



# **Некоторые аспекты антагонизма добавок в термопластичных композиционных материалах**

**А.И. Екимов  
О.Б. Кулачинская  
И.Л. Айзинсон**

20.04.2007 г, Москва



**При составлении рецептур термопластичных композиционных материалов во многих случаях необходимо учитывать возможный антагонизм (в т.ч. неблагоприятное влияние) добавок, что приводит к нежелательным последствиям с точки зрения физико-механических показателей готовых компаундов, цвета, срока службы изделий и т.п.**

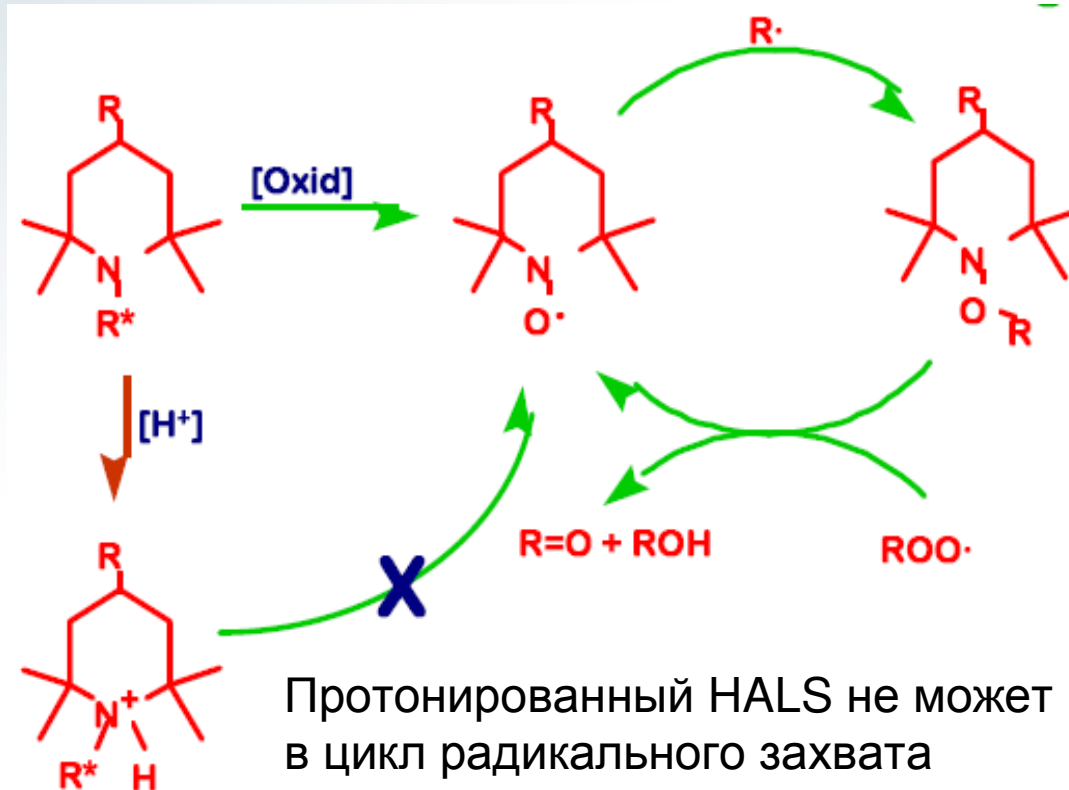
**В данной презентации приводятся некоторые примеры (по литературным данным и собственному опыту компании «Полипластик»).**



# Стабилизаторы

Инактивация стабилизаторов на основе пространственно-затрудненных аминов (HALS) в присутствии примесей кислого характера

Общепринятый механизм действия (по материалам ф. СИБА)





