

Лекція 5. Глянути посібник з ПВХ і Попова аналіз полімерів с. 58-59

Тема. ПВХ-пластмаси.

Мета. Вивчення складу ПВХ-пластмас.

План.

1. Компоненти ПВХ-композицій
2. Стабілізація ПВХ.
3. Пластифікація ПВХ.
4. Інші добавки до ПВХ.

Вступ. Матеріал, що містить полімери та інші добавки, які забезпечують його специфічні технологічні та експлуатаційні властивості називається, **полімерною композицією або пластмасою.**

Сукупність змін в полімерних матеріалах, що призводять до погіршення якості і скорочують термін служби виробів, називають **старінням** полімерів.

Процеси старіння викликаються різними зовнішніми факторами: теплом, окиснювачами, різними видами випромінювань, механічними навантаженнями, які в багатьох випадках можуть діяти одночасно. Серед хімічних процесів, що протікають в полімерах при його старінні, найбільшу роль відіграє **термоокиснювальна деструкція** – руйнування полімеру під впливом теплоти і кисню.

Ці процеси можна загальмувати введенням в полімер необхідної кількості спеціальних хімічних речовин – **стабілізаторів**. Введення цих добавок помітно підвищує стабільність полімерів, стійкість до зовнішніх впливів, розширює сфери застосування виробів з полімерів і подовжує терміни їх експлуатації. Без застосування стабілізаторів не можна переробляти в вироби такі полімери, як полівінілхлорид, поліпропілен, поліформальдегід, багато синтетичних каучуків. Кількість стабілізаторів залежить від їх ефективності і від деяких побічних впливів, які вони можуть справляти на властивості полімерів. Зазвичай стабілізатори вводять в кількості до 5% від маси композиції. Для додання полімеру певного комплексу властивостей використовують суміші стабілізаторів.

Зміст лекції.

1. Компоненти ПВХ-композицій

Чистий ПВХ не використовують для виготовлення виробів, бо щоб його переробити, необхідне нагрівання до температури 170-200°C, а вже при 100 °C ПВХ починає помітно руйнуватися. З одного "чистого" ПВХ практично неможливо отримати будь-яке виріб. Така особливість ПВХ (практична неможливість переробки в чистому вигляді та його розкладання при тепловій дії), є його істотним недоліком.

Для того, щоб переробити ПВХ застосовують термостабілізатори, які в суміші з ПВХ дозволяють значно знизити інтенсивність виділення гідроген хлориду, проте при сильних перегрівках, наприклад при підвищенні температури переробки понад 220 °C, навіть застосування термостабілізаторів не рятує ПВХ від розкладання.

З іншого боку величезним достоїнством ПВХ є те, що з одного і того ж ПВХ шляхом його змішування з різними добавками (модифікацією) можна отримувати матеріали з самими різними властивостями від високоеластичних (гумоподібних), до твердих з високою ударостійкістю.

Матеріал, що містить ПВХ та інші добавки, які забезпечують його специфічні технологічні та експлуатаційні властивості називається, **полівінілхлоридною композицією** або **полівінілхлоридною пластмасою**.

До групи полівінілхлоридних пластмас відносять матеріали на основі ПВХ або співполімерів, що містять більше 50% вінілхлориду.

ПВХ-композиції прийнято поділяти на:

- **пластифіковані (м'які) – пластикати**, містять не менше 20 м.ч. пластифікатора – м'який ПВХ, який має високу еластичність в широкому діапазоні температур (від -60 до + 100° C у найбільш термостійких марок, зазвичай від -40 до +80 ° C в залежності від вмісту пластифікатора), володіє хорошими діелектричними характеристиками, високою водо-, бензо- і маслостійкістю;

- **непластифіковані (жорсткі) – вініласти**, містять не більше 8 м.ч. пластифікатора або не містять зовсім – жорсткий ПВХ, який має досить високу механічну міцність, значні водо- і хімістійкість, хороші діелектричні характеристики.

- **пластизолі** – дисперсії полівінілхлоридної (ПВХ) смоли в пластифікаторі, що містять добавки, які надають їм особливі властивості в залежності від призначення. При нагріванні пластизоль швидко перетворюється в монолітний пластикат з хорошими фізико-механічними властивостями, високим електричним опором і хімічною стійкістю.

Полівінілхлоридні композиції можуть випускатися у вигляді гранул, сипучого порошку, і колоїдних розчинів полімеру.

Широке поширення цих пластмас і швидке зростання їх виробництва зумовлені порівняно низькою вартістю, хорошими фізико-механічними та електричними властивостями, хімічною стійкістю, здатністю до модифікації властивостей (при введенні різних добавок), а також можливістю отримання з них матеріалів і виробів практично всіма відомими способами переробки термопластів.

Також важливим моментом є й те, що полівінілхлоридні композиції можуть перероблятися до 5 разів без втрати експлуатаційних якостей, що широко реалізується на практиці в усьому світі.

Склад і властивості ПВХ-композицій. В полівінілхлоридні пластмаси для підвищення їх стабільності (особливо термостабільності) і поліпшення здатності перероблюватися, а також з метою модифікації властивостей матеріалу вводять значні кількості різних інгредієнтів.

Можна виділити **три напрямки** застосування добавок:

- стабілізація якості при переробці і застосуванні (антиоксиданти, термо- і світлостабілізатори, що уповільнюють старіння пластмас при виробництві виробів або підвищують їх робочі характеристики);
- регулювання переробки (мастила, засоби розділення або антиадгезиви, що запобігають небажаним побічним ефектам при виробництві);
- надання нових властивостей (антипірени, пігменти, барвники, антистатиками або оптичні відбілювачі, що модифікують різні властивості кінцевих полімерів).

Асортимент цих інгредієнтів дуже широкий. Вибір їх визначається призначенням матеріалу, умовами його експлуатації і переробки, вартістю і ін.

Перелік компонентів, які можуть входити в склад ПВХ-виробів (10 і більше компонентів в залежності від призначення).

Типові основні компоненти порошку (грануляту) ПВХ:

1. Полімер – суспензійний або блоковий ПВХ (рідко – емульсійний); для полегшення переробки «жорстких» полімерів додають 10-15% кополімерів ПВХ з вінілацетатом, пропіленом або акрил-мономерами.
2. Пластифікатори: первинні – складні ефіри фталевої та інших 2-х основних кислот, фосфорні кислоти (5–50%); вторинні – хлоровані парафіни і висококиплячі ароматичні вуглеводи (замінюють до 50% первинних пластифікаторів); полімерні пластифікатори (епоксиалкілфталати, акрилати і інші) + ініціатори полімеризації.
3. Термостабілізатор: первинні – свинцеві, оловоорганіка, барій-кадмій-цинкові (1–3%); вторинні – епоксисполуки, фосфіти, феноли.
4. Світлостабілізатори – бензофенон, бензотриазол.
5. Антиоксиданти – аміни, феноли, фенолсульфіти.
6. Наповнювачі (від 2 до 10%) – каолін, тальк, азбест, слюда, крейда, сульфат барію і ін.
7. Барвники – мінеральні та органічні пігменти.
8. Модифікатори (10-15%) – акрилові кополімери, хлорований поліетилен, каучуки.
9. Лубриканти (до 1%): зовнішні – парафіни, воски; внутрішні – моноефіри гліцерину, мила.
10. Фунгіциди (0,1-5%) – сполуки Арсену і Купруму.
11. Антипірени (1-3%) – складні ефіри фосфорної кислоти, триоксид Стибію.
12. Антистатики (0,5-1,5%) – сполуки амонію, аміни та аміді.
13. Освітлювачі (0,001-0,05%) – тінопал, белофор та ін.

