаэрации пластизолой [6]. Кроме термической возможна также деструкция ПВХ под действием сдвиговых напряжений при переработке и применении на открытом воздухе готовых изделий из ПВХ под действием света, воздуха и погодных условий [7]. С учетом перечисленных факторов в стабилизирующую систему наряду с термо- и светостабилизаторами были включены антипирены [2, 8] и регулятор вязкости.

Экспериментальная часть

Пластизолы получали смешиванием компонентов в определенной последовательности, диспергированием на пастотерке до дисперсности 50–70 мкм и вакуумированием полученной пасты [9, 10]. Пластизолы оставляли «вызревать» в течение 24 часов при комнатной температуре, после чего проводили испытания как самих пластизолой, так и пленок из них, полученных заливкой в металлические формы и выдержкой при температуре $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ в течение 15–25 мин (продолжительность установления температуры в термошкафу после загрузки формы с пластизолом не более 10–15 мин).

Изготовление лабораторных образцов напольного покрытия проводили методом прессования на лабораторном прессе с обогреваемыми плитами. На стеклохолст наносили нижний слой пластизола и нагревали при 180°C в течение 20 мин. Затем на горячий слой пластизола укладывали ещё один стеклохолст, полученный образец прессовали в течение 1 мин. Полученный пакет охлаждали до комнатной температуры. На перевернутый охлажденный пакет наносили верхний слой пластизола, затем нагревали 25 мин при 180°C .

Результаты и их обсуждение

Модельные составы и свойства пластизолой для нижнего слоя напольного покрытия приведены в табл. 1.

Как видно из результатов исследований, представленных в таблицах 1 и 2, свойства пластизолой и пленок, изготовленных на их основе, зависят от количества используемых пластификаторов и наполнителей.

С увеличением содержания пластификаторов и наполнителей повышается вязкость и плотность пластизолой, а также плотность материалов, полученных на их основе (сравнить образец 1 с образцами 4 и 5).

Таблица 1. Модельные составы и свойства пластизолой для нижнего слоя напольного покрытия.

Наименование компонентов	Состав образцов пластизолой, мас.ч.				
	1	2	3	4	5
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластификаторы	55	55	60	65	75
Наполнители	10	60	60	110	110
Стабилизирующая система	12	12	12	12	12
Свойства образцов пластизолой					
Вязкость по Брукфильду RVT, Па·с (ротор 6, 10 об/мин)	9	17	9	14	30
Плотность, г/см ³	1,34	1,45	1,45	1,56	–

Таблица 2. Свойства пленок, изготовленных из пластизолой для нижнего слоя напольного покрытия.

Наименование показателей	Образцы пластизолой				
	1	2	3	4	5
Прочность при разрыве, МПа	11	10	9	6	6
Относительное удлинение при разрыве, %	270	235	225	195	215
Твердость по Шору А, усл. ед.	72	75	76	80	77
Индекс истираемости по Таберу, мг	480	590	450	–	610
Плотность, г/см ³	1,3	1,4	1,4	1,5	1,5

Свойства пленок, изготовленных из образцов пластизолой для нижнего слоя линолеума, представлены в таблице 2.

Увеличение плотности пленок приводит к увеличению массы напольного покрытия, что нежелательно. Прочность и относительное удлинение при разрыве пленок при этом падают, что также отрицательно сказывается на качестве конечного изделия. Сопротивляемость истиранию практически не зависит от содержания наполнителей.

Составы и свойства пластизолой для лицевого слоя напольного покрытия приведены в таблице 3.

Таблица 3. Составы и свойства пластизолой для лицевого слоя напольного покрытия.