# Стабилизаторы

## Антагонизм тиосинергистов с HALS:

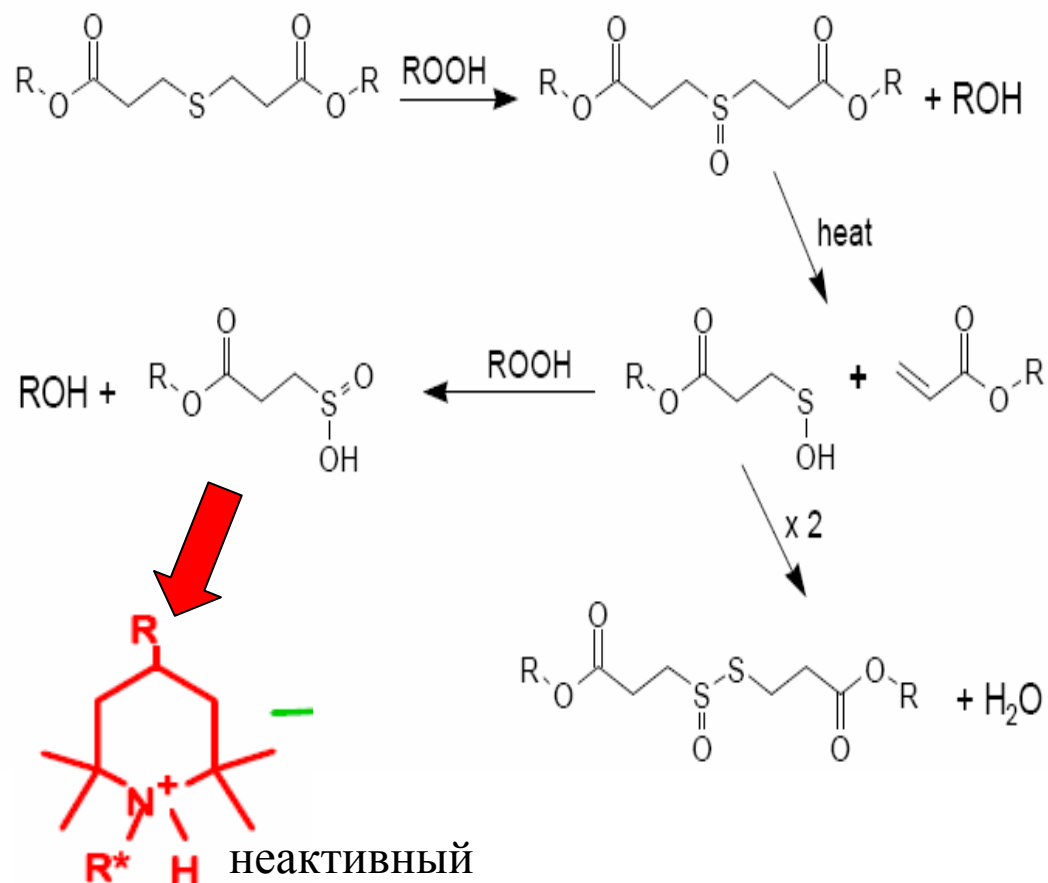
кислотные продукты реакции тиосинергистов с гидроперекисями – инактивация HALS за счет протонирования пиперидинового азота.

Следствие – снижение УФ-стабильности почти в 2 раза (в особенности в присутствии влаги).

(по м-лам ф. Great Lakes)

## Тиосинергисты.

Механизм действия (ПО).



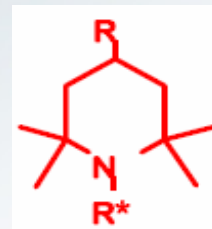
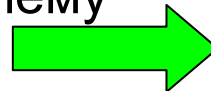


# Стабилизаторы

## Антагонизм HALS и некоторых антипиренов

В присутствии бром – и фосфорсодержащих антипиренов (а также в композициях ПВХ) происходит пассивация HALS (протонирование пиперидинового азота галогеноводородными или фосфорными кислотами.

