

полимера. Это означает, что красящая способность пигмента *A* на 20% выше, чем красящая способность пигмента *B*.

Сравнительно высокие значения глубин цвета требуются для изготовления пленок и искусственной кожи из ПВХ, покрытий из полиуретана, литевых изделий из полипропилена, поликарбоната или АБС-пластика, а также волокон из полиамида или линейного полиэфира. Для изготовления труб или кабелей из полиэтилена или ПВХ, фитингов и спинок сидений из пенополиуретана, а также формованных изделий из ненасыщенных полиэфирных смесей, как правило, установлены лишь средние требования к глубине цвета.

4.2. Требования к красящим веществам и окрашивающим составам

К красящим веществам, помимо экономических, предъявляются самые разнообразные требования, включающие как нормативные требования к самим веществам, так и требования к технологическим аспектам их использования. При этом наиболее важным является вопрос о том, можно ли получить желаемый или заданный оттенок цвета, установленный дизайнером или ответственным за продукцию, и сохраняется ли этот оттенок изделия при его эксплуатации при использовании соответствующих окрашивающих составов. Наиболее важные показатели качества красящих веществ приведены на рис. 4.5. Следует учитывать, что при частичной растворимости красящих веществ могут возникнуть дополнительные сложности при эксплуатации изделия, связанные с миграцией красящего вещества, а также с плохой термостойкостью самого изделия.

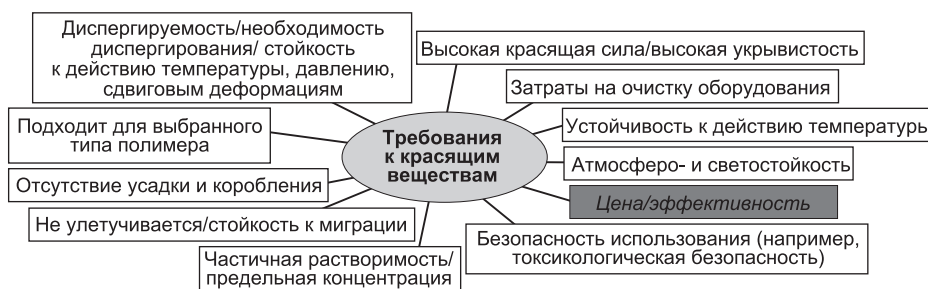


Рис. 4.5. Требования к красящим веществам

Таким образом, красящие вещества наряду с минимально возможной стоимостью и достаточно высокой красящей способностью (например, для достижения определенной глубины цвета) должны удовлетворять также относительно большому количеству различных технологических и нормативных требований. На рис. 4.6 изображен достаточно дорогостоящий процесс определения цвета с учетом многочисленных требований.

Следует учитывать, что в зависимости от вида образца цвета (например, если он представлен на бумаге или в виде накраски) цвет изделия не всегда будет совпадать с цветом образца. Наряду с ограничениями концентрации красящих средств, которые описаны в последующих главах, существуют также и другие важные причины ограничения использования красящих средств. Так, при производстве пластиков

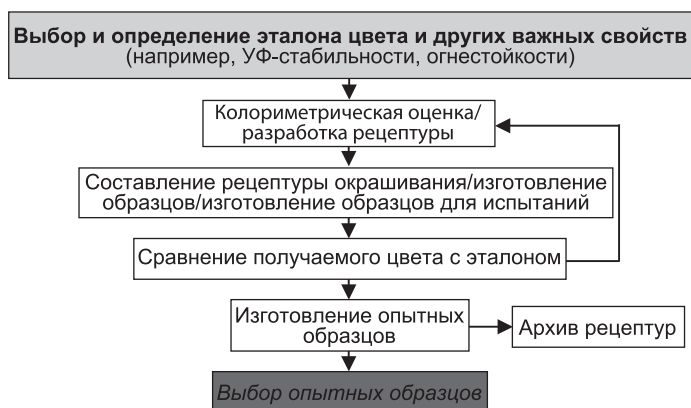


Рис. 4.6. Принципиальная схема для разработки цвета изделия [MUE02]

необходимо использовать пигменты, устойчивые к действию температуры. При этом пластики, как правило, обладают достаточно интенсивной собственной окраской, в отличие от прозрачных лакокрасочных систем. Кроме того, образцы не всегда точно отображают желаемую поверхность готового изделия, что может вызвать дополнительные трудности.

Итак, для установления или корректировки цвета требуется целый ряд сведений. На рис. 4.7 приведены наиболее важные аспекты, которые следует учитывать при

Обозначение цвета _____	<input type="checkbox"/> прозрачный	<input type="checkbox"/> полупрозрачный	<input type="checkbox"/> непрозрачный
Эталон _____	Область применения готового изделия _____		
Тип пластика _____	Материал поступает от потребителя: <input type="checkbox"/> да <input type="checkbox"/> нет		
Концентрация окрашивания _____			
Процесс переработки _____	Макс. температура _____ °C		
Толщина стенки изделия _____ мм			
Поверхность: <input type="checkbox"/> гладкая <input type="checkbox"/> шероховатая <input type="checkbox"/> тисненая <input type="checkbox"/> _____			
Светостойкость _____	Атмосферостойкость _____	Применение вне помещений: <input type="checkbox"/> да <input type="checkbox"/> нет	
Предпочтительный вид источника излучения: <input type="checkbox"/> D65 (дневной свет) <input type="checkbox"/> A (лампа накаливания)			
<input type="checkbox"/> TL84 (неоновое освещение) <input type="checkbox"/> _____			
Корректировка: <input type="checkbox"/> простая <input type="checkbox"/> визуальный контроль <input type="checkbox"/> колориметрический контроль			
Безопасность изделия: <input type="checkbox"/> BfR <input type="checkbox"/> FDA <input type="checkbox"/> _____			
Требования к усадке/короблению _____			
Дополнительный ввод добавок _____		Эффекты _____	
Масса образца _____ г		Передача опытного образца к _____	
Свидетельство: <input type="checkbox"/> Технический паспорт <input type="checkbox"/> Паспорт безопасности <input type="checkbox"/> _____			
Потребность _____ кг/год		Макс. стоимость красящего компонента на 1 кг полимера _____ €/кг	
Особые требования:			

Рис. 4.7. Наиболее важная информация для определения цвета [ULL07] (BfR — Федеральный институт оценки рисков — нем. *Bundesinstitut für Risikobewertung*; FDA — управление Министерства торговли США по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметических средств — англ. *Food and Drug Administration*)

определении цвета. Вследствие очевидной сложности тематики окрашивающих смесей необходимо как можно более точно описать требования, а также согласовать их со всеми участниками процесса.

