

ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

ИЗДЕЛИЯ ОБОРУДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ



С НОВЫМ 2003 ГОДОМ!

Суперконцентраты для сельскохозяйственных плёнок

Парниковые плёнки, плёнки для мульчирования и силосования делают из ПЭНП, линейного ПЭНП и сополимера ЭВА. Для производства таких плёнок используют 4 типа суперконцентратов:

- УФ-стабилизаторы - присадки, используемые для защиты парниковых плёнок от разрушения, вызываемого УФ-излучением;
- антифоги - присадки, применяемые для предотвращения образования конденсата на внутренней поверхности парниковых плёнок;
- абсорберы ИК-излучения, используемые для усиления парникового эффекта;
- добавки для изготовления био- или фоторазлагаемых плёнок.

1. УФ-стабилизаторы

Наиболее часто используемые для изготовления плёнок полимеры – ПЭ и сополимер ЭВА в значительной степени подвержены старению, вызываемому солнечным излучением и особенно его УФ-частью спектра. В связи с этим очень важно защищать полимеры от УФ-излучения, имеющего достаточную энергию для инициирования процесса деструкции.

УФ-излучение с длиной волны менее 175 нм поглощается кислородом и не достигает поверхности земли. УФ-излучение с длиной волны 185-290 нм поглощается озоновым слоем, находящимся на высоте 15 км над уровнем моря, и также не достигает поверхности земли. Таким образом, только часть УФ-спектра с длиной волны 290-400 нм достигает поверхности земли и вызывает старение полимеров. На этот диапазон приходится порядка 5% всего солнечного излучения, достигающего земли.

Чистые полиолефины, содержащие только группы С-С и С-Н, не очень сильно подвержены воздействию УФ-излучения. Но, как известно, чистых полимеров не бывает, они могут содержать следы катализатора или хромофорные группы (карбонильные, пероксидные), образующиеся вследствие окисления полимеров в процессах переработки в изделия. УФ-излучение поглощается этими слабыми точками полимеров и инициирует процесс образования свободных радикалов, приводящий к деструкции макромолекул, появле-

нию ненасыщенности или возникновению поперечных химических связей (охрупчивание полиолефинов) и, как следствие, ухудшению физико-механических свойств.

В полевых испытаниях за 2-3 месяца это приводит к двукратному снижению прочностных и деформационных характеристик парниковых плёнок, не содержащих УФ-стабилизаторов (экспозиция в Италии, излучение порядка 140 ккал/см²). Срок службы плёнок, не содержащих све-

(Продолжение на стр. 4)



Производство широкоформатных плёнок на оборудовании фирмы Macchi s.r.l. (Италия)

тостабилизаторов, безусловно, недостаточен для нужд сельского хозяйства.

Итак, для предотвращения разрушения парниковых плёнок в них вводят специальные добавки – светостабилизаторы – с различным механизмом действия. Самый дешёвый УФ-стабилизатор – сажа, но её использование ограничено требованиями к прозрачности плёнок, поэтому используют добавки, не влияющие на цвет готового изделия.

Эти добавки делятся на 3 основных класса:

1) УФ-поглотители;

2) HALS-светостабилизаторы на основе стерически затруднённых аминов;

3) комплексные соединения никеля.

Эти 3 класса имеют различные механизмы действия:

1) УФ-поглотители, используемые для стабилизации полиолефинов, в большинстве своём являются производными 2-оксибензофенона или бензотриазола. Способность к поглощению УФ-излучения обусловлена высокосопрежённой структурой этих соединений. Поглощённая энергия распределяется внутри молекулы бензофенона с образованием хиноидной структуры, переход которой в оксиформу сопровождается выделением тепла, не опасного для полимера. Эффективность соединений данного типа как светостабилизаторов в значительной мере зависит от толщины плёнки. Использование только оксибензофенонов в качестве светостабилизатора малоэффективно, поэтому обычно применяют синергические смеси с двумя другими типами стабилизаторов. Относительно недавно был разработан УФ-абсорбер на основе триазина, имеющего объёмную структуру. Такая структура является его основным преимуществом, так как скорость миграции снижается значительно, что позволяет обеспечить стабилизацию плёнки на более длительный срок. Уже есть экспериментальные данные, которые показывают, что даже через 2 года плёнка содержит 70% исходного триазина, в то время как обычные абсорберы на основе бензофенона и бензотриазола полностью мигрируют из плёнки за 10-12 месяцев, оставляя её без защиты уже в первый год использования.