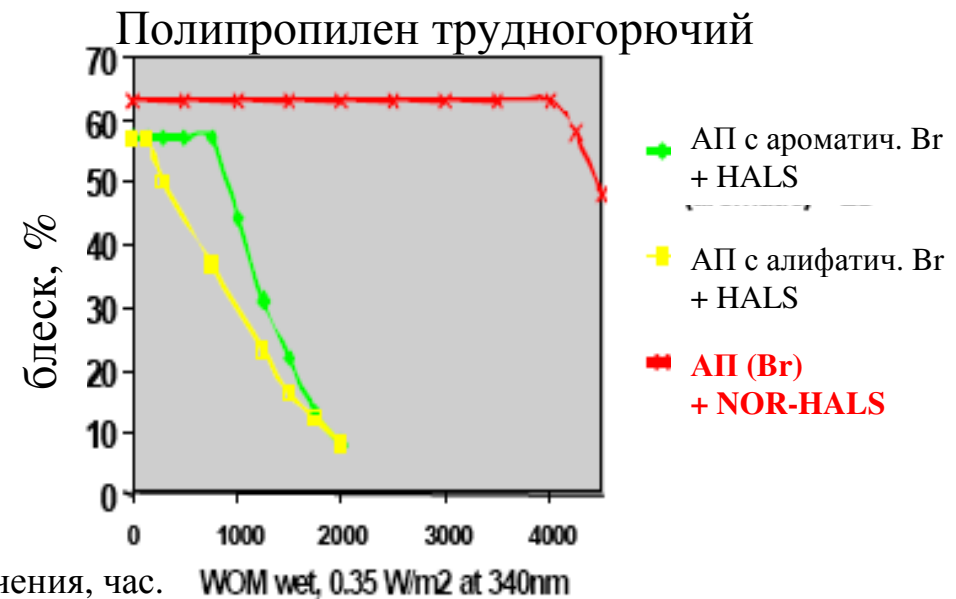
Использование NOR – HALS позволяет решить проблему (ф. СИБА).  
Но: высокая цена!!



+ HBr или фосфорные кислоты



неактивный





# Стабилизаторы

## Медьсодержащие термостабилизаторы для полиамидов.

Совместное их использование с некоторыми фосфорсодержащими вторичными антиоксидантами приводит к восстановлению ионов меди до металла (выпадение золя меди).

Следствие: изменение окраски (буро-фиолетовый оттенок, снижение эффективности)

$\text{Cu (+)} + \text{NaH}_2\text{PO}_3$   
(гипофосфит натрия,  
некоторые фосфиты)

$\text{Cu}$  ↓ (золь)

+ фосфаты



## Стабилизаторы

**В полимерных смесях ПА/ПО медьсодержащие стабилизаторы ПА провоцируют деструкцию полиолефиновой составляющей. Следствие – ухудшение свойств.**

### ПА6 / ПО (компатибилизированная смесь)

Показатель	Фенол/ фосфит	Cu (в ПА)
Ударная вязкость по Шарпи с надрезом, кДж/м.кв.	28	20
Удлинение при разрыве, %	144	39