Некоторые наиболее важные технологические и нормативные требования приведены в следующих разделах.

4.2.1. Технологические требования к красящим веществам и концентратам

Множество требований, предъявляемых к красящим веществам, представленным на рынке, не всегда выполнимо. В результате на практике достаточно часто приходится искать компромисс. Это означает, что при выборе необходимого красящего вещества решающее значение имеет не только желаемый оттенок цвета, но и многие другие требования, такие как, например, устойчивость при переработке, отсутствие миграции, химическая стойкость, безопасность и надежность.

Если для окрашивания используются пигменты, то особое влияние на качество и экономичность использования пигмента оказывает его диспергируемость. Плохое диспергирование частиц вызывает снижение красящей силы пигмента, появление цветных включений или пятен на поверхности изделий. Такие дефекты ограничивают и затрудняют использование различных изделий. Однако в настоящее время разработаны пигменты, которые при сильной механической нагрузке разрушаются в процессе переработки. В качестве примеров таких пигментов можно привести кадмиевые пигменты, хроматы свинца¹ или все декоративные пигменты. Для таких веществ особое значение имеет тщательное соблюдение всех условий при переработке пластиков.

Приведенные примеры с диспергируемостью пигментов говорят о том, что определенные требования, обусловленные назначением готового изделия, накладывают ограничения на выбор класса красящего вещества. В то же время к красителям, помимо хорошей диспергируемости в полимере, не могут применяться требования высокой укрывистости и стойкости к короблению, поскольку они полностью растворяются в полимерной матрице. Благодаря этому красителям свойственна хорошая растворимость и прекрасное распределение в пластике.

Достоинства и недостатки различных красящих веществ в большой степени зависят от их химического строения. Особенности химического строения красящих веществ, помимо краткого обзора в настоящей книге (см. раздел 4.3), также рассматриваются в [MUE02].

4.2.1.1. Химическая стойкость

Требования к химической стойкости красящих веществ являются очень разнообразными и в большой степени зависят от области их использования. Например, если красящее вещество применяется для изготовления упаковки (пищевых продуктов, чистящих средств, косметики, химических реактивов и т. д.), то оно должно быть инертным по отношению к действию внутреннего содержимого. При изготовлении ящиков и бутылок большое значение имеет стойкость

¹ Автор приводит явно неудачный пример: кадмиевые пигменты и хроматы свинца вполне устойчивы к усилиям сдвига, развиваемым как при получении красящих концентратов, так и при изготовлении изделий. Не выдерживают нагрузок, в основном, декоративные пигменты. — *Примеч. науч. ред.*

к действию чистящих средств. Напротив, красящие вещества, используемые при изготовлении упаковки для моторных масел транспортных средств, должны обладать стойкостью к действию смазочных материалов, масел, охлаждающих жидкостей и бензина.

Общая химическая стойкость красящих веществ никогда не может быть достигнута. С одной стороны, она зависит от различных требований, а с другой стороны, следует учитывать, что химическая стойкость является комплексным свойством. Поэтому она может быть достигнута только для определенных типов полимеров при одновременном использовании других добавок — прежде всего стабилизаторов или продуктов их расщепления.

Таким образом, выбор красящего вещества для определенных типов полимеров должен основываться на оценке специфических требований и особенностей использования готовых пластиковых изделий.

При подготовке пигментов к окрашиванию проводят испытания их стойкости к действию кислот и щелочей.

При использовании красителей, как правило, проверяют их взаимодействие с пероксидами. Это объясняется, в частности, тем, что красители часто применяются для окрашивания ненасыщенных полиэфиров, полимеризацию которых осуществляют с помощью пероксидных инициаторов. Кроме того, красители часто используют для окрашивания текстильных тканей, причем применяемые моющие средства часто содержат пероксиды.

Также следует отметить, что вследствие своей растворимости (которая частично происходит на молекулярном уровне) красители обладают более высокой чувствительностью к окислению, чем многие пигменты, повреждение которых в большинстве случаев ограничивается только поверхностным слоем.

4.2.1.2. Термостойкость

Переработка пластиков даже при пониженной температуре не может предотвратить частичную деструкцию материала в оборудовании и машине вследствие действия усилий растяжения и сдвига при температурах переработки.

Важным критерием для выбора красящего вещества является температура переработки (например, для ПВХ температура переработки от 160 до 200 °С, от 250 до 290 °С при термосваривании; для полисульфонов температура переработки не менее 320 °С), а также время пребывания расплава в машине (как правило, несколько минут).

В соответствии с рис. 4.8 термическая устойчивость красящих веществ, как правило, зависит:

- от химического состава красящего вещества, вида кристаллической решетки (для пигментов), концентрации красящего вещества, окрашиваемого пластика (вида и типа);
- других вводимых добавок (например, наполнителей, пластификаторов, стабилизаторов);
- условий переработки (в особенности от температуры, длительности переработки, наличия сдвиговых усилий) [MUE02].

Поэтому необходимо знать термостойкость (термостабильность) красящего вещества для каждого типа полимера. Такую стойкость определяют с помощью так называемого теста «температура/время» при литье под давлением в соответствии

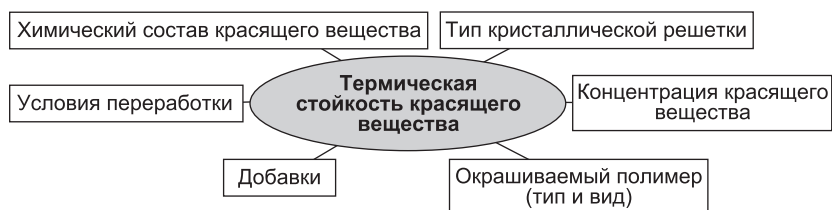


Рис. 4.8. Факторы, влияющие на термостойкость красящих веществ

с *DIN 53772* или *DIN EN 12877-2*. В ходе проведения этого испытания красящее вещество подвергают действию выбранной температуры в течение 5 минут, затем оценивают изменение цвета образца, полученного литьем под давлением. На рис. 4.9¹ представлены примеры результатов такого испытания при длительности переработки от 1 до 5 минут.