Кінцеві властивості порошку, а надалі і виробів на його основі, визначаються як складом і якістю вихідних компонентів, так і умовами отримання порошку з їх суміші, тобто технологією та устаткуванням. Основні технологічні процеси – змішування і гомогенізація здійснюються 2-ма способами – в “розплаві” і методом “сухих сумішей”.

2. Стабілізація ПВХ.

Для отримання високоякісних матеріалів та виробів з них ПВХ необхідно стабілізувати. **Принцип стабілізації** ПВХ полягає в усуненні або значному

послабленні шкідливого впливу хімічних, енергетичних і (або) механічних впливів.

В загальному випадку **стабілізатором** ПВХ є речовина, яка повинна виконувати наступні **функції**:

- видаляє лабільні хлоридні групи,
- зв'язує гідроген хлорид,
- попереджує і пригнічує реакції окиснення та зшивання,
- обмежує ріст полієнових послідовностей без утворення будь-якої кількості солей хлоридної кислоти, які є кислотами Льюїса і прискорюють деградацію,
- поглинає ультрафіолетове випромінювання.

Важливо, щоб стабілізатор був високоактивним, здатним діяти при низькому вмісті без негативного впливу на процес переробки чи якусь естетичну властивість ПВХ. Реалізація всіх цих функцій досягається за рахунок використання суміші стабілізаторів (комплексні стабілізатори).

Ідеальний стабілізатор забезпечує хороший початковий колір, прозорість, довготривалу стабільність, стійкість до дії світла, впливу погодних умов і до умов переробки. Він повинен бути повністю сумісний з полімером, високоефективний, стійкий до дії електрики, травлення, нелетким, безколірним, нетоксичним і недорогим.

На сьогодні не існує ідеального стабілізатора. Процес вибору стабілізатора завжди полягає у спробі отримати необхідні властивості, нехтуючи менш важливими параметрами, і ґрунтуючись на подальшому використанні продукту. Крім того, гарний стабілізатор може стати поганим, якщо використовується у невідповідній кількості.

2.1. Термостабілізація ПВХ.

Промисловий полівінілхлорид, отриманий будь-яким з відомих способів, містить безліч так званих **структурних дефектів** у вигляді ненасичених зв'язків, відгалужень ланцюга, кінцевих груп, залишків ініціатора і емульгатора. Хлоридні групи, розташовані по сусідству з такими структурними дефектами, є вкрай нестабільними. За нестабільністю хлоридні групи можна розташувати в наступний ряд: внутрішні алільні хлориди \approx третинні хлориди > кінцеві алільні хлориди > вторинні хлориди.

Алільні сполуки містять угруповання $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{X}$, похідні пропілену із заміщеним атомом Гідрогену біля 3 атома Карбону.

Лабільні хлориди складають менше 0,5% від усіх хлоридів в ПВХ, але саме через них ПВХ починає помітно руйнуватися з виділенням HCl при температурі трохи вище 100°C , а при температурах переробки $170\text{-}200^\circ\text{C}$ деструкція протікає ще швидше. Швидкість деструкції істотно збільшується в присутності кисню, HCl і хлорвмісних солей (кислот Льюїса).

Необоротні зміни, через які подальше практичне використання полівінілхлориду або матеріалів на його основі стає неможливим, в основному пов'язані з **виділенням гідроген хлориду** при термічному впливі. Говорячи іншими словами, ПВХ не є **термостабільним** полімером. Для того, щоб підвищити термічну стабільність сумішей ПВХ і зробити можливим їх переробку, застосовують спеціальні добавки – **термостабілізатори**. Термостабілізатори можуть на певний час сповільнити чи попередити розклад полімеру.

Термостабілізатори виконують дві функції:

- забезпечують термічну стабільність (термостабільність) суміші ПВХ в процесі переробки (**технологічну** термостабільність);
- забезпечують термостабільність виробів з ПВХ в процесі їх експлуатації (**експлуатаційну** термостабільність).

Тому до складу суміші ПВХ додають термостабілізатор з такого розрахунку, що він буде запобігати розкладанню ПВХ не тільки в процесі переробки, а й у процесі експлуатації. Це необхідно для того, що в ряді випадків вироби з ПВХ піддаються термічному нагрівання, наприклад електрокабелі і дроти.

На очікуване споживання ПВХ у 2015 році в 43,6 млн. т. необхідно близько 1,2 млн. т. термостабілізаторів.

Всі термостабілізатори стабілізують ПВХ за одним або декількома із шести основних **механізмів**:

- заміщення лабільних хлорид-йонів стійкими лігандами;
- нейтралізація HCl ;
- приєднання за подвійними зв'язками;
- попередження окиснення;
- деактивація вільних радикалів;

- комплексоутворення з антагоністами деградації.

Заміщення лабільних йонів Хлору розглядається як **первинний** механізм стабілізації, а інші п'ять – як вторинні механізми.

Введення стабілізаторів затримує початок розкладання ПВХ. В процесі переробки термостабілізатори вступають в хімічні реакції з хлористим воднем і при цьому вони витрачаються, відбувається зменшення їх вмісту в суміші, тому суміш ПВХ не можна нескінченно довго піддавати термічному впливові. Час, впродовж якого нагріта суміш ПВХ не втрачає свої властивості і не виділяє хлористий водень, називається **часом термостабільності**. Час термостабільності залежить від видів стабілізаторів, від їх вмісту та співвідношення в суміші, а також від температури переробки.

Температура переробки сумішей ПВХ складає 150-200 ° С, в залежності від їх складу, при цьому час термостабільності може змінюватися від декількох десятків хвилин до декількох годин. Необхідно, щоб час перебування матеріалу в розплавленому стані не перевищував часу термостабільності при температурі переробки.

Термостабілізатори називаються **первинними або основними**. Основні стабілізатори вводять в кількості 1-3%. Ефективність стабілізаторів залежить від їх дисперсності (чим більша активна поверхня, тим сильніша стабілізуюча дія), від ретельності розподілу в масі полімеру та від присутності в композиції інших елементів.

Існує безліч різних термостабілізаторів, різних за хімічним складом, зовнішнім виглядом і агрегатним станом (рідкі та тверді).

На сьогодні виділяють такі чотири принципові класи термостабілізаторів для ПВХ:

- 1) свинцеві;
- 2) стануморганічні;
- 3) змішані металічні;
- 4) вторинні.

Однією з **особливостей** переробки ПВХ є те, що найефективнішими стабілізаторами є сполуки важких металів. Всі ці речовини в більшій чи меншій мірі токсичні. Можливість їх використання в полімерних матеріалах, що контактують з харчовими продуктами, та в системах господарсько-питного

водопостачання вирішується на рівні Міністерства охорони здоров'я і національних законодавств.

В Італії, США та Японії застосовують стабілізатори без вмісту важких металів не дивлячись на те, що ці системи дорожчі і в технічному відношенні більш чутливі.

