

На правах рукописи



Аль-Малики Тахсин Али Саки

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ
КОМПОЗИЦИЙ НА КИНЕТИКУ ВСПЕНИВАНИЯ
АЗОДИКАРБОНАМИДОМ**

Специальность 05.17.06 – Технология и переработка полимеров и композитов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва – 2016

Работа выполнена на кафедре «Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов» Института тонких химических технологий (МИТХТ) ФГБОУ ВПО «Московский технологический университет»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор кафедры Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов ФГБОУ ВПО «Московский технологический университет»
Марков Анатолий Викторович

Официальные оппоненты: **Панов Юрий Терентьевич**
доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химическая технология» ФГБОУ ВПО «Владимирский государственный университет имени А.Г. и Н.Г. Столетовых»

Ананьев Владимир Владимирович
кандидат технических наук, профессор, заведующий лабораторией испытания полимерных пленок Центра научных исследований ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет печати имени Ивана Федорова»

Ведущая организация: ОАО «Межотраслевой институт переработки пластмасс» – НПО «Пластик», Москва

Защита диссертации состоится «23» июня 2016 года в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.144.07 при ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» по адресу: 117997, г. Москва, ул. Садовническая, д.33, стр.1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВПО «Московский государственный университет дизайна и технологии» и на сайте университета <http://www.mgudt.ru>

Автореферат диссертации разослан « » _____ 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук

Кузнецов Д.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

Преимущества вспененного жесткого поливинилхлорида (ПВХ) по сравнению с другими полимерными пеноматериалами – это высокие водостойкость, светостойкость, атмосферостойкость, жесткость, прочность и низкая горючесть. Среди полимеров по объему мирового производства ПВХ вспененные материалы уступают только пенополиуретану и пенополистиролу. При этом в общем объеме пористых ПВХ материалов основными являются материалы, полученные из высокопластифицированных пластикатов и пластизолов. Это связано с тем, что переработка в изделия жестких ПВХ композиций является сложным технологическим процессом вследствие высокой вязкости расплава ПВХ при температурах переработки и вспенивания.

Однако интерес к разработке новых изделий из жесткого ПВХ создает предпосылки к более детальному исследованию процесса вспенивания и получению дополнительной информации о технологии получения жестких ПВХ пеноматериалов.

Цель работы - исследование кинетики вспенивания многокомпонентных жестких ПВХ композиций различного состава с целью оптимизации технологии и повышения эффективности использования порообразующей способности азодикарбонамида (АДКА).

Задачами работы являлось:

- комплексное исследование влияния на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций различных термостабилизаторов, внутренних и внешних технологических смазок, активаторов, наполнителей и других модифицирующих добавок;
- исследование термостабильности жестких ПВХ композиций в процессе вспенивания;
- исследование реологических характеристик ПВХ композиций в процессе вспенивания;
- определение технологических параметров процесса вспенивания жестких ПВХ композиций;
- исследование эксплуатационных характеристик вспененных материалов на основе жестких ПВХ композиций.

Научная новизна

1. Проведено комплексное исследование влияния различных модифицирующих добавок на кинетику разложения АДКА в процессе вспенивания жестких ПВХ композиций. Предложено обобщенное уравнение, описывающее температурно-

концентрационную зависимость скорости вспенивания жестких наполненных ПВХ композиций.

2. На основе системного анализа результатов кинетических исследований процесса вспенивания, рассчитаны величины энергий активации процесса вспенивания жестких ПВХ композиций, величины которых совпадают с энергиями активации вязкого течения их расплавов. Сделан вывод о приоритетном влиянии вязкости расплава на кинетику вспенивания.

3. На основе сравнительного анализа экспериментальных и расчетных, с учетом максимальных газовых чисел АДКА, значений кратностей вспенивания ПВХ, показано, что результат вспенивания жестких ПВХ композиций определяется соотношением скоростей вспенивания и потери текучести расплава ПВХ, при этом процесс разложение АДКА ускоряет потерю текучести.

4. Впервые показано, что органосилоксановый гидридный термостабилизатор ПВХ подавляет процесс вспенивания жестких композиций с АДКА, в то время как стабилизаторы фенольного типа облегчают.

Практическая значимость

На основании комплексных исследований кинетики вспенивания жестких ПВХ композиций:

- установлены причины низких кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций;
- даны практические рекомендации по переработке жестких ПВХ композиций в пеноматериалы с повышенными кратностями вспенивания.

Автор выносит на защиту

- результаты исследования влияния термостабилизаторов на кинетику вспенивания ненаполненных и наполненных жестких ПВХ композиций, содержащих в качестве вспенивающего агента АДКА;
- результаты исследования влияния активаторов, технологических смазок и других модифицирующих добавок на кинетику вспенивания жестких ПВХ композиций;
- результаты исследования реологических характеристик вспениваемых ненаполненных и наполненных жестких ПВХ композиций, содержащих АДКА и различные модифицирующие добавки;
- результаты оценки термостабильности композиций в статическом и динамическом режимах.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 11 печатных работ, в том числе 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, и 6 тезисов докладов в сборниках материалов конференций.

Апробация работы

Основные результаты работы доложены и обсуждены на: V Всероссийской научной конференции «Физикохимия процессов переработки полимеров» 16-19 сентября 2013; V Молодежной научно-технической конференции «Научоемкие химические технологии – 2013» 1-2 ноября 2013; VI Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры-2014» 27-31 января 2014; XV International scientific conference “High-Tech. in chemical engineering-2014» 22-26 September 2014; XLI Гагаринских чтениях- 2015, Материаловедение и технологии обработки материалов для аэрокосмической отрасли, 7-9 апреля 2015; VI Всероссийской молодежной научно-технической конференции и школе молодых ученых «Научоемкие химические технологии-2015» 11 - 12 ноября 2015.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, списка литературы, включающего 148 наименований. Работа изложена на 119 страницах, включает 35 рисунков и 29 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 является обзором современной информации по теме диссертации, представленной в научно-технической литературе и патентных источниках, и включает в себя анализ вопросов, связанных с особенностями процесса получения вспененных материалов на основе ПВХ композиций различного состава. В обзоре описаны результаты работ, посвященных исследованиям влияния термостабилизаторов, активаторов вспенивания, наполнителей, технологических и других добавок, которые помимо самих вспенивающих агентов могут влиять на формирование структуры ПВХ пен. Показано, что АДКА является наиболее часто используемым и наиболее эффективным при вспенивании ПВХ химическим порообразователем, однако существует ряд проблем, связанных с эффективностью его применения. Отмечено, что процесс создания жестких пенопластов на основе ПВХ существенно ограничен, с одной стороны, низкой термостабильностью и высокой вязкостью, а с другой - высокими внутренними напряжениями в объеме композита. Отмечено, что эффективная технология производства пеноматериалов на основе ПВХ невозможна без использования сложных многокомпонентных композиций. При этом характер влияния состава таких многокомпонентных композиций, а также технологических параметров вспенивания, на структуру и свойства конечных пеноматериалов является многофакторным и трудно предсказуемым. Отмечается, что при этом часто используется эмпирический подход. Множество работ посвящено исследованию кинетики разложения порофора – АДКА в различных условиях, мало внимания уделяется кинетике вспенивания конкретных материалов. Это делает актуальным проведение исследований в выбранном направлении.