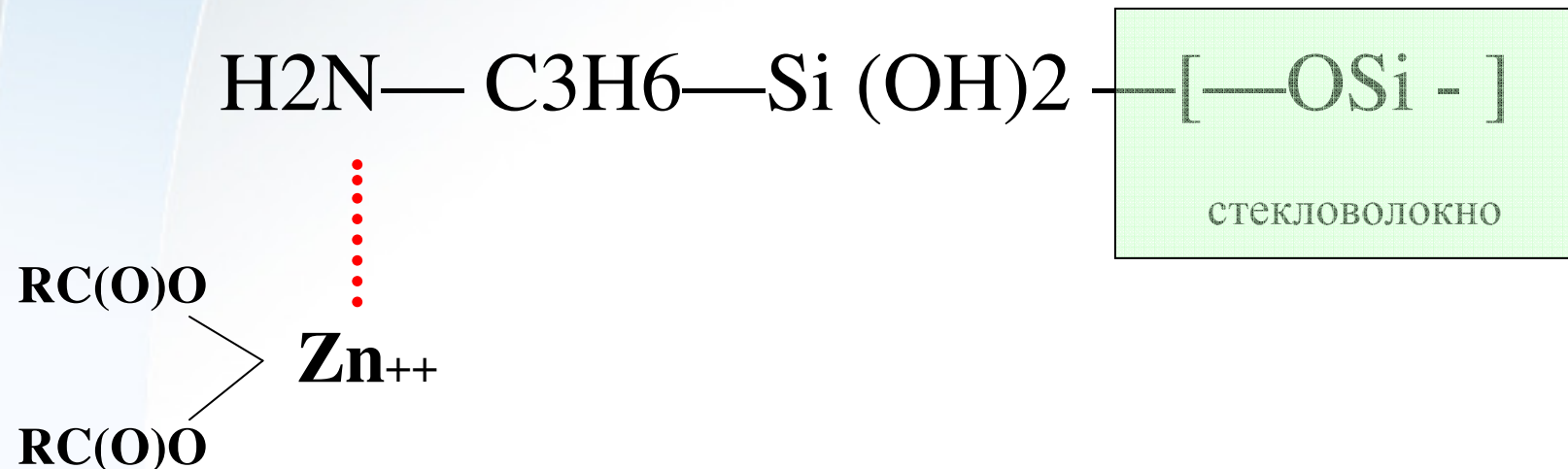
# Лубриканты



## Стеклонаполненный полиамид-6:

некоторые металлические мыла снижают механические свойства композиций:

- стеарат цинка «блокирует» аминогруппу силанового аппрета СВ за счет образования координационной связи металл-азот:





# Лубриканты.

## ПА6 + 30% стекловолокна



Показатель	Без смазки	Стеарат кальция (0,2%)	Стеарат цинка (0,2%)
ПТР (250 градС, 2,16 кгс, г/10 минут)	6	7	10
Прочность при изгибе, МПа	250	240	228
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м.кв.	81	75	65