Во время испытания в пластик вводится красящее вещество до 1/3 или 1/25 глубины цвета, в полном тоне и в разбеле (красящее вещество + 1% TiO_2). В процессе переработки постепенно повышают температуру (на 20 °C) и оценивают визуально либо колориметрически цвет образцов после выдержки 5 минут. По результатам испытаний получают данные о термостойкости сочетания красящее вещество/пластик, а также образцы чистого тона и в разбеле.

Если при дневном освещении измеряемое цветовое различие ΔE после выдержки 5 минут при заданной температуре превышает 3 единицы по сравнению с эталонным образцом, то в соответствии с *EN 12877-2* красящее вещество при такой температуре (при округлении до 10 °C) считают не термостойким (рис. 4.10). Следует учитывать, что полное цветовое различие $\Delta E > 3$ в настоящее время выходит за установленные границы отклонения цвета. В соответствии с этим при выборе пигмента его термостойкость должна превышать требования, установленные в *DIN*.

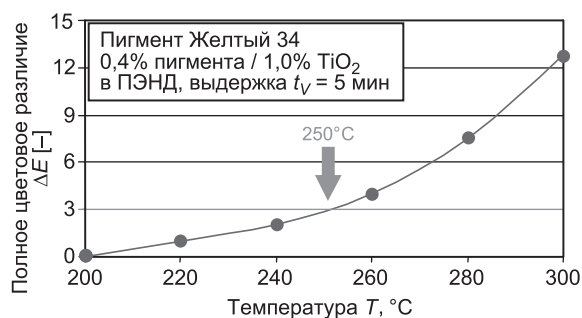


Рис. 4.10. Пример термостойкости пигмента в ПЭВП в соответствии с *DIN EN 12877-2* [FAB07]

Кроме того, следует помнить, что термостойкость является комплексным свойством, которое зависит от состава перерабатываемой композиции. Так, например, термостойкость пигмента Красный 149 в поликарбонате (ПК) составляет 310 °C, в полиолефине — 300 °C, в полистироле (ПС), полиметилметакрилате (ПММА) и полиэтилентерефталате (ПЭТ) — 280 °C, а в АБС-пластике — только 250 °C [MUE02].

¹ См. цветную вклейку VIII.

Концентрация красящего вещества также может оказывать большое влияние на его температурную стабильность (термостойкость) (рис. 4.11).

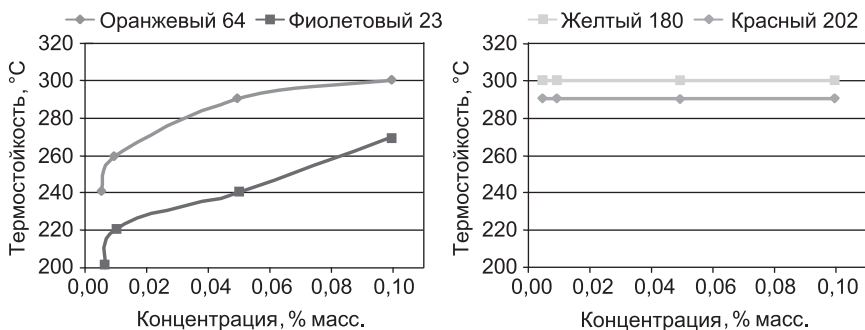


Рис. 4.11. Пример термостойкости пигментов в полимерах в зависимости от концентрации пигмента (данные, предоставленные производителями, компаниями *Clariant* и *BASF*)

По этой причине многие изготовители красящих веществ проводят испытания не только для установленных в стандартах глубин цвета [MUE02], но также и для целого ряда концентраций красящих веществ (например, 1; 0,1; 0,01 и 0,001% или 0,1; 0,05; 0,025 и 0,01%), а также в полном тоне и в разбеле. Однако такие испытания часто проводятся только для типичных представителей различных видов полимеров (при этом не проводятся испытания для различных пластиков одного семейства). Тем не менее испытания показывают, что фактическая термостойкость разных систем различается. Это обусловлено прежде всего различными методами изготовления, используемыми катализаторами и прочими добавками.

Как правило, термостойкость увеличивается при снижении концентрации красящего вещества (см. рис. 4.9). При относительно низкой концентрационной зависимости соответствующее красящее вещество может быть использовано как тонирующее, для более точного подбора цвета или для окрашивания в пастельные тона.

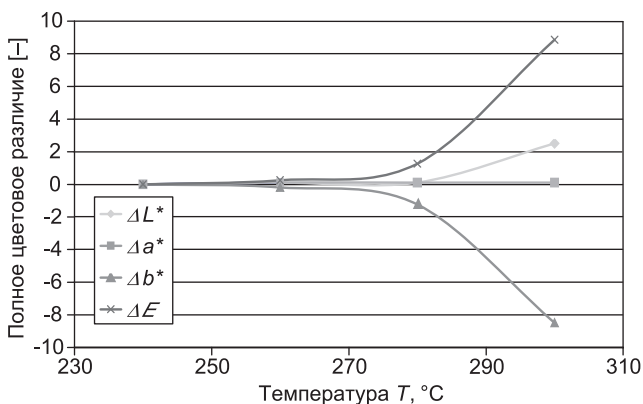


Рис. 4.12. Изменение цвета полиамида, наполненного стеклянным волокном и имеющего синий цвет [SCH07]

Минимальная концентрация пигмента в составе полимера, которая не превышает допустимое снижение термостойкости, называется предельной концентрацией. Такая минимальная вводимая концентрация пигмента достаточно часто в незначительной степени зависит от природы полимера. Изменение цветового тона, вызванное переработкой полимера, показано на рис. 4.12 на примере полиамида, наполненного стеклянным волокном и имеющего синий цвет. Установлено, что существенные отклонения в цвете наблюдаются, как правило, при критических температурах, значение которых определяется типом материала.