2.1.1. Свинцеві стабілізатори є найстарішою і найбільшою групою сполук, які застосовуються в якості стабілізаторів ПВХ. Вони складають більше 50 % світового об'єму термостабілізаторів ПВХ. Ці системи забезпечують тривалу стабільність, недорогі, але мають і недоліки: при їх використанні неможливо отримати прозорі продукти, і ці системи токсичні.

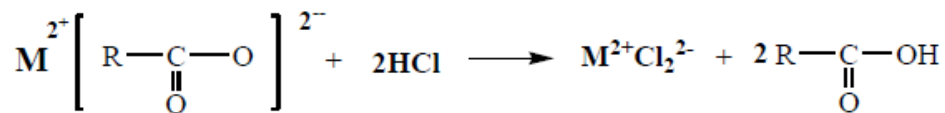
П'ять найпоширеніших свинцевих стабілізаторів (із спаданням):

- трьохосновний плюмбум сульфат $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$;
- двохосновний плюмбум стеарат $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$;
- двохосновний плюмбум фталат $2\text{PbO} \cdot \text{Pb}(\text{OOC})_2\text{C}_6\text{H}_4$;
- двохосновний плюмбум фосфіт $2\text{PbO} \cdot \text{PbHPO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- плюмбум стеарат $\text{Pb}(\text{OOC}-\text{C}_{17}\text{H}_{35})_2$.

На сьогодні трьохосновний плюмбум сульфат є найпоширенішим термостабілізатором при виготовленні трубопроводів і профілів із жорсткого ПВХ. Двоосновний плюмбум фталат є стабілізатором для більшості продуктів еластичного ПВХ.

Механізм стабілізації свинцевими стабілізаторами. Найважливішою перевагою основних солей Плюмбуму є здатність до утворення комплексів, які необхідні для стабілізації лабільних атомів Хлору. Всі вони володіють здатністю нейтралізувати HCl за рахунок присутнього в них PbO . PbO вступає в хімічну реакцію або з вільною стеариною кислотою, або з пластифікатором на основі складного естеру. Ця реакція відбувається з утворенням карбоксилатів Плюмбуму, які здатні заміщувати лабільні йони Хлору ПВХ карбоксилатними лігандами, які не так легко вивільнюються при нагріванні.

Свинцеві стабілізатори в змозі реагувати з HCl з утворенням нерозчинного у воді хлориду свинцю (нерозчинними є лише хлориди Pb , Ag і Hg). На відміну від хлоридів деяких інших металів, хлорид свинцю не чинить дестабілізуючої дії на ПВХ. Хлорид свинцю інертний.



Соли металлов

Вироби, термостабілізовані свинцем, складають більше 75% від загального обсягу виробництва ПВХ виробів. Застосування свинцевих недорогих термостабілізаторів (в основному це комплексні карбоксилати свинцю) дозволяє екструдувати будівельні ПВХ-профілі з відмінною тепловою і світловою стабільністю, діелектричної константою, нульовим водопоглинанням, відмінною стійкістю до механічних динамічних і статичних навантажень. Подібні ПВХ-компаунди широко застосовуються для екструзії питних труб.

Внаслідок токсичності, застосування свинцю строго регулюється особливими промисловими правилами ЄС. Роботи з приготування ПВХ компаундів з різними типами термостабілізаторів строго регламентуються урядовими нормами безпеки за ГДК свинцю, цинку, кадмію, барію. Щомісяця на цих підприємствах держінспекторами перевіряється рівень концентрації речовин у повітрі, воді, крові персоналу.

Слід зауважити, що внесений до складу ПВХ-компаунда свинцевий термостабілізатор вже ніяк не може мігрувати з нього, і свинець не виділяється зі складу стабілізатора навіть при згорянні ПВХ-профілю. Свинець перебуває ніби в двічі зв'язаному стані: з одного боку входить до складу хімічних сполук, які, в свою чергу, знаходяться «усередині» полімерної композиції, причому їх загальна кількість не перевищує декількох відсотків. Тому загрозу для здоров'я свинецьвмісні стабілізатори можуть представляти лише при гіпотетичному попаданні всередину великої кількості подрібненого пластика, або при довготривалому вдиханні парів над поверхнею розплавленого полімеру. Існуючі технології переробки ПВХ і передбачувані умови експлуатації пластикових вікон виключають такі уявні ситуації. Але в даний час зі складу ПВХ-профілів повсюдно виключають свинцеві стабілізатори.

Дослідження на предмет виділення свинцю в питну воду велися більше 40 років у всьому світі. Всі вони виявили, що при дотриманні всіх

технологічних норм при приготуванні ПВХ компаунда і екструзії ПВХ-труб, вміст свинцю після ряду спеціальних провокуючих досліджень менше в 8-10 раз ГДК, визначеної ВООЗ. Численні дослідження національних інститутів не змогли довести, що свинцеві термостабілізатори в будівельних ПВХ профілях викликають ракові захворювання.

Ці висновки містяться в офіційних звітах: Королівської Інспекції Питної Води (Великобританія) за 1995 рік, Шведського Агентства Захисту Навколишнього Середовища, Шведської Асоціації Водопостачання і Каналізації (обидві вони вказали на допустимість застосування в ПВХ трубах для питної води і профілях свинцевих термостабілізатор), Норвезької трубної Федерації, Австрійського Інституту Полімерів (у його дослідженнях були наведені дані про те, що в деяких випадках, вміст свинцю у питній воді міськводопроводу вищий, ніж вміст іонів свинцю у воді з ПВХ-трубопроводів, стабілізованих свинцем).

Треба відзначити, що вироби з ПВХ зі свинцевими термостабілізаторами ніколи не використовуються для прямого контакту з харчовими продуктами. За 50 років в ЄС не було жодного юридично доведеного випадку шкоди, завданої застосуванням ПВХ виробів, стабілізованих свинцевими термостабілізаторами.

На ринку США ці стабілізатори займають менше 15 % – їх використовують при виробництві ізоляційних матеріалів, де їм немає адекватних замінників.

У Німеччині та країнах СНД дозволено використовувати свинцеві стабілізатори в обмеженій кількості (вміст не більше 1%) для труб, що використовуються для систем питного водопостачання.

В Європі сьогодні більшість жорстких ПВХ-сумішей використовують комбіновані добавки, які містять і свинцевий стабілізатор, і парафінову змазку, також спостерігається їх перехід до змішаних металічних кальцій-цинкових добавок чи повністю органічних систем. В Європі плюмбум використовують для виготовлення жорстких трубопроводів і профілів, але виробники зобов'язались замінити значні кількості (50%) до 2010 року і повністю виключити його використання до 2015 року. Покупцеві в ЄС надається повна свобода усвідомленого вибору ПВХ профілів, стабілізованих як Ca/Zn, так і свинцем, оловоорганікою, Ва /Zn і т.п. В Європі працюють над виведенням на ринок “повного пакету добавок”, який буде містити в собі не тільки

термостабілізатор і змащуючу речовину, але і пігмент, полімерні технологічні добавки і модифікатори.