В главе 2 описаны объекты и методы исследований. Для изготовления композиций был использован поливинилхлорид марки СИ-64 с константой Фикентчера 63-65, ТУ2212-012-46696320-2008 (ОАО «Саянскхимпласт», Россия). Для проведения сравнительных испытаний использовали порошкообразный полиэтилен марки Lupolen 5261 ZQ 456 (фирма «Lyondell») и сэвилен марки 11607-040, ТУ 6-05-1636-78 (ОАО «Сэвилен», Казань). В качестве порофора в работе использовали АДКА марки Azobul («Arkema», Франция). В качестве основного термостабилизатора ПВХ применяли трехосновный сульфат свинца (ТОСС) марки Б (ТУ 2492-004-10269039-05), содержащий (83,0±1,0) масс.% свинца. В качестве дополнительных стабилизаторов использовали Irganox-1035 – тиодиэтиленбис [3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроскифенил)пропионат] и Irganox-1010 – пентаэритролтетраakis[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроскифенил)пропионат] («BASF Schweiz. AG Plastic Additives») и органосилоксановый олигомерный гидрид марки Пента 804 (далее КОГ), ТУ-2229-013-40245042-00 (ООО «Пента-силикон», Россия). В качестве активаторов разложения АДКА были использованы оксид цинка (далее ZnO) марки А, ТУ 301-10-013 (ЗАО «Химснаб», Россия), оксид кальция (далее CaO), ГОСТ 8677-76 (ООО «Компонент-Реактив», Россия), а также стеарат кальция марки AKSAB CA-3 («Akdeniz Kimyasal Urunler», Турция). В качестве пластификатора в работе применялся диоктилфталат (ДОФ) («LG Chemical», Южная Корея). В качестве технологических добавок в работе использовались: полиэтиленовый воск марки ПВ-300 («Полимир», Беларусь), окисленный полиэтиленовый воск марки Aklubk-90 («Akdeniz Kimyasal Urunler», Турция), стеариновая кислота марки Т-32, ГОСТ 6484-96 (ОАО «Русхимсеть», Россия), моностеарат глицерина марки Finastat 9500 («Fine Organics», Индия), амидный воск марки Ваerolub L-АК, представляющий собой смесь амидов фракции жирных кислоты C₁₄₋₁₈ (-CO-NH-CO-), и сложноэфирный воск Ваerolub L-CD, являющийся сложным моноэфиром глицерина и жирных кислот с C₁₆₋₁₈. («Ваerlocher», Германия). Также использовался акриловый модификатор рабочей переработки марки PRO-40 и модификатор ударной вязкости - акриловый олигомер марки DMA-600 («Akdeniz Kimyasal Urunler», Турция). В качестве наполнителя использовался мел марки M90T, ТУ 5743-001-22242270-2002 (ЗАО «Руслайм», Россия), а в качестве белого пигмента - диоксид титана (TiO₂) марки Sumtitan R-206, ТУ 24.1-05766356-054:2005 (ПАО «Сумыхимпром», Украина).

Приготовление ПВХ композиций осуществляли на смесителе «Брабендер» (объем камеры – 30 мл) с регистрацией крутящего момента для оценки изменения вязкости расплава. Для оценки технологических характеристик полимерной смеси (изменение вязкости и кинетические параметры вспенивания) ПВХ и ПЭВП композиций использовали прибор ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73). Температура эксперимента варьировалась от 180 до 220°С. Эффективность вспенивания

характеризовали величиной кратности вспенивания ($K'_{\text{всп}}$), определяемой соотношением:

$$K'_{\text{всп}} = \frac{V_{\text{всп}}}{V_0} \quad (1)$$

где V_0 - объём образца (таблетки) композиции до вспенивания (м^3), $V_{\text{всп}}$ - объём таблетки, изменяющийся при вспенивании (м^3).

Поскольку поперечное сечение таблетки в процессе вспенивания в рабочем цилиндре прибора ИИРТ не изменялось, $K_{\text{всп}}=h/H_0+1$, где H_0 – это высота таблетки монолитного полимера до вспенивания (м), а h - это приращение высоты образца (м) за счет выделения газа при разложении АДКА. В ходе эксперимента возможные потери газа и расплава полностью исключались за счет использования фторопластовых прокладок. Для получения результатов, инвариантных по отношению к различным температурам (T , К) и давлениям (P , МПа), при расчетах кратности вспенивания материала ($K_{\text{всп}}$) измеренные объемы газов, выделившихся в процессе вспенивания, приводили к условиям ($T_0= 298$ К и $P_0=0,1$ МПа), используя уравнение:

$$K_{\text{всп}} = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{hT_0P}{HTP_0} \quad (2)$$

где V_0 – начальный объём таблетки при нормальных условиях (м^3), v_0 – приращение объёма таблетки за счет выделения газа при разложении порофора, приведенное к T_0 и P_0 (м^3), H – исходная высота таблетки (м), h – изменение высоты таблетки за счет выделения газа при разложении порофора в условиях проведения опыта (м), P – давление в рабочей камере ($P=P_0+M/S$, Н/ м^2), S – поперечное сечение рабочей цилиндрической камеры прибора ИИРТ (м^2), M – вес груза (Н). При обсуждении полученных результатов учитывали, что газовое число АДКА в исследованном интервале температур составляет $Q \approx 0,20-0,22$ $\text{м}^3/\text{кг}$ (после приведения к 298 К и 0,1 МПа). Зная, как изменяется объём газов, выделяющихся при разложении АДКА, во времени (рис. 1а), можно рассчитать предельно возможные значения кратностей вспенивания при полном использовании вспенивающего потенциала порофора. Эти предельные кратности вспенивания ($K_{\text{пред}}$) могут быть рассчитаны с учетом эффекта теплового расширения полимера в условиях отсутствия потерь газа (идеальный случай), используя уравнение:

$$K_{\text{пред}} = \rho_0/\rho_T + Q_\tau \varphi \quad (3)$$

где Q_τ – объём выделяющийся (рис. 1а) при разложении порофора газов за время τ , приведенный к 298 К и 0,1 МПа ($\text{м}^3/\text{кг}$), φ – массовая доля АДКА в композиции, ρ_0 – плотность полимера при 298К, ($\text{кг}/\text{м}^3$) ρ_T – плотность полимера ($\text{кг}/\text{м}^3$) при температуре T (по данным дилатометрии). Таким образом, было показано, что в диапазоне температур 190-220°С при полном разложении 1 масс.ч. АДКА на 100

масс.ч. ПВХ кратности вспенивания не могут превышать 3,9-4,2 (рис. 1б) даже при полном использовании вспенивающего потенциала АДКА и отсутствии потерь газов.