В соответствии с этим характеристики термо- или теплостойкости являются основными предпосылками при выборе подходящего красящего вещества для определенного полимера и желаемой области использования изделия. Для оптимизации подготовки к окрашиванию с экономической точки зрения, не следует стремиться к максимальной термостойкости, а следует выбирать красящее вещество по фактической максимальной температуре, которую выдерживает красящее вещество в условиях переработки. Достаточно часто только с учетом этого аспекта можно достичь экономии материальных затрат в несколько десятков процентов [SCH07].

4.2.1.3. Светостойкость, желтизна, шкала синей шерсти, фотостарение

Изменение цвета окрашенного пластика с течением времени можно охарактеризовать с помощью различных методов. Наряду с изменением оттенка цвета, например, обычно определяют показатель желтизны YI (*Yellowness-Index*). В соответствии с *DIN 6167* показатель желтизны рассчитывают по формуле

$$YI = \frac{a \cdot X - b \cdot Z}{Y} \cdot 100. \quad (4.5)$$

Согласно *DIN 5033* X , Y и Z представляют собой измеренные значения стандартных оттенков цвета; a и b являются корректировочными коэффициентами, зависящими от вида освещения и угла наблюдения. Изменение показателя желтизны вследствие пожелтения и обесцвечивания более подробно описано в разделе 5.1.1.2. Изменение цвета окрашенного пластика в большой степени зависит от возможности попадания света на изделие. На рис. 4.13¹ представлен пример двух образцов, изготовленных из ПВХ, в которых под действием ксеноновой лампы проявилось пожелтение поверхности.

Наряду с контролем показателя желтизны в соответствии с требованиями *DIN 53388* оценка светостойкости включает в себя использование шкалы синей шерсти, которая представляет собой восемь кусочков ткани с различной окраской, отличающихся по своей светостойкости, причем светостойкость каждого последующего кусочка в два раза выше светостойкости предыдущего. На основании сравнения отбеливания различных образцов с соответствующей степенью отбеливания по шкале синей шерсти согласно *DIN 54004* можно определить значение светостойкости (степень 1 — очень низкая светостойкость; степень 8 — максимальная светостойкость). Определение соответствующей относительной светостойкости красящих веществ осуществляют в соответствии с *EN ISO 4892-x:2000*. При этом образец испытывается параллельно под двумя источниками излучения (дневное и искусственное

¹ См. цветную вклейку IX.

освещение с использованием ксенотеста) и оценивается с помощью шкалы синей шерсти, включающей восемь степеней изменения цвета (эталонных образцов). На рис. 4.14¹ показан порядок проведения такой оценки.

При проведении испытаний на светостойкость на испытуемый материал и эталонный образец синей шкалы воздействуют определенным излучением при одинаковых условиях. В соответствии с требованиями стандарта *VDA 75 202-B* испытания исследуемого образца и образца синей шерсти осуществляют циклически. Если согласно инструкции на материал необходимо проводить многократные испытания, например в соответствии с требованиями *VDA 75 202-A*, то испытуемый материал и эталонный образец подвергают действию того же излучения. После первого цикла испытаний выбирают подходящий по степени изменения цвета эталонный образец, испытуемый образец помещают в испытательный прибор и снова проводят испытания с этим же образцом, но используют новый эталонный образец. При возможных последующих циклах порядок действий аналогичен.

Для различных областей применения установлены различные требования. Так, только в области изготовления изделий для отделки внутреннего салона автомобиля наряду со стандартами *VDA 75 202* также действуют *ISO 105-B07*, *SAE J 1885* и *DIN 75 220*. Решение о том, какой метод контроля светостойкости изделия следует использовать, зависит от типа материала, области применения изделия и изготовителя материала.

Светостойкость в значительной степени зависит от химического строения красящего вещества, а во многих случаях и от типа его кристаллической решетки. Пример зависимости светостойкости от типа кристаллической решетки представляет диоксид титана TiO_2 . Светостойкость анатазной формы диоксида титана существенно ниже, чем рутильной модификации [MUE02]. Тем не менее вследствие каталитической активности рутильной формы возникает риск разрушения полимерной матрицы.

Светостойкость различных типов красящих веществ, определенная с помощью шкалы синей шерсти, существенно отличается. В то время как светостойкость неорганических пигментов, за исключением анатазной формы диоксида титана, не ограничивает области их применения, органические пигменты редко обладают удовлетворительной светостойкостью. В большинстве случаев имеет место выраженная зависимость светостойкости от химического строения красящего вещества [MUE02].

Помимо химического строения, светостойкость зависит от концентрации красящего вещества. При высоких концентрациях и, соответственно, большем количестве молекул красящего вещества частичное разрушение молекул не является критичным, при более низких концентрациях оно становится визуально заметным. При окрашивании изделия в непрозрачные цвета также следует учитывать, что сначала необходимо закрасить фоновый цвет изделия. Поврежденные молекулы красящего вещества в этом случае не задействованы в окрашивании, вследствие чего фоновый цвет в изделии может проявиться более интенсивно.

Следует различать светостойкость и стойкость к фотостарению. Тест на фотостарение определяет устойчивость материала к действию излучения. При фотостарении проводятся многократные испытания. Образцы подвергаются воздействию излучения по той же схеме, что и при испытаниях на светостойкость, однако оценку

¹ См. цветную вклейку IX.

изменения цвета осуществляют с использованием шкалы серых эталонов (см. раздел 4.2.1.4). В этом тесте наряду с изменением внешнего вида также оценивают изменение механических свойств образцов после воздействия определенного излучения. К таким механическим испытаниям можно отнести испытания на истирание, на стойкость к царапанию, определение предела прочности при растяжении, а также значение других разрывных усилий. Имеет смысл проводить механические испытания материалов при их приемке.

Таким образом, испытания на фотостарение включают в себя комплексную оценку изменения цвета и механических свойств материалов.