2) HALS (hindered amine light stabilizers) в основном действуют как поглотители свободных радикалов, образующихся в процессе деструкции полимера. Получены данные о том, что HALS способны к саморегенерации, что обуславливает высокую эффективность данного типа стабилизаторов. HALS считаются лучшими стабилизаторами для полиолефинов, но и у данного типа соединений есть недостаток – их действие блокируется пестицидами, широко применяемыми в сельском хозяйстве. Эффективность HALS снижается также в присутствии железа, брома и меди.

3) Комплексные соединения никеля называют дезактиваторами возбуждённого состояния. Стабилизаторы данного типа взаимодействуют с макромолекулами, возбуждёнными под влиянием излучения, и дезактивируют их путём рассеяния избыточной энергии. Такие соединения способны разлагать гидроперекиси, образующиеся при воздействии света на полимер. Экспериментальные данные подтверждают способность данных соединений поглощать УФ-излучение. Комплексные соединения никеля более стойки к действию пестицидов, чем HALS, в особенности к агрохимикатам, содержащим серу. Стойкость к химикатам, содержащим хлор, несколько ниже. Плёнки с таким светостабилизатором имеют зеленоватый оттенок. При их сжигании образуются канцерогенные вещества, поэтому эти плёнки требуют утилизации в специальных печах. Возможно, в будущем применение комплексов никеля будет ограничено. Комплексы никеля не обладают высокой термостабильностью при контакте с металлическими рамами парников. По этим причинам рекомендуется использовать стабилизаторы на основе комплексных соединений никеля в плёнках, срок службы которых ограничен двумя сезонами. Для получения сельскохозяйственных плёнок, не разрушающихся при контакте с металлической рамой парника, в настоящее время применяются синергические смеси комплексных соединений никеля, антиоксидантов и полимеров HALS третьего поколения – NOR HALS. Что касается содержания светостабилизатора в плёнке, то оно зависит от различных факторов, среди которых наиболее важны толщина плёнки;

предполагаемый срок службы парниковой плёнки – короткий (около 6 месяцев) или длительный (33-44 месяца); географическая область; тип рамы парника (дерево, железо и т.д.). В настоящий момент большая часть экспериментов направлена на получение новых типов HALS, более стойких к пестицидам, которые можно будет использовать без УФ-поглотителей.

Основные направления развития УФ-стабилизаторов

Функциональной группой мономеров и полимеров HALS является пиперидин – циклическая молекула, состоящая из 5 атомов углерода и 1 атома азота.

В промышленности при производстве HALS применяют триацетонамид (TAA), получаемый при реакции ацетона с парами аммиака.

HALS способны поглощать свободные радикалы, образующиеся при разложении макромолекул под действием УФ-излучения. Основным механизмом действия называют «циклом Денисова». Предлагались также и другие теории, объясняющие механизм действия, но они недостаточно ясны и не получили экспериментального подтверждения.

HALS впервые появились на рынке около 30 лет назад, это были мономеры HALS. Они применялись с большим успехом, да и сейчас не потеряли своего значения.

Мономеры HALS имеют простую химическую структуру и маленькую молекулярную массу, что является их преимуществом, особенно для толстостенных изделий, где HALS могут свободно и в течение долгого времени мигрировать на поверхность изделия, предохраняя его от разрушения. Но для плёнок и волокон, имеющих небольшую толщину и большую площадь поверхности, маленькая молекулярная масса является серьёзным недостатком, так как HALS мигрируют слишком быстро, уносятся с поверхности изделия и оставляют его без защиты.

В целях минимизации этого эффекта были разработаны полимерные HALS, предназначенные для стабилизации тонких плёнок и волокон. Вследствие большой молекулярной массы полимеры HALS мигрируют намного медленнее и дольше защищают изделие.

М.В. Гликлштерн

(Окончание следует)