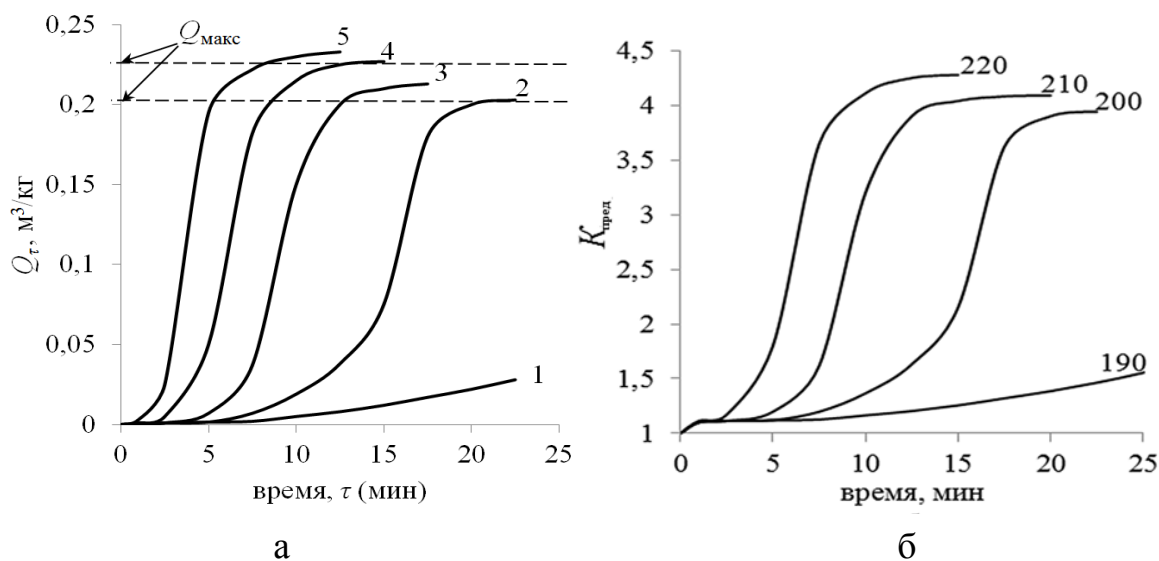


Рис. 1 Кинетические зависимости выделения газов при разложении АДКА (а) (данные производителя порофора) и расчетные (уравн.4) значения $K_{пред}$ жесткой ПВХ композиции с 1 м.ч. АДКА. Числа у кривых – температура испытания, °С

Для оценки термостабильности композиций использовали реологический метод, согласно которому термостабильность расплава характеризовали временем, в течение которого расход при истечении расплава (G , г/мин) при грузе 21,6 кг изменялся на 15% и более ($\tau_{тс}$). Поскольку у ПВХ композиций до момента изменения вязкости на 15% может происходить изменение окраски («пинкинг»), одновременно замеряли время окрашивания прутка, выходящего из капилляра.

Термостойкость композиций также оценивали методом сканирующей дифференциальной калориметрии с использованием прибора ДСК-500 (ОАО «САМАРА») на воздухе в диапазоне рабочих температур от 20 до 300°С с использованием в качестве датчика хромель-алюмельной термопары, при скорости нагрева 4 °/мин. Образцы для оценки эксплуатационных характеристик пеноматериалов изготавливали прессовым и экструзионным методами. Рабочая камера пресс-формы имела размеры 150×20 мм. Структуру срезов вспененных образцов исследовали методом оптической микроскопии (цифровой микроскоп DIGIMICRO MINI).

В главе 3 приведены результаты комплексных исследований кинетики процесса вспенивания, реологических характеристик и термостабильности многокомпонентных жестких ПВХ композиций, содержащих АДКА в качестве порофора, и механических характеристик пеноматериалов на их основе.

Раздел 3.1 посвящен исследованию влияния содержания порофора на процесс вспенивания при различных температурах. Все исследованные композиции в качестве термостабилизатора содержали фиксированное количество

ТОСС (4,0 масс.ч.), а для выявления особенностей вспенивания ПВХ параллельно были исследованы композиции на основе ПЭВП, который стабилен в исследованных интервалах температур и времен вспенивания. Влияние температуры расплава на процесс вспенивания иллюстрируется поведением системы с 1,0 масс.ч. АДКА (рис. 2).

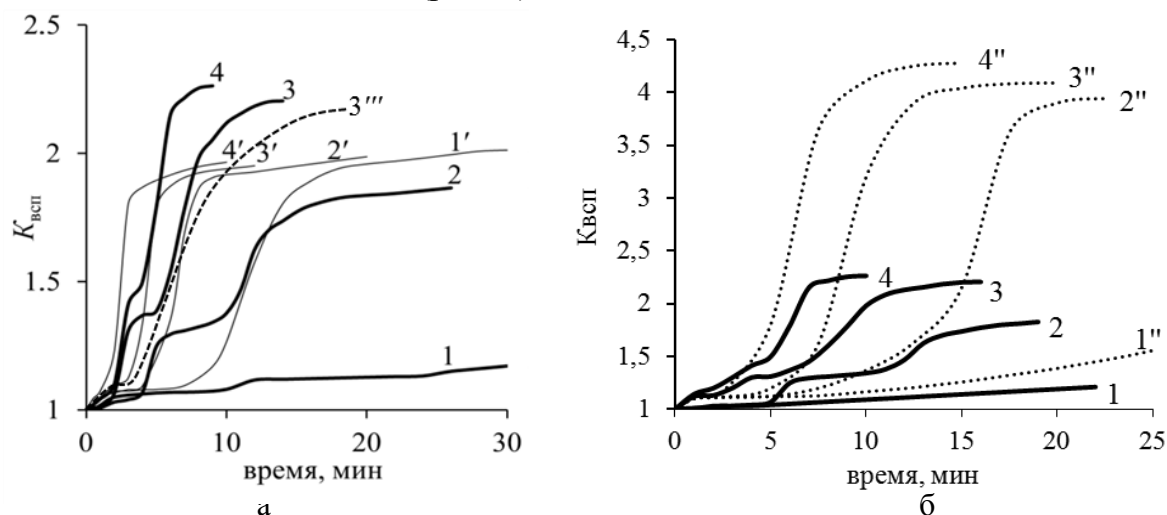


Рис. 2 Влияние температуры на кинетику вспенивания полимерных композиций с 1,0 масс.ч. АДКА. Обозначения: 1, 2, 3, 4 – ПВХ; 1', 2', 3', 4' – ПЭВП, 3'''–ПВХ/ПЭ; 1'', 2'', 3'', 4'' – расчет по уравн. (3); 1, 1', 1'' – 190 °С; 2, 2', 2'' – 200 °С; 3, 3', 3'', 3''' – 210 °С; 4, 4', 4'' – 220 °С

В случае ПЭВП (рис. 2а) вспенивание протекает, как обычно, в одну стадию с индукционным периодом и ростом объема до предельных значений $K_{всп}$. Более низкие $K_{всп}$ у ПЭ ($\rho=965 \text{ кг/м}^3$) в сравнении с ПВХ ($\rho=1430 \text{ кг/м}^3$) композициями объясняются меньшим объемным содержанием АДКА при одинаковом массовом содержании. Оказалось (рис. 2б), что реальные $K_{всп}$ ПВХ композиций при всех температурах значительно меньше предельных значений, рассчитанных с использованием ур-я (3). Это указывает на большие потенциальные возможности более эффективного использования порофора при условии выявления и устранения причин его неполного использования.