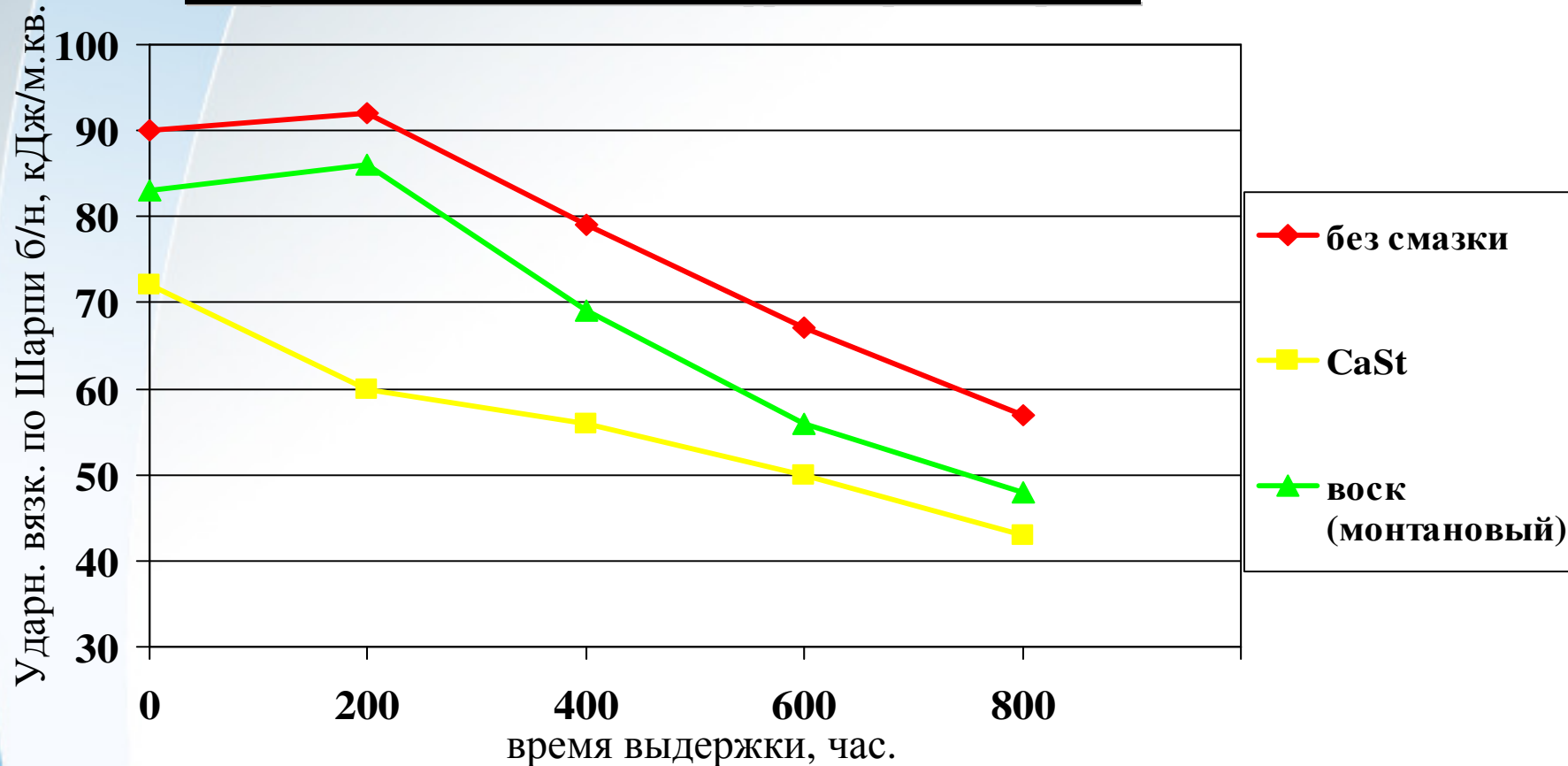
# Лубриканты.



## ПА66 + 30% СВ (гидролизостойкое).

Специфика – кислотная функциональность аппрета СВ.  
Металлические мыла оказывает негативное влияние.

### Старение ПА66 СВ30 в антифризе при 120 град С





# Лубриканты.

В композициях стеклонаполненного ПА6 с функционализированными эластомерами стеараты металлов ухудшают ФМП, в особенности прочность в спае (конкуренция при взаимодействии модификатора с ПА)

Показатель	без смазки	эфирный воск	стеарат кальция	стеарат цинка
Ударная вязкость по Шарпи без надреза, кДж/м.кв.	83	82	75	67
Ударная вязкость по Шарпи (ЛХС), кДж/м.кв.	23	22	17	16