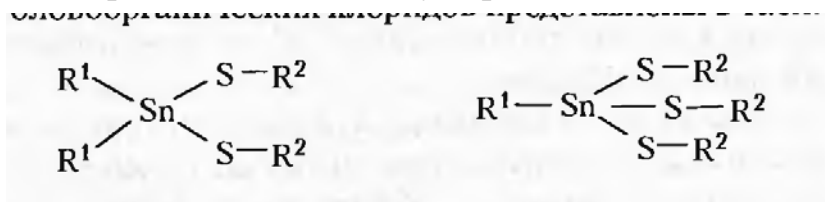
Майбутнє використання стабілізаторів на основі Плюмбуму буде визначатися ринками в Азії і країнах третього світу, де співвідношення ціна/якість є основним визначаючим моментом. Економічні аналізи свідчать, що ринок свинцевих стабілізаторів скоротиться до 30% на наступні 10 років, так як їх використання в Європі і Північній Америці буде обмеженим.

2.1.2. Стануморганічні сполуки є найефективнішими і найдорожчими серед промислових первинних термостабілізаторів. Вони здатні стабілізувати жорсткий ПВХ при вмісті 0,5%. Такий високий рівень ефективності є результатом сумісності з полімером ПВХ.

Оловоорганічні стабілізатори можна поділити на два типи:

- сірковмісні системи – оловоорганічні меркаптиди або сульфіді;
- системи, що не містять сірки – оловоорганічні карбоксилати.

Найпоширеніші стануморганічні сполуки – моно- і діалкілстанум загальної формули $R\text{SnX}_3$ і $R_2\text{SnX}_2$, де R – метил, n-бутил чи n-октил, а X – карбокси-, алкокси-, меркапто- і деякі інші замісники, тобто є складними меркаптоефірами, карбоксилатами або сульфідями:



CH_3- /	$\text{Sn}-R^1$ Метилолово	$S-R^2$ $-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{alkyl}$	Тиогликолят (алкилом чаще всего является этилгексил или изооктил)
$n-\text{C}_4\text{H}_9-$	Бутилолово	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{alkyl}$	Меркаптопропионаты
$n-\text{C}_8\text{H}_{17}-$	Октилолово	$-\text{S}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO alkyl}$	Сложный эфир меркаптоэстапола (так пазываемые обратные эфиры)
		$-\text{S}-\text{alkyl}$	Алкилмеркаптиды
		$-\text{S}-$	Сульфиды

Наприклад, $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{-Sn}-(\text{S}-\text{CH}_2-\text{COO}-\text{C}_8\text{H}_{17})_2$ – дибутилостанум біс-ізооктилмеркаптоацетат має загальну формулу $R^1_2\text{-Sn}-(\text{SR}^2)_2$.

Індивідуальна токсичність СОС значно залежить від структури. Сполуки моноалкілстануму менш токсичні, ніж сполуки діалкілстануму, сполуки

триалкілстануму є сильно токсичними. Крім того, токсичність СОС знижується із зростанням довжини ланцюга алкільних груп -R².

Найбільш важливими стануморганічними стабілізаторами є:

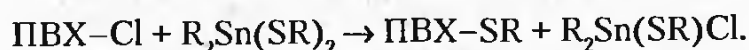
- сульфурвмісні:
 - моно- і дибутилстанум ізооктил меркаптоацетати;
 - моно- і диметилстанум ізооктил меркаптоацетати;
 - моно- і діоктилстанум ізооктил меркаптоацетати;
 - сульфіді моно- і диметилстанум 2-меркаптоетил карбоксилатів;
 - сульфіді моно- і диметилстануму;
- без вмісту сульфуру:
 - дибутилстанум бісалкілмалеати (цис-2-бутендіо́ва малеїнова HOOC-CH=CH-COOH);
 - малеати дибутилстанум лауреатів (C₁₁H₂₃COOH);
 - дилаурати дибутилстануму.

Стануморганічні стабілізатори (СОС) застосовуються в тих випадках, коли потрібна, наприклад, відмінна прозорість виробів у поєднанні з високою термостійкістю; часто вони виконують функції світло-, механо- і біохімічних стабілізаторів, пластифікаторів та ін. Робота з СОС пов'язана з низкою труднощів технологічного характеру, зумовлених часто їх недостатньою сумісністю, схильністю до випотівання, необхідністю спеціального підбору лубрикантів, виділенням в деяких випадках летких продуктів з неприємним запахом.

Механізми стабілізації СОС. Багатофункціональність дії СОС проявляється у здатності зв'язувати вільний HCl, інгібувати термо- і термоокиснювальний розпад ПВХ, інгібувати радикальні реакції в полімері і зшивання макроланцюгів, сповільнювати зміну забарвлення при розпаді ПВХ, помітно знижувати і стабілізувати в'язкість розплаву композицій і ін.

СОС, такі як дибутилстанум біс-ізооктилмеркаптоацетат, здатні стабілізувати ПВХ за кількома механізмами:

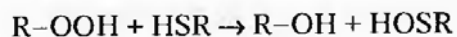
- 1) заміщувати лабільні хлориди:



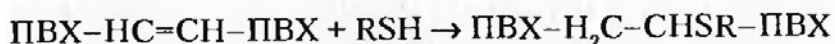
- 2) нейтралізовувати HCl і генерувати меркаптан:



3) меркаптан може далі руйнувати гідропероксиди:



або приєднуватися до полієнових послідовностей:



Відмінна перевага стануморганічних меркаптидів у порівнянні з стануморганічними карбоксилатами передусім зумовлена антиокисною дією Сульфуру і перевагою меркаптид-лігандів у порівнянні з карбоксилатними лігандами як нуклеофілів. Це пояснюється більшою поляризованістю електронної густини, зв'язаною з наявністю Сульфуру у порівнянні з Оксигеном в їх структурах.

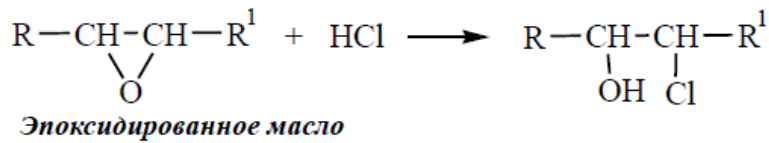
Стабілізатори на основі Стануму, у складі яких міститься Сульфур (меркаптиди стануму), відрізняються високою ефективністю і прозорістю кінцевих продуктів, однак їх недоліком є неприємний різкий запах, слабка світлостійкість і сульфурне забарвлення. Недолік світлостійкості можна усунути за рахунок використання УФ-поглиначів і TiO_2 -пігментів.

Стабілізатори, у складі яких відсутній Сульфур, ефективні для захисту від довготривалого низькотемпературного старіння, від світлового старіння, вони практично не мають запаху. Недоліком є відносно висока вартість. Стануморганічні карбоксилати мають найширше використання в покриттях на підлогу, пластизолях і погодостійких прозорих покриттях.

2.1.3. Змішані металічні стабілізатори, зокрема, металічні мила (солі жирних кислот): кальцієві, цинкові, кадмієві та барієві.

Вони є складними сумішами солей металів і мил з відповідними синергетичними добавками, і містять зазвичай від 3 до 8 індивідуальних компонентів.

Синергетичні добавки посилюють дію мил на основі змішаних металів через різні механізми. Ними можуть бути епоксіполуки (складні епоксіестери), фосфіти складних естерів, високомолекулярні спирти, дикетони, які мають різні механізми дії, наприклад, епоксіполуки функціонують насамперед як абсорбенти HCl:



Дуже важливою властивістю цих термостабілізаторів є взаємне посилення їх дії (**синергізм**), тому дуже часто для термостабілізації використовувати не один, а два і більше види термостабілізатора. Наприклад, якщо додати в ПВХ одну вагову частину барій стеарату і одну вагову частину кадмій стеарату, термостабільність суміші ПВХ буде набагато вище, ніж якщо ми додамо тільки дві (і навіть три) частини тільки барій стеарату або тільки кадмій стеарату. За рахунок синергічного ефекту вони є особливо ефективними стабілізаторами і застосовуються в комбінації, як правило, двох металів, а іноді і більшого їх числа.