Установлено, что для систем на основе ПВХ процесс идет в две стадии, т.о. на рис. 2 можно выделить второй индукционный период и две кратности ($K_{1всп}$ и $K_{2всп}$). Первые индукционные периоды вспенивания ПЭВП и ПВХ аналогичны и определяются кинетикой разложения АДКА. $K_{1всп}$ ниже в случае ПВХ по сравнению с ПЭВП вследствие более высокой вязкости расплава, замедляющей рост пузырьков газа. С ростом T для композиций ПВХ наблюдается снижение времени первого индукционного периода (также как для ПЭВП) и дополнительное увеличение максимальных $K_{1всп}$ вследствие падения вязкости расплавов. Начало второго индукционного периода совпадает со временем термостабильности ПВХ композиций ($\tau_1 \approx \tau_{тс}$), т.е. связано с началом интенсивного выделения хлороводорода (HCl), который может активировать разложение АДКА. С ростом T величина кратностей вспенивания в случае ПВХ растет быстрее, чем для «инертного» ПЭВП

(хотя и медленнее, чем предсказывает ур-е 3). Показательно, что при введении АДКА в ПЭ (в «инертную» матрицу) в виде 30%-ного концентрата двухстадийность вспенивания не проявляется (кривая 3''' – ПВХ/ПЭ). Меньшая скорость вспенивания в этом случае также определяется высокой вязкостью расплава ПВХ. Следует отметить, что на втором этапе вспенивания у образцов появлялось слабое, но постепенно усиливающееся изменение цвета, которое также связано с дегидрохлорированием ПВХ. Одновременно с этим усилением наблюдалось постепенное уменьшение наклона кривых $K_{всп}=f(\tau)$ (замедление скорости вспенивания). Далее будет показано, что время начала окрашивания может быть увеличено при введении в композиции стабилизаторов фенольного типа. На стадии слабого окрашивания материал пригоден для применения при использовании отбеливателей и красителей. К моменту $\tau_{стр}$ на втором этапе вспенивания эти образцы приобретают коричневую окраску и теряют текучесть.

Несмотря на этот факт, в данной работе для выявления закономерностей процесса вспенивания мы исследовали весь временной диапазон, включая времена, превышающие времена потери текучести. Сравнение результатов исследования термостабильности ПВХ композиций, содержащих АДКА, с данными по кинетике вспенивания позволило отметить близость значений $\tau_{тс} \approx \tau_1$ и $\tau_{стр} \approx \tau_{II}$ (где $\tau_{тс}$ – время термостабильности расплавов ПВХ композиций, $\tau_{стр}$ – время потери текучести расплава ПВХ, τ_1 и τ_{II} – времена протекания первой и второй стадии вспенивания). Введение параметра усредненной скорости процесса вспенивания на участке роста объема: $v_{всп} = K_{макс}/(\tau_{стр} - \tau_{инд})$ позволяет оценить энергетические параметры процесса, используя известное уравнение:

$$v_{всп} = D \exp(-E/(RT)) \quad (4)$$

где E – энергия активации процесса вспенивания ПВХ композиций (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная, $R=8,314$ Дж/(К·моль), D – константа.

Полученные значения энергий активации весьма близки к табличным значениям энергии активации вязкого течения (для композиции ПВХ – 145 и 146-150 кДж/моль соответственно), в то время как рассчитанная аналогичным образом энергия активации разложения АДКА составляет приблизительно около 70 кДж/моль. Было обнаружено, что максимальная кратность вспенивания ПВХ композиций, в отличие от композиций с ПЭВП, экстремально зависит от содержания АДКА (рис. 3). При содержаниях порофора более 1,5 масс.ч. наблюдается снижение кратностей вспенивания, что может связано более быстрым нарастанием вязкости под действием разлагающегося АДКА (рис. 3).

Было показано, что при этом максимальные кратности вспенивания ограничены значениями 2,5 без изменения цвета, что не позволяет получать пеноматериалы с плотностью менее 500-600 кг/м³.

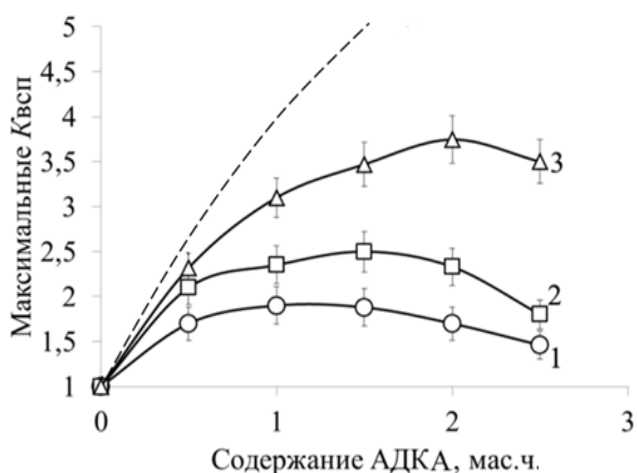


Рис. 3 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций (4 масс.ч. ТОСС) от содержания порофора АДКА. Обозначения: 1 – 200 °С, 2 – 210 °С, 3 – 220 °С. Штриховая линия – расчет по ур-е (3) для 210 °С

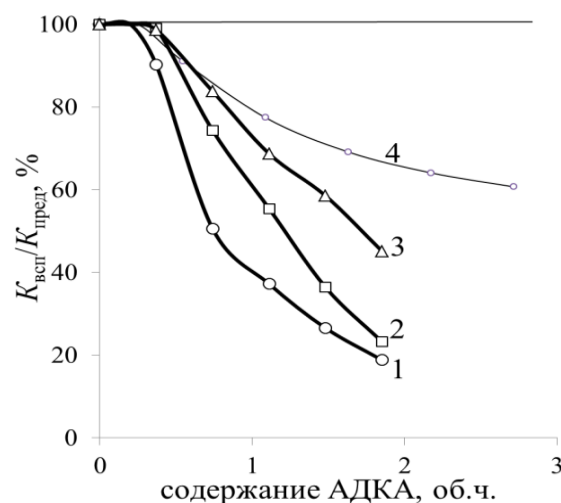


Рис. 4 Влияние содержания АДКА на относительные максимальные кратности вспенивания полимерных композиций при различных температурах вспенивания: 1,4 – 200 °С; 2 – 210 °С; 3 – 220 °С; 1, 2, 3 – ПВХ композиции; 4 – ПЭВП композиции

Конкуренция двух процессов – роста текучести с ростом T и снижения текучести при термодеструкции ПВХ обуславливает существование оптимального температурного диапазона вспенивания.

В разделе 3.2 рассмотрен один из возможных путей решения данной проблемы - путь использования дополнительных термостабилизаторов – антиоксидантов для компенсации влияния АДКА на рост вязкости расплава ПВХ.

Поскольку рост вязкости приводит к снижению K_{\max} , можно отметить, что эффективность АДКА реализуется тем в большей степени, чем меньше будет разница между временами $\tau_{всп}$ и $\tau_{тс}$. Данная ситуация может быть реализована либо за счет увеличения $\tau_{тс}$ при использовании стабилизаторов, либо за счет уменьшения $\tau_{всп}$ при использовании активаторов разложения АДКА. Исследование влияния широко применяемого термостабилизатора в жестких ПВХ композициях – ТОСС на кинетику процесса вспенивания показало, что повышение его содержания более обычно рекомендуемых 4-5 масс.ч. не приводит к заметному увеличению эффективности вспенивания.