4.2.1.4. Атмосферостойкость, шкала серых эталонов

К изделиям, предназначенным для наружного применения, наряду со светостойкостью предъявляются требования относительно их атмосферостойкости (рис. 4.15¹), поскольку помимо дневного света следует учитывать влияние влажности (см. главу 5).

При определении атмосферостойкости, как правило, используется так называемая шкала серых эталонов (*DIN 54001*), состоящая из пяти участков. Степень 1 соответствует максимальному изменению окраски. Самая лучшая атмосферостойкость характерна для степени 5, при которой различимого изменения окраски не наблюдается. Как и шкала синей шерсти, шкала серых эталонов регламентирована в стандарте *DIN EN ISO 105*.

На практике при выборе красящего вещества, например концентратов для окрашивания, свето- и атмосферостойкость отдельных красящих веществ, как правило, уже известны. Однако, как уже было упомянуто, свето- и атмосферостойкость являются комплексными свойствами. Это означает, что наряду с красящими веществами устанавливают требования и к пластикам. Таким образом, окончательный рациональный выбор рецептуры окрашивания может быть сделан только с учетом требований потребителя и особенностей использования готового изделия.

4.2.1.5. Стойкость к миграции, выпотевание и вымывание

При выборе красящего вещества для окрашивания пластиковых изделий решающее значение имеет его стойкость к миграции. В соответствии с *DIN 53775*, часть 3, под миграцией понимают перемещение красящего вещества из окрашенной среды на поверхность изделия или в другие материалы. Как правило, миграция обусловлена растворимостью добавки (красящего вещества) в пластике (рис. 4.16²).

В свою очередь, растворимость представляет собой термодинамическую величину и зависит от типа пластика. Кроме того, на кинетику процесса влияет концентрация красящего вещества, температура переработки и модификация красителя. При окрашивании также возникают определенные трудности, вызванные частичной растворимостью органических пигментов в различных пластиках. Красящие пигменты могут растворяться в модификаторах, придающих ударопрочность изделию, и вследствие этого мигрировать на поверхность изделия. Ввиду этой так называемой функции переноса красителя миграция красящего вещества может усиливаться.

¹ См. цветную вклейку IX.

² См. цветную вклейку X.

Однако миграция добавок может быть и желаемым эффектом. Например, действие антистатиков проявляется только при условии их миграции.

При миграции красящего вещества или при проведении испытаний на миграционную стойкость следует различать выпотевание и вымывание красящего вещества.

Выпотевание представляет собой миграцию красящего вещества из среды и накопление на ее поверхности. Оно возможно в том случае, если красящее вещество растворено в среде или хотя бы частично растворимо. Это означает, что выпотевание наблюдается, как правило, для красителей, а пигменты, не растворимые или в крайнем случае слабо растворимые в среде, выпотевают лишь в редких случаях. В случае выпотевания на поверхности изделия образуется слой красящего вещества, который затем с нее стирается. В большинстве случаев выпотевание возникает вследствие использования слишком высоких концентраций красящего вещества, пластификатора или других добавок (с которыми красящие вещества выделяются на поверхность).

Вымывание представляет собой миграцию вещества (например, красящего вещества) из среды и перемещение его в среду, контактирующую с изделием. Такое явление может наблюдаться, например, при контакте упаковки и ее содержимого либо при соприкосновении двух пластиков, окрашенных в различные цвета. Таким образом, красящее вещество перемещается из окрашенного полимерного изделия на поверхность другого изделия, контактирующего с ним. Это явление называют контактным вымыванием красителя.

Выделяют два принципиально разных механизма миграции.

Первый механизм миграции состоит в том, что жидкие компоненты (например, пластификатор) могут перемещаться на поверхность пластикового изделия и увлекать за собой частицы красящего вещества. Этот механизм наиболее вероятен в тех случаях, когда наблюдается хотя бы частичная растворимость пигментов в жидких компонентах. Такое явление наиболее характерно прежде всего для пластиков, которые содержат соответствующие добавки. В качестве примера можно привести пластифицированный ПВХ.

В случае второго механизма причиной миграции является контакт поверхности с растворителем или другими жидкостями (например, чистящими средствами или пластификаторами). Этот механизм имеет очень большое значение для упаковочных материалов. В данном случае не важно, применялся ли краситель или пигмент в качестве красящего вещества — решающее значение имеет растворимость красящего вещества в соответствующей жидкости (например, в растворителе, чистящем веществе, пластификаторе или в их смеси).

В зависимости от области применения пластикового изделия существуют разнообразные методы определения миграции, используемые переработчиками пластиков или их клиентами. Например, испытания ПВХ осуществляют в соответствии с требованиями *DIN 53775*, а оценку осуществляют с использованием шкалы серых эталонов согласно *DIN EN 20105-A03:1994*. В стандарте *DIN 53775*, часть 3, также описан способ проведения испытаний многих других окрашенных изделий, основанный на контакте изделия с пленкой из пластифицированного ПВХ, окрашенного в белый цвет.

Для изделий, которые контактируют с пищевыми продуктами (например, для упаковок), испытания на миграционную стойкость регламентированы в рекомендациях *BfR* (Федерального института оценки рисков; нем. *Bundesinstitut für*

Risikobewertung) в главе *BII/IX*. Для игрушек дополнительно определяют устойчивость к слюне и поту. Соответствующие испытания и используемые жидкости описаны в *DIN 53160*.

4.2.1.6. Усадка и коробление

Требования к красящим веществам или окрашивающим смесям также включают в себя и минимальность влияния на изменение формы изделия вследствие усадки и коробления. Причина проблем, вызванных усадкой, связана с термическим расширением пластиков при увеличении температуры и последующим неравномерным уменьшением объема при остывании. Увеличение объема и соответствующее изменение температуры, приводящее к этому, зависят от типа пластика, направления течения расплава (ориентации молекул), а также используемых добавок и их концентраций, в том числе красящих веществ. В случае ненаполненных или немодифицированных пластиков усадка изделий, как правило, наблюдается в направлении течения расплава. Для частично кристаллических термопластов (например, ПЭ и ПП) величина усадки зависит также от степени кристалличности.