На рис. 5.1. представлений синергетичний ефект барій стеарату і цинк стеарату. Максимальний синергетичний ефект досягається зазвичай при молярному співвідношенні двох мил 1:1.

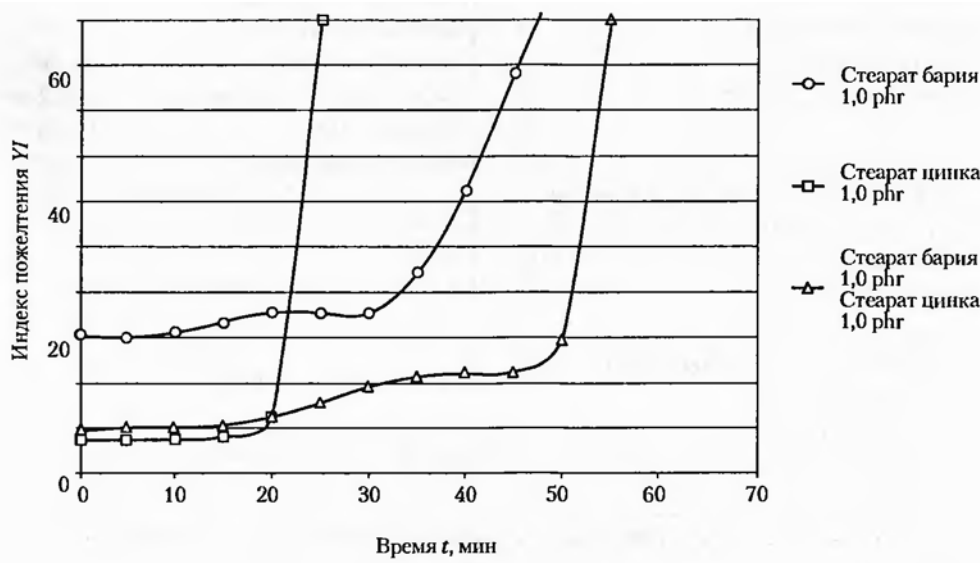


Рис. 5.1. Синергізм між барій і цинк карбоксилатами, оцінений за ефектом пожелтіння (індекс пожелтіння) в залежності від часу t в тесті на термічну стабільність при 190°C.

Є тверді, рідкі і пастоподібні форми стабілізаторів:

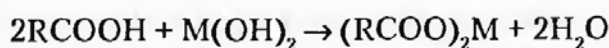
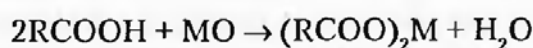
Таблица 4.5. Типичные твердые соединения смешанных металлов

Барий кадмий (вспомогательный смазывающий агент)		Барий цинк (высокоэффективный)	
Стеарат бария	60	Стеарат бария	35
Стеарат кадмия	30	Стеарат цинка	25
Ирганокс 1076	10	Гидроталькит	33
	100	Стеарилбензоил метан	3
Барий кадмий (устойчивый к УФ)		Ирганокс 1010	4
Лаурат кадмия	50		100
Лаурат бария	25	Кальций цинк (покрытие полов)	
Пентаэритритол	20	Стеарат кальция	10
Бисфенол А	5	Стеарат цинка	20
	100	Цеолит	65
		Ирганокс 1076	5
			100

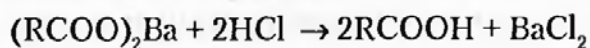
Таблица 4.6. Типичные жидкие соединения смешанных металлов

Барий кадмий цинк (общего назначения)		Кальций цинк (пластизоль)	
Ноилфенат бария	25	Неодеканоат кальция	10
2-этилгексоат кадмия	15	Неодеканоат цинка	10
2-этилгексоат цинка	2	Тридецил фосфит	30
Дифенил децил фосфит	33	Жирная кислота талового масла	7
Уайт-спирит	25	Ирганокс 1076	3
	100	Октилэпоксисаллат	40
Барий цинк (высокоэффективный)			100

Для одержання металевих миль використовуються наступні органічні кислоти: лауринова кислота $C_{11}H_{23}COOH$, стеаринова кислота $C_{17}H_{35}COOH$:

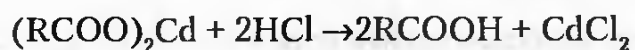


Механізм стабілізації змішаними металічними стабілізаторами. Мила лужноземельних металів групи ІА, таких як Барій і Кальцій, володіють йонним характером, і вважається, що вони функціонують як стабілізатори ПВХ найперше за рахунок нейтралізації HCl :

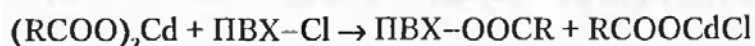


Вони не заміщують лабільні хлориди.

Мила важких металів групи ІВ, такі як Кадмій і Цинк, здатні нейтралізувати HCl :



Але найважливішим є те, що вони здатні працювати як первинні стабілізатори за нуклеофільним механізмом заміщення лабільних хлоридів:



Карбоксилат кадмію забезпечує хороший початковий колір, але погану стабільність кольору, у той час як карбоксилат барію надають зворотну дію. Комбінація цих двох солей дає хороший початковий колір і стабільність кольору. В результаті введених у всьому світі обмежень на використання

кадмію в термостабілізаторах ПВХ, він присутній в менш ніж 4% цих сполук. Застосування барій-кадмієвих стабілізаторів припиниться впродовж найближчих років.

Барій продовжують використовувати в 25% всіх термостабілізаторів переважно для еластичного ПВХ. Найчастіше його комбінують із сполуками Цинку в рідких або твердих змішаних стабілізаторах.

Застосування кальцій-цинкових стабілізаторів дозволяє отримувати ПВХ-профілі, як жорсткі, так і пластифіковані, найширшого застосування з хорошими механічними, діелектричними, органолептичними властивостями і хорошою погодостійкістю. У виробництві будівельних профілів впродовж 20 років використовують суміш карбоксилатів кальцію і цинку. Цю суміш особливим способом додають в екструзійний ПВХ-компаунд при виготовленні його в спеціальних комбінованих змішувачах періодичної дії. Відповідно до висновку «Директиви з хімікатів для полімерної промисловості ЄС», кальцій-цинк-стабілізатори та солі більшості кислот визнані нетоксичними і негенеруючими токсичних речовин в сполученні з іншими добавками в ПВХ-компаунді.

Тому стабілізовані кальцій-цинком ПВХ-компаунди широко застосовуються для виготовлення різних медичних трубок, крапельниць, катетерів, мішків для зберігання і переливання крові, жорстких і напівжорстких простих і бар'єрних плівок для упаковки харчових продуктів і плодів, трубопроводів для питної води і т.п

Використання ПВХ-профілів, стабілізованих кальцій-цинком, стає все популярнішим у виробництві електрокабельної ізоляції, труб, сайдинга і кледдінг-панелей. У Європі в 1998 р. обсяг споживання кальцій-цинкових стабілізаторів для виробництва труб і кабельної ізоляції склав менше 2% загального їх споживання, для виробництва віконних і оздоблювальних профілів – менше 7%. Зараз обсяги їх споживання збільшуються, особливо для екструзії різноманітних плівок, де в основному застосовуються барій-цинк-карбоксилат.