С целью увеличения эффективности вспенивания в ПВХ композиции добавляли дополнительные термостабилизаторы – антиоксиданты: олигомерный кремнийорганический гидрид (КОГ) и антиоксиданты фенольного типа (Irganox-1010 и Irganox-1035). Было показано, что добавление этих антиоксидантов

замедляет появление окраски расплавов композиций при различных температурах переработки. При этом максимальный эффект повышения $K_{всп}$ достигается при добавлении уже 1,0 масс.ч. антиоксидантов фенольного типа и сильнее проявляется при меньших температурах (рис. 5).

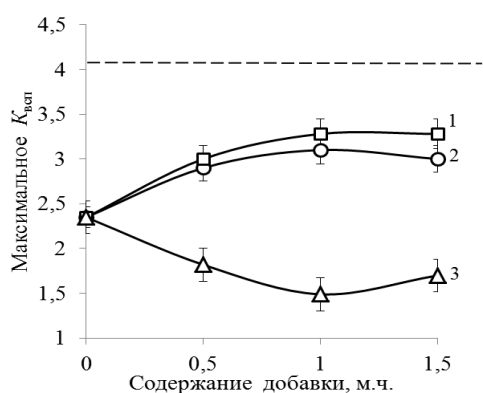


Рис. 5 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций (1 масс.ч. АДКА и 4 масс.ч. ТОСС) при 210 °С от содержания добавок: 1 - Irganox-1035, 2 - Irganox-1010, 3 - Пента-804. Штриховая линия – $K_{пред}$, рассчитанные по ур-ю (3)

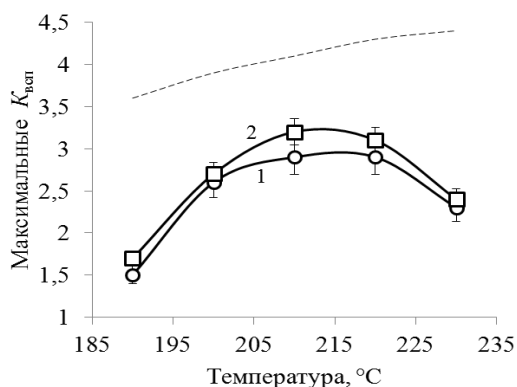


Рис. 6 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций (1 масс.ч. АДКА и 4 масс.ч. ТОСС) от температуры вспенивания. Обозначения: 1 – 1 м.ч. Irganox-1035, 2 – 1 масс.ч. Irganox-1010. Штриховая линия – $K_{пред}$, рассчитанные по ур-ю (3)

Но в то же время добавление КОГ отрицательно влияет на протекание процесса вспенивания, подавляя процесс газообразования. Наибольшей термостабилизирующей способностью, несмотря на меньшее мольное содержание по сравнению с Irganox-1010 при 1 масс.ч., обладает Irganox-1035, что связано с присутствием сульфидных групп в молекуле: время начала окрашивания композиций может быть увеличено с 5 мин до 8-9 мин. Именно эти композиции имеют наибольшие максимальные кратности вспенивания (рис. 6), которые приближаются к предельным значениям, рассчитанным по ур-ю (3). На рис. 7 представлены результаты ДСК анализа стабилизированных ПВХ композиций. Появление в температурной области 220-230 °С второго пика, отсутствующего у обычных жестких ПВХ композиций, связан с экзотермическим эффектом при разложении АДКА. Добавление в ПВХ композицию дополнительно 1,0 масс.ч. Irganox-1035 приводит к смещению положения этого максимума в высокотемпературную область (свыше 230 °С), что хорошо согласуется с данными по кинетике вспенивания. Анализ ДСК объясняет

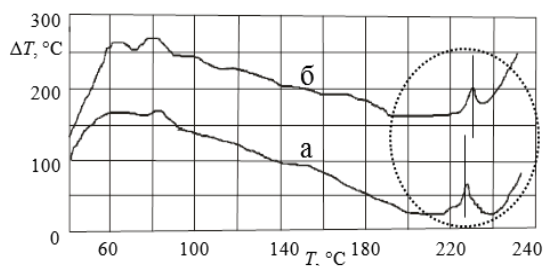


Рис. 7 Кривые ДСК композиций ПВХ, содержащих в качестве порофора 1,0 масс.ч. АДКА и: а – 4,0 масс.ч. ТОСС, б – 4,0 масс.ч. ТОСС и 1,0 масс.ч. Irganox-1035

описанные выше результаты кинетических и реологических исследований жестких ПВХ композиций.

В разделе 3.2.1 исследовано влияние на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций активаторов разложения АДКА.

Отметим, что ТОСС и некоторые другие технологические добавки, входящие в состав исследованных ПВХ композиций, также как и выделяющийся при дегидрохлорировании ПВХ хлороводород, в большей или меньшей степени активируют разложение АДКА. Поэтому эффективными могут быть только более сильные активаторы. На рис. 8 представлены результаты проверки эффективности основных видов активаторов АДКА.

Отметим, что вспенивание композиций с активаторами становится одностадийным. Для исследованных жестких ПВХ композиций, содержащих ТОСС, эффективными активаторами оказались совместимые с ПВХ стеараты Ca/Zn и стеарат Ca, которые также являются его дополнительными термостабилизаторами. Они несколько уменьшают индукционный период вспенивания, а также увеличивают скорости и кратности вспенивания композиций. Оксид цинка менее эффективен, что можно объяснить его нерастворимостью в расплаве ПВХ. Оксид кальция и стеариновая кислота мало эффективны. При использовании АДКА в виде ПЭ концентрата кинетические кривые вспенивания ПВХ композиций не отличаются от кривой «0» исходной композиции. Однако при использовании в качестве матрицы концентрата АДКА сополимеров этилена с винилацетатом достигается эффект, аналогичный введению в ПВХ композицию активаторов, вследствие выделения уксусной кислоты при разложении винилацетата.

Раздел 3.3 исследована кинетика вспенивания ПВХ композиций в присутствии различных модифицирующих добавок. В работе исследовались ПВХ композиции, содержащие основные внутренние и внешние технологические смазки: моностеарат глицерина, диоктилфталат, амидный и сложноэфирный воска, окисленный полиэтиленовый воск и полиэтиленовый воск.

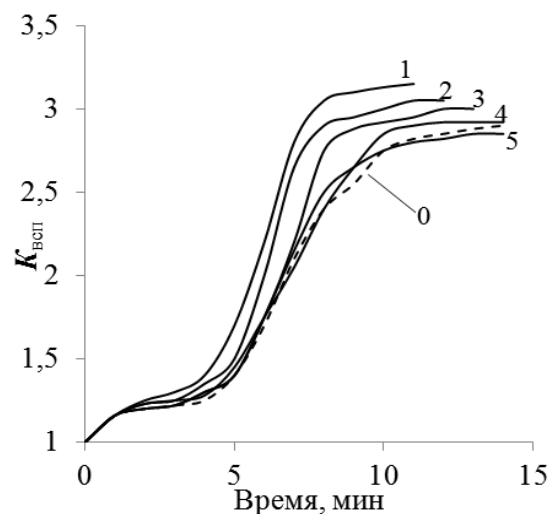


Рис. 8 Кинетические кривые вспенивания (210 °С) ПВХ композиций с 4 масс.ч. ТОСС и 1 масс.ч. *Irganox-1035*, модифицированных активаторами: 0 – базовая композиция; 1 – стеарат Ca/Zn; 2 – стеарат Ca; 3 – ZnO; 4 – CaO; 5 – стеариновая кислота

Помимо этого, были исследованы композиции ПВХ с акрилатным модификатором переработки и модификатором ударной прочности. На рис. 9 приведены кинетические кривые вспенивания различных ПВХ композиций при 210°C (при других температурах характер зависимостей аналогичен), а в табл. 1 приведены реологические и кинетические характеристики, определенные в ходе данных экспериментов. Исследование процесса вспенивания показало, что ряд испытываемых добавок оказывает существенное влияние на процесс вспенивания ПВХ композиций.