С усадкой тесно связано коробление пластиков. Коробление изделия может быть обусловлено различной объемной усадкой, которая зависит от направления течения расплава. К другим факторам, влияющим на усадку пластиков, следует отнести различные условия охлаждения, например вследствие изменения толщины стенки изделия или различной температуры охлаждения. Причиной коробления при охлаждении и затвердевании изделия также являются особенности его конструкции, которые снижают усадку отдельных участков изделия в форме. Примером пигмента, который оказывает большое влияние на усадку и коробление пластиков, является пигмент Синий 15. Таким образом, усадка и коробление изделия наряду с типом выбранного пластика, конструкцией изделия (в том числе толщиной стенок) и условиями переработки, зависят от типа и количества вводимых добавок, в том числе красящих веществ и их концентрации.

Влияние красящего вещества на усадку и коробление пластикового изделия часто оценивают с помощью эталонных полимерных отливок. При проведении испытаний, как показано на рис. 4.17, определяют усадку образцов в продольном и поперечном направлениях.

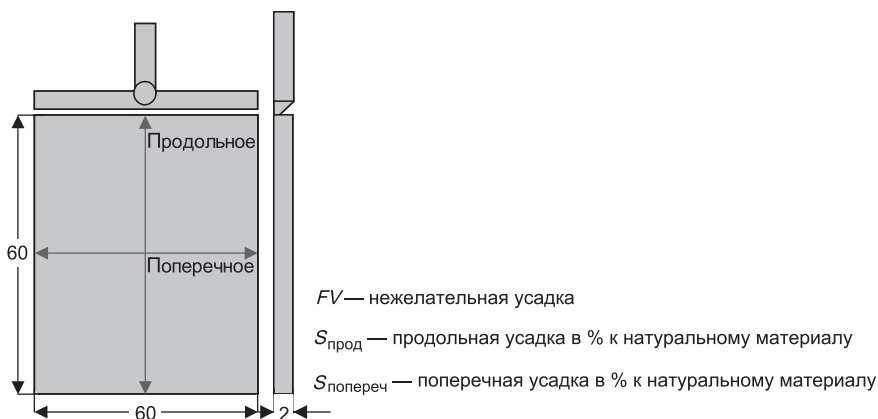


Рис. 4.17. Испытание влияния красящего вещества на усадку и коробление [FAB07]

Для оценки используют величину FV , которая позволяет сравнивать окрашенный образец с изделием натурального цвета из неокрашенного материала:

$$FV = \frac{S_{\text{прод}} - S_{\text{попереч}}}{S_{\text{попереч}}}, \quad (4.6)$$

где FV — нежелательная усадка; $S_{\text{прод}}$ и $S_{\text{попереч}}$ — продольная и поперечная усадка в процентах к натуральному материалу.

При этом, как правило, оценивают анизотропию. Если значение нежелательной усадки:

- от 0 до 10%, то образцу присваивают оценку 1; влиянием усадки можно пренебречь;
- между 10 и 20%, то образцу присваивают оценку 2; образец признается соответствующим лишь условно; требуются предварительные испытания;
- более 20%, то образцу присваивают оценку 3; усадка считается значительной.

Следует отметить, что усадка и коробление характерны не только для частично кристаллических термопластов, используемых для изготовления изделий методом литья под давлением, но также и для пластиков, перерабатываемых другими методами (например, раздувным формованием), поэтому часто требуется дополнительная обработка для стабилизации формы изделия.

В настоящее время разработаны специальные пигменты, не вызывающие коробление. Для этого поверхность пигментов модифицируют, нанося на нее соответствующее покрытие. Благодаря этому снижается непосредственный контакт пигмента с расплавом полимера, вследствие чего, например, можно предотвратить негомогенный рост кристаллов. Примером такого пигмента является фталоцианин меди, который используется для окрашивания полиолефинов [MUE02]. Однако этот способ применим только при условии, что при переработке защитная оболочка пигмента не повреждается. В таких случаях требуется проводить переработку при особых (щающихся) условиях.

4.2.2. Нормативные требования к красящим веществам

Относительно нормативных требований к красящим веществам существуют два принципиально разных подхода. В Европе в большинстве стран установлены максимально допустимые предельные значения для химических веществ или экстрагируемых частей таких веществ. В Америке установлены так называемые нормы *FDA*. В соответствии с этими нормами допустимые химические вещества (красящие вещества) проходят испытания на возможность использования в заявленной области. При этом, например, исследуемые пигменты вводят в максимальной концентрации для окраски определенного изделия, далее проводят испытания и фиксируют результаты.

В Германии на красящие вещества распространяются нормативные требования, установленные в законе о химических веществах. Здесь следует отметить, что директивы ЕС принимаются в качестве национальных законодательных требований, но это не вызывает приостановление действия существующих национальных положений в отдельных странах-участницах ЕС. Как правило, такие положения все же действуют, что вызывает дополнительные трудности, когда требования являются слишком противоречивыми.

Для окрашивания пластиков особое значение имеют следующие законы и директивы (рис. 4.18):

- рекомендации *BfR*; в частности, постановление о предметах первой необходимости;
- директивы ЕС;
- правила обращения с опасными веществами;
- *CONEG*/директива об упаковке ЕС 94/62;
- требования *FDA* (англ. *Food and Drug Administration*; управление по контролю за продуктами и лекарствами); прежде всего перечень допустимых красящих веществ (перечислены в *CFR 21 § 178.3297*);
- требования к игрушкам (*DIN EN 71*), в том числе устойчивость к слюне (*DIN 53160*) и устойчивость к поту (*DIN 53160*);
- испытания на воспламеняемость в соответствии с *VDE* (например, испытания с использованием раскаленной нити в соответствии с *VDE 0304*, *VDE 0471* и *VDE 0472* для использования в электронике и электротехнике), или *UL94* (пластики), или *DIN* (*DIN 4102*, части 1–7, *DIN 66081* или *DIN 66082* для строительства).