Найголовніші переваги використання змішаних металічних стабілізаторів – гнучкість і універсальність, – зв'язані з їх принциповим недоліком – необхідністю тісної співпраці між споживачем і постачальником для забезпечення якнайкращого ефекту. Споживачам також хотілось б

використовувати меншу кількість типів сполук при розширенні сфери їх використання. Кальцій-цинкові термостабілізатори є комплексними і більш дорогими в порівнянні з традиційними свинцевими і металевими милами через необхідність застосовувати їх зі спеціальними добавками.

За законами ринку, в майбутньому виробники напевно запропонують ще більш дорогі профілі, стабілізовані більш екологічними компонентами, якщо тільки покупці будуть більше за них платити.

Також використовують такі органічні стабілізатори як меламін, похідні карбаміду та тіокарбаміду, епоксісполуки.

Найпоширенішими в Україні є: солі стеаринової кислоти $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ (барій, кальцій, кадмій, плумбум і цинк стеарати), солі плумбуму (триосновний плумбум сульфат). Іноді використовують стануморганічні сполуки (переважно типу діалкілкарбоксилатів або діалкілтіокарбоксилатов).

Досвід застосування різних стабілізаторів показав, що один якийсь стабілізатор не може бути економічно- та технічно вигідний для всіх випадків переробки полімеру та експлуатації виробів. Тому застосовується суміш різних стабілізаторів. Так, термостабілізатори, як правило, суміщають зі світлостабілізаторами, які поглинають ультрафіолетові промені. Підвищенню світлостійкості ПВХ сприяють також стануморганічні сполуки (станум дибутилділаурат, станум дибутилмалеїнат та ін.).

2.2. Антиоксиданти

Крім стабілізаторів, що застосовуються для захисту полімеру від дегідрохлорування, в ПВХ вводять **антиоксиданти**, основна роль яких – захист полімерних ланцюгів, пластифікаторів і модифікаторів від окиснення при високих температурах в процесі переробки і для уповільнення деструкції під час зберігання та експлуатації виробу. Також дані добавки застосовуються і для захисту полімеру при роботі в агресивних середовищах.

Антиоксидантами або **вторинними стабілізаторами** для ПВХ служать похідні фенолів і бісфенолу, гідрохінон, похідні сечовини і тіосечовини, органічні фосфіти (останні виконують одночасно функцію комплексоутворюючих агентів, що пригнічують шкідливий вплив хлоридів заліза, цинку, кадмію і т.д.). Ці хлориди можуть утворитися при взаємодії відповідних термостабілізаторів з HCl, який виділяється з ПВХ при високих температурах. Що ж до власної шкідливості антиоксидантів, їх «доступність» для організму незначна через їх невеликий вміст в полімерній композиції (1-2%), високі температури плавлення і низьку леткість. Більш того, деякі антиоксиданти фенольного типу («Іонол» або «Агідол») використовуються в експериментах з профілактики та лікування деяких онкологічних захворювань і в складі харчових консервантів.

2.3. Світлостабілізатори вводять в матеріали, призначені для експлуатації поза приміщеннями. В основному їх дія зводиться до поглинання активної частини випромінювання і екранування полімеру. Вони дозволяють тривалий час зберігати первісний колір виробу і його механічну міцність, забезпечуючи захист від ультрафіолетових променів.

В якості діючої речовини застосовують похідні бензонітрізола, бензофенону, кумарину, саліцилової кислоти, нікелеві і кобальтові солі заміщених фенолів, метил-, феніл-, чи β -бутоксіетилсаліцилати. Вони ефективні навіть при дуже низьких концентраціях (менше 0,1%). З цієї причини і з урахуванням їх низької летючості навіть при високих температурах (при переробці) їх вклад в загальну «шкідливість» дуже малий.

Комбіновані добавки світлостабілізатори + антиоксидант, набули широкого поширення у виробництві сільськогосподарських плівок. Подібна плівка служить від трьох до п'яти років, не змінюючи ні прозорості, ні

бар'єрних властивостей. Комбіновані добавки дозволяють використовувати полімер після вторинної переробки за прямим призначенням.

3. Пластифікатори.

В 1951 році Міжнародний союз теоретичної та прикладної хімії IUPAC розробив загальноприйняте визначення **пластифікатора** як речовини, яка вводиться в матеріал для збільшення еластичності та здатності перероблюватися. В 2003 році світовий ринок пластифікаторів складав більше 4,6 млн. тон, 90% з яких були пластифікаторами для ПВХ. Пластифікатори застосовують також у гумовій і лакофарбової промисловості.

Щоб пластифікатор був ефективним, він повинен бути ретельно перемішаний і включений в матрицю полімеру ПВХ. Зазвичай це досягається нагріванням і змішуванням до тих пір, поки або полімер не розчиниться в пластифікаторі, або пластифікатор не розчиниться в полімері. Утворення істинного розчину пластифікатора в полімері прийнято називати **сумісністю**. Пластифікований полімер далі формується і охолоджується.

Пластифікатори – органічні рідини з високими температурами кипіння, малим парціальним тиском парів та низькими температурами замерзання, які здатні суміщатися з полімерами в різних співвідношеннях і направлено регулювати їх фізико-механічні властивості. Їх вводять в полівінілхлоридні пластмаси з метою одержання матеріалів, м'яких при звичайних температурах і володіючих хорошими властивостями при низьких температурах.

Їх застосування призводить до зниження температури склування і температурної області пластичної деформації, підвищенню еластичності, поліпшення морозостійкості ПВХ. Якщо чистий ПВХ стає крихким при температурі 70-80 ° С, або як кажуть, має температуру склування 70-80 ° С, то шляхом змішування його з різними пластифікаторами в різних співвідношеннях можна отримувати матеріали з температурою склування -40 ° С і нижче. Невеликі кількості пластифікаторів вводять в полівінілхлоридні пластмаси для полегшення їх переробки.

Пластифікатори, придатні для пластифікації ПВХ, повинні містити полярну і неполярну частини. Роль неполярної (аліфатичної) частини молекули пластифікатора полягає в екрануванні диполів, полярної – в сольватації макромолекул ПВХ.

У відповідності із змащуючою теорією пластифікації із нагріванням системи молекули пластифікатора дифундують у полімер і послаблюють полімер-полімерні взаємодії (сили Ван дер Ваальса). Тут молекули поведуть себе як екрани, які знижують міжполімерні сили взаємодії і попереджують утворення жорсткої полімерної сітки. Це дозволяє полімерним ланцюгам швидко рухатися, в результаті чого збільшується гнучкість, м'якість і здатність розтягуватися.

Тобто, дію пластифікаторів можна уявити собі схематично таким чином: молекули пластифікатора, проникаючи між макромолекулами полімеру, "розсувають" останні, сольватують їх, розділюючи групи, що взаємодіють, і екрануючи полярні групи, порушують регулярність і впорядкованість макромолекул полімеру і, тим самим, сильно послаблюють міжмолекулярні і внутрішньомолекулярні сили, підвищуючи рухливість молекул і сегментів ланцюгів полімеру.