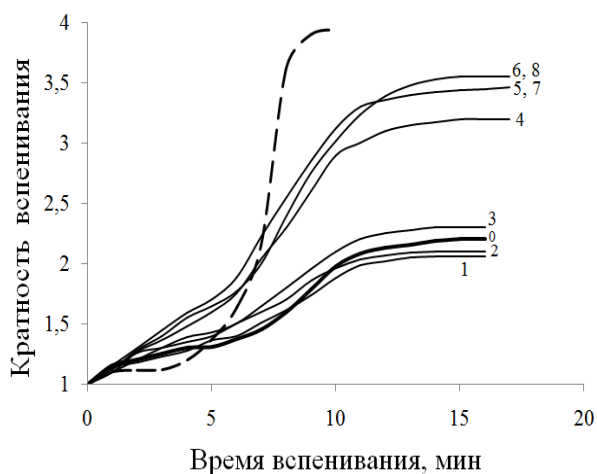


Рис. 9 Кинетика вспенивания композиций ПВХ с различными модифицирующими добавками, при 210 °С (нумерация в тексте и в табл. 1). Штриховая линия предельные $K_{всп}$ (ур-е 3) при содержании АДКА 1,0 масс.ч.

Технологические смазки (лубриканты) влияют на процесс поразному в зависимости от своей совместимости с полимерной матрицей. Неограниченно совместимые с ПВХ добавки (ДОФ и МСГ) относятся к внутренним смазкам, добавляемым для снижения вязкости (кривые 5 и 6). Для них характерны высокие скорости вспенивания и коэффициенты $K_{макс}$, приближающиеся к предельным значениям. Аналогично влияют на кинетику вспенивания совместимые с ПВХ амидный и эфирный воска (кривые 7 и 8) и менее совместимый с ПВХ окисленный полиэтиленовый воск (кривые 4). Плохо совместимые с ПВХ добавки (например, ПЭ воск, кривая 3) мало влияют на вязкость расплавов и кинетику вспенивания.

Таблица 1. Результаты кинетических и реологических испытаний композиций ПВХ, содержащих технологические добавки различной природы (210 °С)

№№ на рис. 7	Тип и содержание добавки, масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ	$K_{макс}$	ПТР*, г/10мин	$\tau_{всп}$, МИН	$\tau_{ТС}$, МИН
0	Исходная композиция и композиция, 1,0 масс.ч.	2,2	5,1	10,5	5,5
1	Модификатор ударной прочности (МУ), 5,0 масс.ч.	2,0	4,5	11,0	5,6
2	Модификатор переработки акрилатный (МП), 1 масс.ч.	2,1	8,5	10,0	5,4
3	Полиэтиленовый воск (ПВ), 1,0 масс.ч	2,3	8,1	10,5	5,5
4	Окисленный полиэтиленовый воск (ПВО), 1,0 масс.ч.	3,2	8,5	11,5	5,3
5	Диоктилфталат (ДОФ), 1,0 масс.ч.	3,5	10,5	11,0	5,6
6	Моностеарат глицерина (МСГ), 1,0 масс.ч.	3,6	10,2	11,0	5,5
7	Воск полиамидный (ВПА), 1,0 масс.ч	3,5	10,0	10,0	5,4
8	Воск полиэфирный (ВПЭ), 1,0 масс.ч.	3,6	10,0	10,5	5,5

При этом добавки данного типа повышают однородность структуры и качество поверхности получаемых пеноматериалов. Акрилатные модификаторы переработки и текучести, а также модификатор ударной прочности, мало влияют на текучесть (высокомолекулярные МП и МУ даже несколько ее снижают) и, соответственно, мало влияют на процесс вспенивания ПВХ, (кривые 1 и 2).

Скорости вспенивания и $K_{\text{макс}}$ этих композиций почти не отличаются от таковых исходной базовой композиции.

В разделе 3.4 представлены результаты исследования влияния на процесс вспенивания ПВХ широко применяемого в качестве наполнителя мела. Влияние наполнения мелом на изменение кратности вспенивания ($K_{\text{всп}}$) во времени жестких ПВХ композиций с АДКА иллюстрируется кинетическими зависимостями, приведенными на рис. 10. Все кривые, описывающие вспенивание наполненных ПВХ композиций на этом рисунке, лежат ниже кривой 1, соответствующе исходной ненаполненной композиции. Количество и размеры пор минимальны (менее 50 мкм).

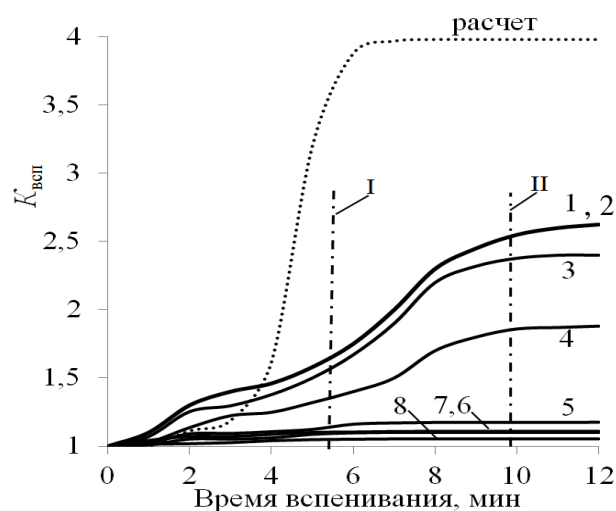


Рис. 10 Кинетические кривые вспенивания ПВХ композиций с мелом при 210 °С. Содержание добавок: 1 – 0; 2 – 1,0; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 25; 8 – 30 масс.ч. Штрих-пунктирные линии I и II обозначают времена $\tau_{\text{тс}}$ и $\tau_{\text{стр}}$. Пунктирная линия – расчет по ур-ю 3

Размеры пор у образцов, изготовленных из ненаполненной вспенивающейся композиции, составляют 100-200 мкм. С ростом содержания наполнителя наблюдалось постепенное уменьшение наклона кривых $K_{\text{всп}}=f(\tau)$ (замедление и подавление вспенивания), которое можно количественно охарактеризовать величиной усредненной скорости вспенивания ($v_{\text{всп}}$), которую можно рассчитать как тангенс угла наклона средних линий на участках роста $K_{\text{всп}}$:

$$v_{\text{всп}} = K_{\text{макс}} / (\tau_{\text{стр}} - \tau_{\text{инд}}) \quad (5)$$

где $K_{\text{макс}}$ – максимальное значение $K_{\text{всп}}$, $\tau_{\text{инд}}$ – время индукционного периода (мин), $\tau_{\text{стр}}$ – время достижения $K_{\text{макс}}$ (мин), когда расплав теряет текучесть. Значения $K_{\text{всп}}$ наполненных ПВХ композиций значительно ниже «расчетных». Повышение вязкости (η) расплава замедляет рост пузырьков:

$$R_{\tau} = R_{\infty} (1 - \exp(-P_n \tau / \eta)) \quad (6)$$

где R_τ и R_∞ – текущее, на момент времени τ (с), и конечное равновесное значение радиуса растущего пузырька (м), η – вязкость расплава (Па·с), $P_{гп}$ – давление газов в пузырьке (Н/м²).