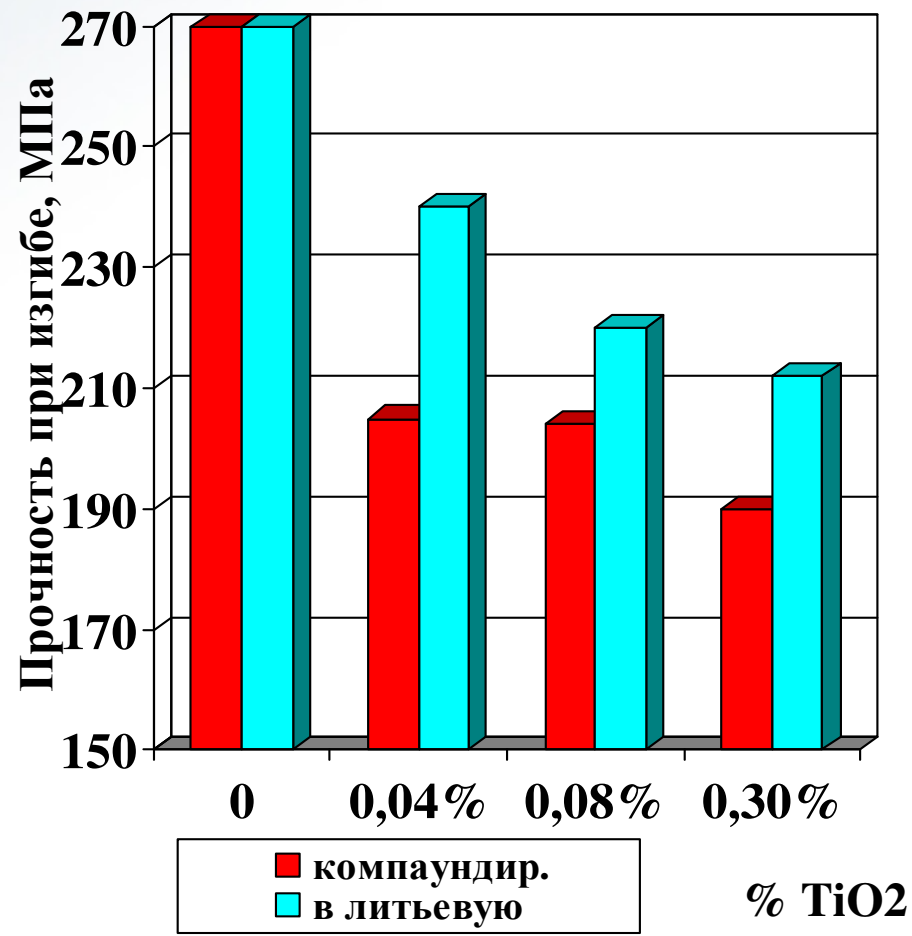
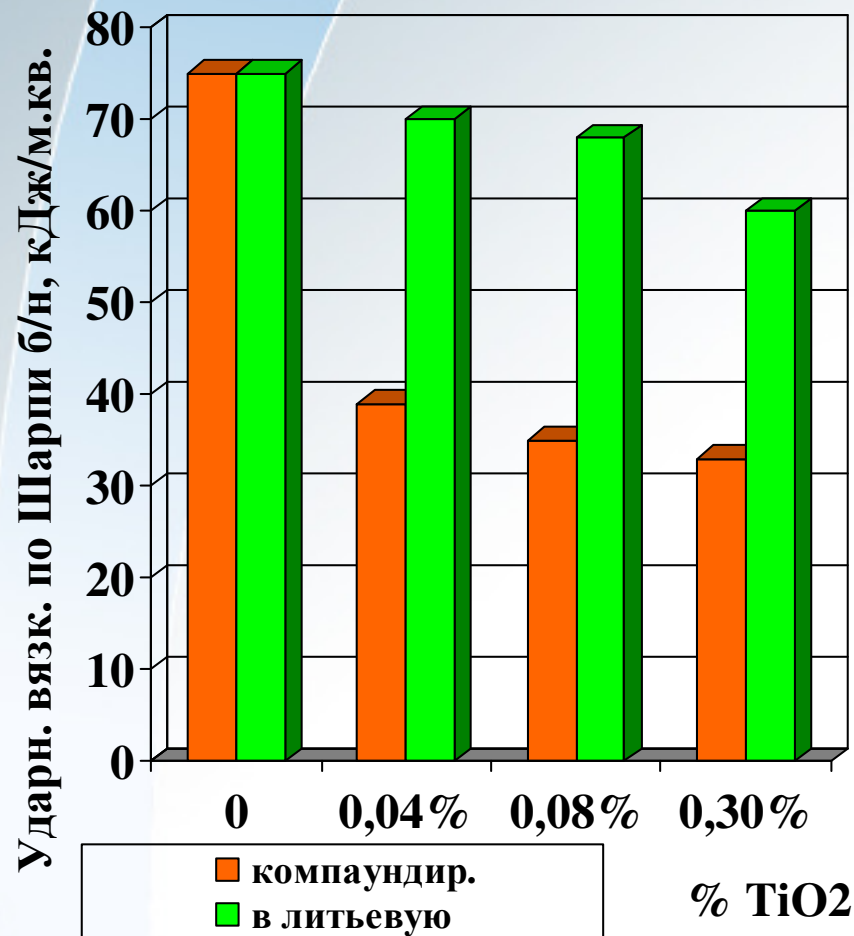