Ефективність дії пластифікатора залежить від його сумісності з полімером. Пластифікатор відділяється («випотіває») при його вмісті вище деякої межі, що визначає нижню температуру експлуатації пластифікованого полімеру, оскільки сумісність падає з пониженням температури. Внаслідок складних фізико-механічних процесів, що протікають при виробництві пластифікованих ПВХ-матеріалів, через утворення гетерогенної системи хімічно незв'язаних компонентів, до пластифікаторів пред'являється досить велике коло вимог. Ось ряд умов, яким повинен відповідати пластифікатор:

а) термодинамічна сумісність з полімером, що забезпечує утворення істинного розчину пластифікатора в полімері; б) нелеткість; в) відсутність випотівання з полімерної матриці; г) нетоксичність; д) хімічна стійкість; е) температура розкладання пластифікатора не повинна бути нижче температури переробки полімеру.

В залежності від розчинюючої здатності по відношенню до полівінілхлориду пластифікатори можна розділити на **первинні** та **вторинні**.

До **первинних** відносять пластифікатори, які добре суміщаються з полівінілхлоридом і зберігають цю сумісність в умовах експлуатації матеріалу: складні ефіри фталевої, себацінової, адипінової та інших двоосновних кислот, а також ряд складних ефірів фосфорної кислоти та ін. Їх вводять в кількості 5-

50% від маси полівінілхлориду (в залежності від необхідних властивостей полівінілхлоридних пластмас).

Вторинні пластифікатори (хлоровані парафіни і деякі висококиплячі ароматичні вуглеводні) обмежено сумісні з полівінілхлоридом; їх самостійно не застосовують, а замінюють ними частину первинних пластифікаторів з метою зниження вартості матеріалу або надання йому спеціальних властивостей.

Сучасною промисловістю освоєний досить широкий асортимент пластифікаторів (близько 200 найменувань). Практично всі відомі класи пластифікаторів є полярними сполуками. Пластифікатори при кімнатній температурі являють собою в'язкі маслянисті рідини.

Найбільше промислове застосування як пластифікатори знайшли складні ефіри – похідні органічних кислот (діефірні пластифікатори – діоктіладипінат, діоктилфталат), ортофосфорної кислоти (фосфорорганічні пластифікатори), а також складні поліефіри. Основний обсяг виробництва пластифікаторів (80-90%) припадає на діефірні пластифікатори. В даний час велика частина діефірних пластифікаторів припадає на фталатні (більше 60%).

Найбільш поширеним в Україні в даний час є пластифікатор діоктилфталат (ДОФ). Залежно від якості, колір ДОФ може змінюватися від світло-жовтого до темно-коричневого. Темне забарвлення ДОФ говорить про те, що він не пройшов спеціальної очистки, яка є досить дорогою стадією процесу його отримання.

Кольоровість пластифікатора впливає на кольоровість готового продукту, тому ДОФ темного забарвлення не слід застосовувати для виготовлення прозорих пластикатів, особливо медичного та харчового призначення та інших пластикатів, де є високі вимоги до кольору або прозорості.

Іншим важливим показником якості ДОФ є його діелектричні властивості (величина питомого об'ємного електричного опору). Далеко не завжди ДОФ з хорошими показниками по кольоровості має гарні діелектричні властивості, при цьому зовні привабливий і з хорошою кольоровістю продукт абсолютно непридатний для випуску ізоляційних марок пластикату з високими вимогами за питомим об'ємною електричному опору.

У порівнянні з ДОФ діелектричні властивості ДОА (питомий об'ємний електричний опір) гірше в 10 разів.

Імпортні пластифікатори ДОФ в суміші з ДОО можуть з успіхом застосовуватися для випуску прозорих пластикатів в, т.ч. медичного та харчового призначення, а також для пластикатів використовуваних для виготовлення оболонки кабелів. Іншим досить поширеним пластифікатором є діалкілфталат (ДАФ). За своїми властивостями він досить близький до ДОФ, однак має більш низькі діелектричні і характеристики, а також не може бути використаний для виробництва пластикатів харчового і медичного призначення.

Зменшуючи міжмолекулярної взаємодії, пластифікатор змінює і ряд фізичних властивостей полімерів. Перш за все зростає деформованість при певному зниженні міцності і твердості. Полімер стає м'якший, еластичніший. Жорсткий полівінілхлорид – вініпласт при введенні пластифікаторів перетворюється на м'який пластикат, крім того, кілька знижуються температури розм'якшення і плавлення.

Допустима концентрація різних пластифікаторів в полівінілхлориді (в мас. ч. на 100 мас. ч. полімеру): дибутилфталат, трикрезилфосфат, ді (2-етилгексил) адипінат – 100, діоктилфталат – 90, трифену фосфат – 20. При більш високих концентраціях можливе виділення «зайвої» частини пластифікатора на поверхні виробу, так зване випотівання.

Пластифікатори малолеткі, температура кипіння ДОФ при атмосферному тиску складає 380° С. Температура застигання ДОФ становить -50° С.

Пластифікатори є токсичними продуктами, ГДК парів пластифікатора ДОФ становить 1,0 мг\м³, проте зважаючи на його малу леткість, ймовірність досягнення такої концентрації парів у повітрі виробничих приміщень досить мала.

Якщо порівнювати шкідливість різних добавок, то найбільші неприємності (навіть у порівнянні зі свинцевими стабілізаторами) можуть доставити саме пластифікатори, але тільки при виконанні «спеціальних чи особливих» умов: при високих температурах і високих концентраціях в полімері. В матеріалі пластикових вікон пластифікатори використовувалися лише в 50-х роках, коли виготовляли металеві рами, облицьовані м'яким або напівм'яким ПВХ.

Допоміжними стабілізуючими агентами, які виконують одночасно роль пластифікаторів є епоксидні смоли і епоксидовані рослинні масла (в'язкі рідини

світло-жовтого кольору). Ці сполуки, так само, як і пластифікатори, зазвичай не входять до складу ПВХ-профілів для пластикових вікон.

4. Інші добавки до ПВХ.

4.1. Змащуючі речовини та модифікатори. Яким же чином можна переробити жорсткий непластифікований ПВХ, схильний до термо- і механодеструкція навіть у присутності стабілізаторів, щоб він зберіг твердість і міцність, які дуже важливі для конструкційних матеріалів? Крім того, бажано надати полімеру морозостійкість і ударостійкість. Для вирішення цих завдань використовують відповідно мастила і модифікатори.

Змащуючі речовини (мастила або лубриканти) – необхідний компонент всіх жорстких (що не містять пластифікатора) полівінілхлоридних пластмас. Речовини призначені для зниження тертя розплаву ПВХ-композиції до поверхні робочих частин обладнання для переробки або для зниження внутрішнього тертя матеріалу композиції.

В залежності від ступеня сумісності з ПВХ лубриканти зазвичай поділяють на зовнішні і внутрішні, хоча це поділ певною мірою умовний. Зовнішні лубриканти (наприклад, парафіни, воски, низькомолекулярний поліетилен) виділяються з розплаву на поверхню розділу: розплав – стінки обладнання, зменшуючи внутрішнє тертя. Змащувачі також необхідні для запобігання прилипання виробів до поверхні формуючого інструмента. При охолодженні розплаву змащувачі мігрують до поверхні виробу, утворюючи захисний антиадгезійний шар. І в той же час роблять поверхні плівок та інших полімерних виробів більш гладкою, блискучою і глянцевою. Зменшують коефіцієнт тертя готових виробів.