На рис. 11, представлены обобщённые данные по кинетике вспенивания наполненных композиций. Анализ полученных зависимостей позволяет утверждать, что уровень экспериментальных значений $K_{всп}$ определяется не

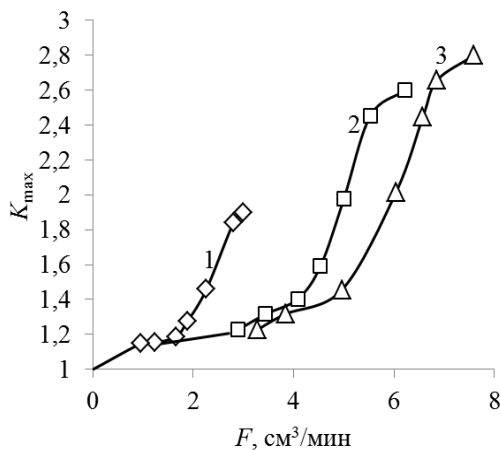


Рис. 11 Максимальные кратности вспенивания наполненных мелом жестких ПВХ композиций от величины F при различных температурах: 1 – 200 °С, 2 – 210 °С, 3 – 220 °С

столько объемом выделяющихся при разложении АДКА газов, сколько резким нарастанием вязкости расплава вспенивающейся ПВХ композиции при наполнении. Далее для учета изменения плотности при наполнении значения G в г/мин были пересчитаны в объемные расходы расплава (текучести): $F = (G)/\rho_0$, где F – объемный расход при течении расплавов композиций (см³/мин); ρ_0 – плотность композиций при 298 К (г/см³).

Раздел 3.4.1 Известно, что вязкость расплавов жестких ПВХ композиций вследствие особой «нодулярной» структуры ПВХ намного сильнее возрастает при наполнении, чем у расплавов других полимеров. Для компенсации

отрицательного влияния наполнения на процесс вспенивания была использована способность небольших количеств пластификатора (ДОФ) снижать вязкость расплавов жестких ПВХ композиций без заметного снижения температуры стеклования ПВХ. Оказалось, что уже небольшие количества ДОФ (до 5 масс.ч.) в ненаполненных ПВХ композициях резко повышают скорости и максимальные кратности вспенивания ($K_{макс}$). У модифицированных ДОФ ПВХ композиций (более 10 масс.ч.) скорости вспенивания на начальном этапе возрастают и приближаются к скоростям выделения газов при разложении АДКА, а $K_{макс}$ вспенивания – к расчетным значениям (ур-е 3). Однако неоднородность размеров пор резко увеличивается, при этом поры имеют бимодальное распределение по размерам. Наряду с мелкими порами размером менее 50 мкм в образцах присутствуют крупные поры (до нескольких мм). Однако введение наполнителя в модифицированные ДОФ вспениваемые материалы делает пористую структуру более однородной (с размерами пор 100-200 мкм).

На рис. 12, а представлены типичные зависимости расхода (текучести расплава) G от времени прогрева наполненных ПВХ композиций.

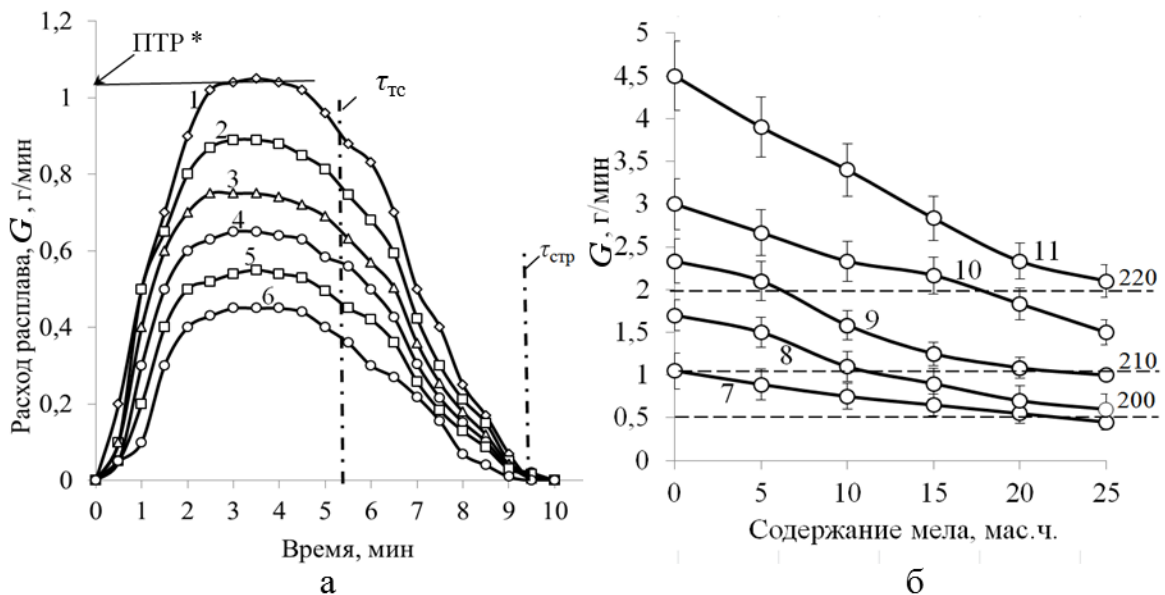


Рис. 12 Зависимости G в г/мин (груз 21,6 кг и 210 °С) наполненных ПВХ композиций от времени прогрева (а) и содержания мела (б). Содержание мела: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25 масс.ч. Содержание ДОФ: 7 – 0; 8 – 5; 9 – 10; 10 – 15; 11 – 20 масс.ч. Штрихпунктирные линии на рис. а – уровни времен τ_{tc} и $\tau_{стр}$. Штриховые линии обозначают уровни G исходной ПВХ композиции без мела и ДОФ при различных температурах (числа у линий).

После прогрева материала до заданной температуры расход расплава, вытекающего через капилляр, стабилизируется на уровне соответствующем ПТР*, г/мин. Однако термодеструкция ПВХ со временем вызывает рост вязкости расплава композиций (снижение G при τ_{tc}) с последующей потерей текучести ПВХ при $\tau_{стр}$. Обобщенные результаты реологических исследований при 210°С приведены на рис. 12б.