Наименование компонентов	Состав образцов пластизолой, мас.ч.				
	6	7	8	9	10
ПВХ	100	100	100	100	100
Пластификаторы	40	40	40	60	60
Наполнители	5	10	15	15	30
Стабилизирующая система	12	12	12	12	12
Свойства экспериментальных образцов пластизолой					
Вязкость по Брукфильду RVT, Па·с (ротор 6, 10 об/мин)	7	14	23	6	9
Плотность, г/см ³	1,3	1,3	1,3	1,3	1,4

Свойства пленок, изготовленных из пластизолой для лицевого слоя напольного покрытия представлены в таблице 4.

Таблица 4. Свойства пленок, изготовленных из пластизолой для верхнего слоя напольного покрытия.

Наименование показателей	Образцы пластизолой				
	6	7	8	9	10
Прочность при разрыве, МПа	16	13	14	11	11
Относительное удлинение при разрыве, %	250	200	190	255	215
Твердость по Шору А, усл. ед.	76	80	81	75	75
Температура хрупкости, °С	минус 40	–	–	минус 60	минус 60
Индекс истираемости по Таберу, мг	575	210	240	325	300
Плотность, г/см ³	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3

Из данных таблиц 3–4 видно, что свойства пленок, изготовленных на основе пластизолой для лицевого слоя, изменяются в зависимости от содержания пластификаторов: с увеличением их содержания в пластизолях заметно увеличивается морозостойкость пленок. Так, если у образца 6, содержащего 40 мас.ч. пластификаторов, температура хрупкости составляет минус 40°С, то у образцов 9 и 10, содержащих 60 мас.ч. пластификаторов, температура хрупкости снижается до минус 60°С.

Использование системы из нескольких наполнителей позволяет не только регулировать вязкость пластизолой, но и улучшить физико-механические свойства пленок, в том числе снизить индекс истираемости по Таберу (образцы 7–10), что особенно важно для верхнего слоя напольного покрытия.

В таблице 5 приведены результаты испытаний пленок из пластизолой с оптимальным комплексом свойств, выбранных с учетом технологических требований к пластизолям, применяемым для изготовления напольных покрытий.

Таблица 5. Свойства пленок, полученных из ПВХ-пластизолой при температуре (180 ± 5)°С в течение 25 мин.

Наименование показателей	Пластизоль для нижнего слоя	Пластизоль для лицевого слоя
Прочность при разрыве, МПа	6	12
Относительное удлинение при разрыве, %	195	235
Твердость по Шору А, усл.ед.	80	82
Температура хрупкости, °С	минус 60	минус 60
Индекс истираемости по Таберу, мг	480	185
Плотность, г/см ³	1,53	1,43
Поверхностное водопоглощение, г/см ²	0,001	0,001
Химическая стойкость, балл: - нашатырный спирт (10% р-р аммиака), уксусная кислота (5% р-р); - питьевая сода (10% р-р), гидроокись натрия (1% р-р), серная (3% р-р) и уксусная кислоты (100%)	–	1 (в течение 3 мин пятно исчезло) 0

С целью выбора оптимального режима желатинизации пластизолой для нижнего и лицевого слоя в процессе изготовления линолеума по промазной технологии были проведены исследования зависимости физико-механических показателей пленок из пластизолой от времени и температуры изготовления, результаты которых представлены на рис. 1–2.

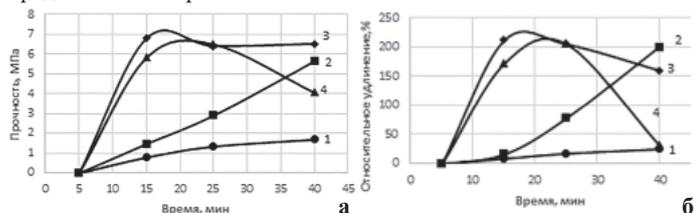


Рис. 1. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) пленок из пластизоля для нижнего слоя от времени желатинизации: 1 – T = 140°С; 2 – T = 160°С; 3 – T = 180°С; 4 – T = 200°С.