# Пигменты

- Совместное использование  $TiO_2$  и стекловолокна (ПА, ПП, ПБТ) приводит к резкому падению ФМП (одна из предполагаемых причин - «травмирование» поверхности стеклофиламентов острыми краями частиц  $TiO_2$  (твердость по Моосу 6,5; твердость стекла 5,5)).
- Эффект особенно выражен при компаундировании; при вводе в литьевую машину ФМП снижаются в меньшей степени

# Пигменты.

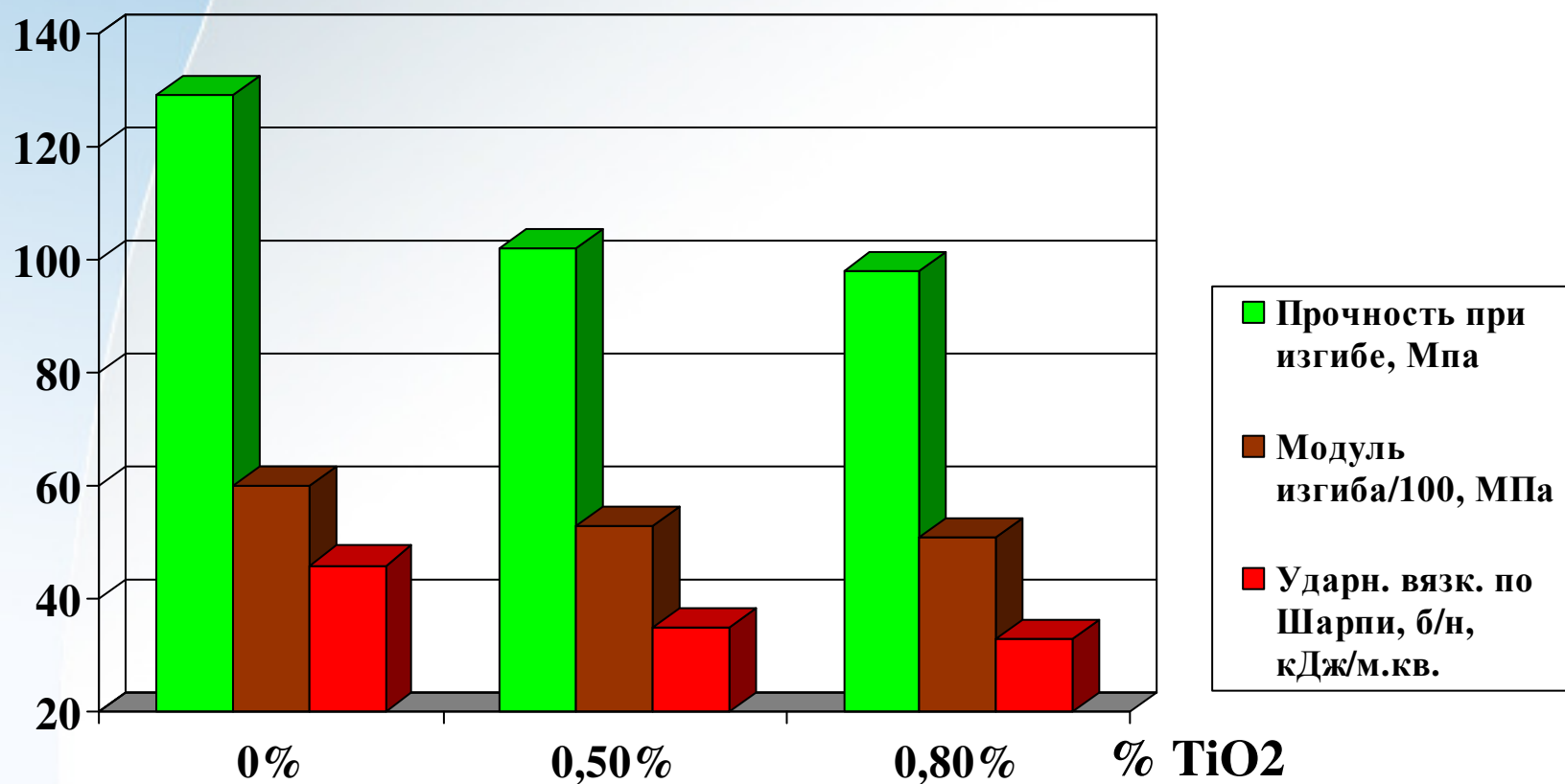
ПА6 СВ30: влияние  $TiO_2$  на ФМП





# Пигменты.

ПП СВ30: влияние  $TiO_2$  на ФМП (компаундирование)



# Пигменты.



- Совместное использование техуглерода и стекловолокна в термопластах всегда приводит к ухудшению ФМП, в особенности, ударной вязкости. Возможная причина – образование дефектов структуры за счет агломерирования техуглерода.
- Использование сажевых концентратов, содержащих диспергаторы («ПАВ»), усугубляет проблему (диффузия ПАВ к границе раздела фаз полимер-наполнитель).

# Пигменты.



## Влияние типа концентрата техуглерода на ФМП

Показатель	ПА6 СВ30		ПП СВ30	
	Без диспергатора	С диспергатором	Без диспергатора	С диспергатором
Прочность при изгибе, МПа	213	208	116	108
Модуль упругости при изгибе, МПа	7280	7190	5540	5490
Ударная вяз-кость по Шарпи без надреза, кДж/м.кв.	68	62	46	34