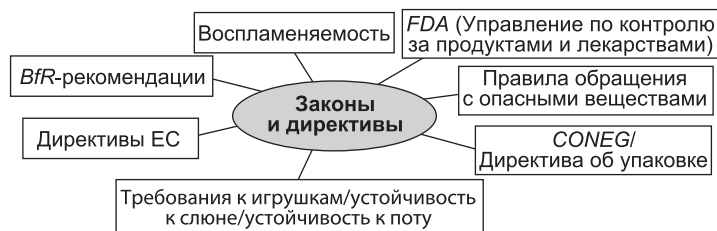


Рис. 4.18. Наиболее важные законы и директивы в области окрашивания пластмасс

Особенности этих законов и директив приведены в [MUE02]; некоторые наиболее важные аспекты, имеющие принципиальное значение, поясняются далее.

Немецкий закон о химических веществах вступил в силу 01.01.1982 как модификация директивы ЕС 67/548/*EWG* «Классификация, упаковка и маркировка опасных веществ». Такой закон был принят в целях:

- защиты здоровья;
- охраны труда и защиты прав потребителей;
- охраны окружающей среды (рис. 4.19).

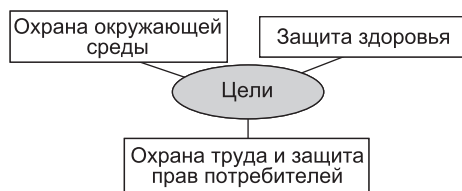


Рис. 4.19. Цели немецкого закона о химических веществах

Принятие в Германии 26.08.1986 «Правил обращения с опасными веществами» привело к некоторым изменениям в области классификации, упаковки и маркировки опасных веществ. Такие правила регулярно актуализируются. Целью их регулярного пересмотра

является защита людей и окружающей среды от вредного воздействия опасных веществ, в том числе в процессе их использования. Для этого сначала следует установить, является ли определенное вещество опасным. При этом понятие «вещество» согласно закону о химических веществах включает в себя как «вторичное сырье», т. е. вещества, которые перечислены в списке вторичного сырья *EINECS*, так и «новые вещества», т. е. вещества, которые установлены в законе о химических веществах [WOR04].

В настоящее время для красящих веществ, используемых для предметов первой необходимости (например, тканей и обуви), упаковок пищевых товаров и игрушек, в ЕС не установлены единые требования. Существенное значение для оценки потенциальной опасности красящего вещества имеют:

- чистота;
- стойкость к миграции;
- токсикологические свойства (рис. 4.20).



Рис. 4.20. Безопасность пигментов

Эти критерии лежат в основе оценки степени опасности красящего вещества и применяются для определения безопасности красящего вещества при его использовании по назначению.

Постановление о предметах первой необходимости от 10.04.1992 предусматривало правовое регулирование в области предметов первой необходимости, в том числе для упаковок продуктов питания, изготовленных из различных материалов (пластмассы, керамики и т. д.) и включало перечень материалов, допускаемых и запрещенных к изготовлению. Это постановление применялось вместо многочисленных директив ЕС, прежде всего директивы ЕС 90/128/*EWG* «Полимерные материалы и изделия из них, соприкасающиеся с пищевыми продуктами» (так называемая директива о пластике). Однако красящие вещества в предписаниях о предметах первой необходимости до сих пор не рассматривались. Объединенные версии 2002/72/*EG* и затем 2004/1/*EG*, а также 2004/19/*EG*, которые заменили директиву о пластике ЕС 90/128/*EWG*, также не устанавливают требования к красящим веществам. В качестве исключения можно назвать только требования к предельным значениям первичных ароматических аминов (образуются при применении азокрасителей и азокрасителей) для пластика. В соответствии с этими требованиями материал или изделие не должны выделять обнаружимые количества первичных ароматических аминов (в пересчете на анилин, границы обнаружения которого 0,02 мг/кг для продуктов питания или заменителей пищевых продуктов).

Относительно критериев чистоты в ЕС на протяжении уже многих лет действует европейская резолюция *AP(89)1*, которая устанавливает единое законодательство ЕС и предельные значения:

- для тяжелых металлов;
- первичных ароматических аминов;
- полихлорированных дифенилов (ПХД) (рис. 4.21).



Рис. 4.21. Критерии чистоты в ЕС

Установленные в резолюции предельные значения распространяются на красящие вещества, которые используются для окрашивания предметов первой необходимости, упаковок продуктов питания и игрушек, изготовленных из пластика. Предельные значения для веществ, растворимых в соляной кислоте, представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.3. Предельные значения (в соответствии с AP(89)1) для окрашивания предметов первой необходимости, упаковок пищевых продуктов и игрушек [W0R04]

Предельные значения			
Тяжелые металлы, <i>ppm</i> в 0,1 н HCl			
As	100 <i>ppm</i> (млн долей)	Ba	100 <i>ppm</i>
Cd	100 <i>ppm</i>	Cr	1000 <i>ppm</i>
Hg	50 <i>ppm</i>	Pb	100 <i>ppm</i>
Sb	500 <i>ppm</i>	Se	100 <i>ppm</i>
Первичные ароматические амины, <i>ppm</i> в 0,1 н HCl			
Содержание несulfонированных ароматических аминов (растворимых в 1 н HCl) не должно превышать 500 <i>ppm</i> (в пересчете на анилин). Содержание sulfонированных ароматических аминов не должно превышать 500 <i>ppm</i> (в пересчете на анилинсульфоокислоту)			
Бензидин, β-нафтиламин, 4-аминобифенил, <i>ppm</i> в 0,1 н HCl			
Суммарное содержание бензидина, β-нафтиламина, 4-аминобифенила не должно превышать 10 <i>ppm</i> . В отношении 2-метил-4-хлоранилина требования аналогичные			
Полихлорированные дифенилы, <i>ppm</i> в 0,1 н HCl			
Содержание полихлорированных дифенилов (ПХД) не должно превышать 25 <i>ppm</i>			

Вторым важным критерием для оценки пригодности красящего вещества к окрашиванию потребительских товаров первой необходимости, упаковок пищевых продуктов и игрушек является его минимальная миграция. Следует учитывать, что миграция красящих веществ зависит от типа пластика, концентрации красящего вещества и области использования изделия (например, в контакте с какими продуктами питания находится, каковы условия хранения). Относительно миграции красящих веществ законодательно установлено, что изготовитель должен обеспечить или подтвердить безопасность и качество готового изделия в процессе эксплуатации с помощью соответствующих испытаний. К таким испытаниям, например при

изготовлении упаковок пищевых продуктов, следует отнести проверку устойчивости красящего вещества, в ходе которой должно быть показано, что красящее вещество не переходит на продукты питания (даже в следовых количествах).