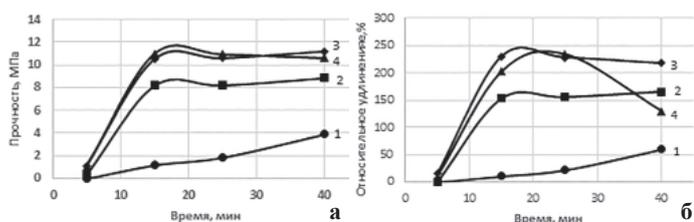


Рис. 2. Зависимость прочности (а) и относительного удлинения (б) пленок из пластизоля для лицевого слоя от времени желатинизации: 1 – T = 140°С; 2 – T = 160°С; 3 – T = 180°С; 4 – T = 200°С.

Как видно из приведенных на рис. 1 и 2 данных, оптимальным режимом для изготовления линолеума из выбранных нами составов пластизолой является время 15–30 минут и температура 180–200°С.

Результаты испытаний полученных нами лабораторных образцов напольного покрытия приведены в таблице 6.

Таблица 6. Свойства лабораторных образцов напольного ПВХ-покрытия.

Наименование показателей	Фактические значения
1. Удельная масса, г/м ²	1990–2070
2. Толщина, мм	1,8–2,0
3. Устойчивость линейных размеров (усадка после выдержки при 70°С), %	0,3–0,5
4. Свето- и цветостойкость, балл	> 6
5. Химическая стойкость к водным растворам: нашатырный спирт (10% р-р аммиака), гидроокись натрия (1% р-р), серная (3% р-р) и уксусная (5% р-р) кислоты	Устойчив
6. Индекс истираемости по Таберу, мг	205
7. Разрывная нагрузка, Н/см	130

Таким образом, нами получены составы ПВХ-пластизолой для нижнего и лицевого слоев гетерогенного линолеума, обеспечивающие его высокие эксплуатационные свойства; выбраны оптимальные технологические параметры желатинизации пластизолой при изготовлении напольного покрытия промазным методом.

Литература

1. Готлиб Е.М. ПВХ-линолеум: классификация, способы производства, анализ рынка, рецептуры, свойства: монография / Е.М. Готлиб, Р.В. Кожевников, Д.Ф. Садыкова; М-во образ. и науки России, Казан. нац. исслед. технол. ун-т. – Казань: Изд-во КНИТУ, 2015. – 136 с.
2. Гузев В.В. Структура и свойства наполненного ПВХ. - СПб.: НОТ, 2012. – 277 с.
3. Штаркман Б.П. Пластификация поливинилхлорида. – Л.: Химия, 1975. – 248 с., ил.
4. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Садыкова Д.Ф., Ямалеева Е.С. Модифицирующие добавки для ПВХ линолеума // Вестник Казанского технологического университета. 2016. Т.19. № 6. с. 64–66.
5. Готлиб Е.М., Кожевников Р.В., Ильичева Е.С., Соколова А.Г. К вопросу модификации рецептур ПВХ линолеумов // Вестник Казанского технологического университета. - 2013. – Т.16, № 4.- С. 151–153.
6. Минскер К.С., Федосеева Г.Т. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – Л.: Химия, 1979. – 272 с., ил.
7. Шиллер М. Добавки к ПВХ. Состав, свойства, применение. : пер.с англ. яз. под ред. Тихонова Н.Н. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2017. – 400с., цв. ил.
8. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ/ под ред. Ричарда Ф. Гроссмана; пер. с англ. под ред. Гузеева В. В. - 2-е изд. – Санкт-Петербург: Научные основы и технологии, 2009. – 606 с.: ил., табл.
9. Рыбачук Г.В., Козлова И.И., Можухин В.Б., Гузев В.В. ПВХ-пластизоли: получение, свойства, применение // Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 1, С.30–32.
10. Рыбачук Г.В., Козлова И.И., Можухин В.Б., Гузев В.В. ПВХ-пластизоли: получение, свойства, применение //Клеи. Герметики. Технологии. 2006. № 2, С.2–6.