# Антипирены

- Наиболее «чувствительны» к влиянию добавок системы полиамид + меламинцианурат

	ПА первичный	ПА окрашенный (конц. на основе ПО)	ПА + антискапывающая добавка	Добавка Mg(OH) <sub>2</sub>	ПА вторичный
Категория стойкости к горению	ПВ-0	ПВ-2	Вне категории (горит)	Вне категории (горит)	Вне категории (горит)



## Еще несколько примеров

- Добавки **кислого характера** (карбоновые кислоты, бром-и фосфорсодержащие антипирены, малеизированные ПО) заметно ухудшают термостабильность **полипропилена** (высвобождение остатков катализатора).
- **Нуклеаторы** снижают ударную вязкость **ПП СВ** при использовании полимерных агентов связывания. Возможная причина – изменение структуры межфазного слоя
- **ПАВ (антистатики)** резко снижают ФМП стеклонаполненного ПП (миграция к границе раздела фаз).
- Некоторые **нуклеаторы ПП** (бензоат натрия) неэффективны в присутствии **стеарата кальция** (обменная реакция).



## Еще несколько примеров

- **Диоксид титана** резко снижает светостойкость ПА и ПБТ (катализ деструкции полимера на границе раздела фаз).
- Галогенсодержащие системы антипиренов в полиолефинах несовместимы с **карбонатным наполнителем** (конкурирующие реакции с триоксидом сурьмы при горении).
- **Триоксид сурьмы** в композициях трудногорючего ПЭТ вызывает деструкцию полимера.



**Спасибо за внимание**