Внутрішні змащувачі (моноефіри гліцерину, стеарати металів та інші мила) залишаються в розплаві; розподіляючись між елементами надмолекулярної структури полімеру, вони впливають на в'язкість розплаву і розподіл швидкостей течії за профілем каналу. Зменшення в'язкості розплаву відчутно підвищує продуктивність екструзії.

Для досягнення максимального ефекту часто використовують комбінації різних мастил. Таким чином, за механізмом дії мастила істотно відрізняються від пластифікаторів. Мастила ефективні в малих концентраціях, їх вміст часто

не перевищує 1%, але, тим не менш, вони роблять помітний вплив на фізико-хімічні властивості матеріалу.

Зовнішні змащувачі (поліетиленовий віск, парафін і стеаринова кислота, силікони) нетоксичні, зберігають придатність кінцевого виробу для контакту з харчовими продуктами. Внутрішніми мастилами для віконних ПВХ-профілів служать термостабілізатори – стеарати металів.

Модифікатори додають до полівінілхлорид (у кількості до 10-15%) з метою поліпшення його перероблюваності та підвищення ударної в'язкості. В якості модифікаторів застосовують акрилові сополімери (зазвичай потрійні кополімери акрилонітрилу з бутадієном і стиролом), хлорований поліетилен і каучуки. Незважаючи на деяке зниження фізико-механічних властивостей і теплостійкості, модифіковані пластмаси знаходять широке застосування завдяки зниженій крихкості при звичайних і низьких температурах. Модифікатори широко використовуються для отримання нетоксичних композицій харчового і медичного призначення.

4.2. Наповнювачі та інші добавки

Слід згадати ще про один важливий класі добавок в ПВХ – **наповнювачах**. Введення наповнювачів в полівінілхлоридні пластмаси обумовлено головним чином прагненням до зниження їх вартості, а також можливістю надання їм різних властивостей (наприклад, непрозорості, світлостійкості, збільшення електричного опору, підвищення твердості та ін.). Вибір наповнювача залежить від вимог, що пред'являються до властивостей матеріалу та його вартості. При цьому необхідно враховувати, що залежність деяких властивостей пластмас від змісту наповнювача проходить через максимум (наприклад, міцність, електрична провідність).

В якості наповнювачів застосовують каолін, тальк, азбест, слюду, крейда, діатомову землю (пористий матеріал природного походження, утворений із скам'янілих діатомових водоростей; матриця складається з $m\text{SiO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ та домішок оксидів алюмінію, феруму, кальцію, магнію), сульфат барію та ін. Кількість наповнювача може коливатися від 2-3 до 100% і більше (від маси полівінілхлориду) залежно від природи наповнювача і призначення пластмас. Ці наповнювачі застосовуються для заміни ПВХ в композиції з метою її здешевлення.

В якості наповнювачів для додання ПВХ спеціальних властивостей використовують: гідроксид алюмінію, триоксид сурми, аеросил. Перші дві речовини є **антипіренами** і служать для зниження горючості ПВХ-композицій; аеросил покращує діелектричні властивості композицій.

Більшість наповнювачів не є токсичними речовинами і можуть застосовуватися для виготовлення композицій харчового і медичного призначення.

Крейда у вигляді тонко- та середньодисперсних фракцій широко використовується для наповнення ПВХ-профілів для пластикових вікон. Недолік крейди – гідрофільність та наявність кристалізаційної води. Останню доводиться попередньо видаляти. Гідрофільність буде проявлятися лише при великих кількостях крейди у складі композиції.

Антипірен і одночасно наповнювач – триоксид стибію – сильнотоксична речовина. Але він використовується лише в технічних виробках, до яких пред'являються підвищені вимоги по вогнестійкості, але містять велику кількість горючих пластифікаторів (ПВХ набуває горючість при утриманні пластифікаторів вище 25%), наприклад, в різних силових кабелях, що застосовуються у виробничих приміщеннях. Слід зазначити, що його кількість в композиціях не перевищує 1-3% (це відноситься і до інших антипіренів).

В даний час у складі пластикатів використовують і інші менш шкідливі антипірени (складні ефіри фосфорної кислоти, бромвмісні сполуки). Всі вони є високоплавкими і малолеткими сполуками. Приклади: тетрабромпарахлорол, температура початку плавлення не нижче 165° С, масова частка летких речовин не більше 0,3%; гексабромціклододекан – температура початку плавлення не нижче 175° С, масова частка летких речовин не більше 0,6%; декабромдіфенілоксид – температура початку плавлення не нижче 280° С, масова частка летких речовин не більше 0,1%. З урахуванням невеликого вмісту в ПВХ-пластикату даних антипіренів, частка летких речовин мізерна.

Пігменти – речовини призначені для забарвлення ПВХ-композицій в різні кольори. Для фарбування ПВХ застосовуються: неорганічні пігменти – свинцеві крони, діоксид титану, залізно-окисні пігменти, сажа та інші, а також органічні пігменти – блакитний фталоціаніновий, зелений фталоціаніновий, антрахінонові пігменти та інші. Розчинні в полімері органічні барвники застосовуються порівняно рідко для забарвлення полівінілхлоридних

пластмас, головним чином прозорих. Їх основний недолік – невисока стійкість і міграція. Найбільш використовуються мінеральні пігменти. Неорганічні пігменти є негорючими речовинами.

В полівінілхлоридні пластмаси, призначені для експлуатації в спеціальних умовах, крім перерахованих вище інгредієнтів, часто вводять **додаткові добавки**.

Так, полівінілхлоридні пластмаси як і багато інших полімерних матеріалів, схильні до дії бактерій і грибків. Для запобігання цього впливу використовують фунгіциди: неорганічні сполуки миш'яку і міді, оловоорганічне сполуки, меркаптани і четвертинні амонієві сполуки. Загальний вміст їх у пластмасі може міститися від 0,1 до 5%.

Антистатика дозволяють позбавитися від статичного ефекту, властивого всім полімерам. Позбутися його іноді не просто бажано, але іноді й просто необхідно. Наприклад, при виготовленні корпусів під аудіо та відеотехніку. Діючою речовиною, найчастіше, служать похідні четвертинних амонієвих основ, довголанцюгові аліфатичні аміни та аміді в кількості від 0,5 до 1,5%. Оскільки антистатика по хімічній природі подібні зі змащувачами речовинами і можуть мати змащувачу дією, вміст цих двох компонентів матеріалу має бути скориговано.

Освітлювачі. Для додання полівінілхлоридним пластмасам привабливого вигляду, зокрема для компенсації жовтуватого відтінку, в них вводять так звані освітлювачі, наприклад, тінопал, білофори (в дуже малих кількостях – від 0,001 до 0,05%, тому що вони прискорюють світлове старіння пластмаси). Дія освітлювачів засноване на тому, що вони люминесціюють голубуватим світлом при порушенні ультрафіолетової частиною спектру.

Порофори. Для отримання пористих виробів до складу ПВХ композицій уводять спеціальні добавки порофори що дозволяє отримувати матеріали з густиною в 1,5-2 рази меншою в порівнянні з монолітним матеріалом.