Третьим важным критерием являются токсикологические и экологические свойства красящего вещества. Такие свойства определяют с помощью испытаний «острой токсичности» (например, LD_{50}), «токсичности при многократном введении» (тест продолжительностью 28 суток), «переносимости кожей и слизистыми оболочками», «сенсibiliзирующей способности» (например, *Magnusson & Kligmann*), «генотоксичности», т. е. исследования мутагенного потенциала (например, тест Эймса, микроядерный тест), «репродуктивной токсичности», «хронической токсичности и канцерогенности», «токсичности для водной флоры и фауны» (токсичное действие на рыб, дельфинов, водоросли) и «способности к биологической деструкции». Для токсикологических испытаний минимальные значимые данные могут быть получены по результатам оценки острой токсичности (LD_{50}), раздражения кожи и слизистых оболочек, а также теста Эймса (тест с метаболической активацией мутагенного действия).

Большинство пигментов, исследования которых были проведены до настоящего времени, не обладают острой токсичностью ($LD_{50} > 2000$ мг/кг), не вызывают раздражения кожи и слизистых, не оказывают сенсibiliзирующего и мутагенного действия. Более полные исследования проведены для азопигментов, в частности для диарилidных пигментов на основе 3,3'-дихлорбензидина (который сам по себе является канцерогенным). На основании проведенных ранее исследований в настоящее время признано, что диарилidные пигменты не обладают термической стойкостью, однако не представляют риска для здоровья (они не растворимы в воде и жирах, не всасываются в желудке и кишечном тракте, не рассасываются при пероральном применении, не являются канцерогенными) [WOR04].

Пигменты практически всегда не растворяются в средах, в которых используются окрашенные с их помощью изделия. Поэтому в отношении упомянутых выше признаков опасности они не являются опасными веществами и их экологические свойства не нормируются.

Относительно нормативных требований к красящим веществам следует подчеркнуть, что:

- по результатам имеющихся в настоящее время исследований большинство всех изученных органических пигментов не представляют риска для здоровья человека;
- для красящих веществ, используемых для окрашивания предметов первой необходимости, упаковок пищевых товаров и игрушек, в ЕС не установлены единые требования;
- критерии чистоты, стойкости к миграции, а также токсикологические свойства красящих веществ имеют большое значение при изготовлении предметов первой необходимости, упаковок пищевых товаров и игрушек;
- в рамках европейской резолюции AP(89)1 в качестве критериев чистоты установлены предельные границы содержания тяжелых металлов, первичных ароматических аминов и ПХД, которые могут входить в состав красящих веществ;
- изготовители готовых полимерных изделий должны проводить испытания красящих веществ на стойкость к миграции;
- при применении определенных добавок в некоторых случаях на изделие необходимо наносить специальную маркировку, свидетельствующую об использовании таких добавок.

4.3. Появление окраски

Для восприятия цвета, как уже говорилось, требуется освещение. Свет может возникнуть, например, вследствие теплового движения молекул и атомов. Далее появление цветового эффекта, как правило, обусловлено поглощением красящим веществом части падающего на изделие излучения и отражением остального излучения. Отраженную (т. е. не поглощенную) часть излучения (дополнительный цвет) наблюдатель воспринимает в диапазоне длин волн от 380 до 780 нм. Для возникновения конкретного цветового эффекта решающее значение имеет то, какая часть излучения поглощается в изделии, а какая рассеивается.

Красящее вещество, которое поглощает падающее излучение, называют поглощающим. Если изделие поглощает все падающее на него излучение, то оно имеет для нас черный цвет, поскольку излучение при этом не отражается и не может восприниматься человеком. Поглощенная (не испускаемая) часть энергии преобразуется в тепло, отраженная (не поглощенная) часть излучения (дополнительный цвет) воспринимается наблюдателем в виде соответствующего цвета. Например, желтый пигмент поглощает синий свет в диапазоне длин волн от 400 до 500 нм.

В работах Макса Планка (*Max Planck*) было показано, что уравнение

$$E = h \cdot \nu$$

позволяет определить энергию любого электромагнитного излучения.

Энергии, соответствующей электромагнитному излучению видимой области спектра, достаточно для возбуждения электронных переходов в молекуле. Поэтому электроны, входящие в состав окрашенных молекул, могут легко переходить в возбужденное состояние. В процессе поглощения излучения молекулы поглощают частицы света (кванты света или фотоны) и электрон переходит в возбужденное состояние. Это состояние не является стабильным, и поглощенная энергия в основном не излучается, а преобразуется в колебательную энергию или энергию поступательного движения, при этом электроны возвращаются в основное состояние.

Тем не менее могут протекать процессы дезактивации излучения, т. е. энергия снова преобразуется в фотоны. Такие явления называют флуоресценцией или фосфоресценцией. При протекании процессов флуоресценции энергия спонтанно испускается, при этом испускаемое излучение имеет большую длину волны, чем падающее излучение. Красящие вещества с таким свойством также называют флуоресцентными. Они поглощают УФ-излучение в невидимой области электромагнитного спектра и снова испускают излучение в видимой области. Фосфоресценция отличается от флуоресценции тем, что поглощенная энергия квантовомеханически сохраняется и испускается только через достаточно продолжительное время. Вследствие этого соответствующее изделие может светиться в темноте в течение нескольких часов.

Красящие вещества имеют различную химическую природу. Достаточно обширную группу представляют органические вещества, содержащие так называемые *хромофоры* (от греч. «носители цвета»), которые, как правило, представляют собой сопряженные системы с двойными связями или ароматические системы. В большинстве случаев следует различать натуральные и синтетические красители, при