Введение в наполненные ПВХ композиции ДОФ позволяет устранить нежелательное в нашем случае увеличение вязкости. Повышение вязкости наполненных ПВХ композиций приводит к изменению основного результата процесса вспенивания – увеличению максимальной кратности вспенивания, K_{max} (рис. 13). При сравнении рис. 12б и рис. 13 можно отметить почти полную симбатность изменения $K_{всп}$ и G . Из этих рисунков видно, что введение в ПВХ композицию 10 масс.ч. мела сопоставимо со снижением температуры расплава на 10 градусов с 210 до 200°С. С другой стороны введение в эту композицию порядка

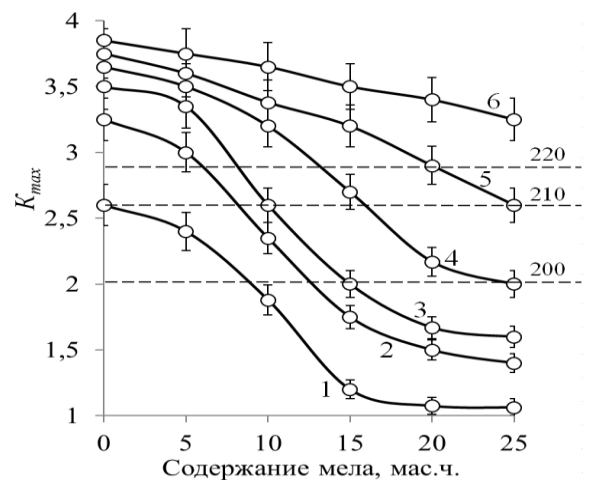


Рис. 13 Зависимости K_{max} при 210°С наполненных композиций, модифицированных ДОФ. Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20 масс.ч. (штриховые линии обозначают уровни K_{max} , соответствующие значениям исходной ПВХ композиции без мела и ДОФ при различных температурах (числа у линий))

7,5 масс.ч. ДОФ при сохранении термостабильности аналогично повышению температуры вспенивания до 220°C (штриховые линии). В этом проявляется принцип температурно-концентрационной аналогии при наполнении и пластификации полимеров. Введением 4-5 масс.ч. ДОФ можно компенсировать повышение вязкости расплава от введения 10 масс.ч. мела, а 10 масс.ч. ДОФ компенсирует влияние 25 масс.ч. мела. Другим важным фактом является то, что даже жесткие ПВХ композиции со сравнительно высоким содержанием наполнителя в присутствии ДОФ $K_{\text{макс}}=3,5-3,8$ приближаются к предельным значениям ($K_{\text{пред}}$), рассчитанным по ур-ю (3). При практически не зависящей от содержания наполнителя величине $\tau_{\text{стр}}$ величина $K_{\text{макс}}$ должна линейно зависеть от скорости, с которой растет во времени $K_{\text{всп}}$ ($v_{\text{всп}}$). Результаты обработки этих кинетических кривых приведены на рис. 14а.

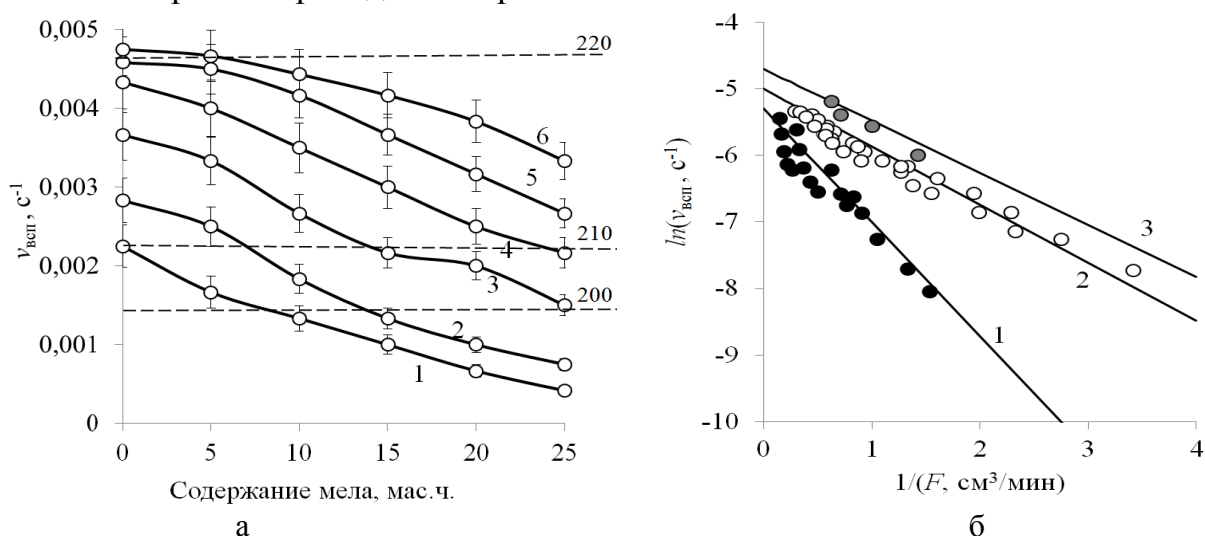


Рис. 14 Зависимости усредненных скоростей вспенивания ($v_{\text{всп}}$) наполненных мелом ПВХ композиций, модифицированных ДОФ, от содержания мела (а) и от текучести расплава F (б) Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20 масс.ч. Штриховые линии обозначают уровни $v_{\text{всп}}$ исходной композиции без мела и ДОФ

Описанная ранее температурно-концентрационная аналогия соблюдается и в случае зависимостей $v_{\text{всп}}$ от состава через текучесть расплава. Была сделана попытка описать связь скорости вспенивания с текучестью различных по составу композиций общим математическим соотношением, объединив данные рис. 12б и 14а и заменив массовые расходы течения расплава через капилляр (G , г/мин) на объемные (F , см³/мин). Результаты этого обобщения, проведенного с использованием наиболее подошедшего для этого ур-я (7), для всех исследованных составов и температур приведены на рис. 14б.

$$v_{\text{всп}} = v_0 \exp(-b/F) \quad (7)$$

где F – показатель текучести ПВХ композиции ($\text{см}^3/\text{мин}$); b – константа ($b = A \exp(E_b/RT)$ в $\text{мин}/\text{см}^3$, v_0 – предельная скорость вспенивания (с^{-1}). То есть именно реологическая характеристика F (или, в более общем виде, ПТР*) определяет кинетику вспенивания жестких ПВХ композиций. В табл. 2 приведены значения v_0 , определенные с использованием данных рис. 13б: $v_0 = v_{\text{всп}}$ при $1/F \rightarrow 0$, то есть при отсутствии вязкого сопротивления росту пузырьков (например, для пластикатов с большим содержанием ДОФ).

Таблица - 2 Коэффициенты b и v_0 уравнения (7) и скорости разложения АДКА

$T, \text{ }^\circ\text{C}$	$b, \text{ мин}/\text{см}^3$	$v_0, \text{ с}^{-1}$	$v_{\text{АДКА}}, \text{ с}^{-1}$
200	17.1	0.0049	0.0049
210	8.7	0.0067	0.0082
220	7.8	0.0091	0.0121

Оказалось, что коэффициент v_0 близок по величине к соответствующему коэффициенту $v_{\text{АДКА}}$, рассчитанному по ф-ле (6), исходя из скорости выделения газа при разложении АДКА, то есть точки на оси ординат рис. 14б («нулевая» вязкость расплава) связаны с разложением порофора. Однако, с увеличением вязкости расплава все в большей степени начинает превалировать реологический фактор. Для жестких ПВХ композиций он становится основным. Снижение v_0 относительно $v_{\text{АДКА}}$ при высоких температурах можно объяснить влиянием дегидрохлорирования ПВХ. В то же время коэффициент E_b близок по величине к энергии активации разложения АДКА (около 70 кДж/моль).

Если пренебречь начальными потерями при измерении G и допустить, что вязкость расплава при вспенивании η пропорциональна $1/F$, ур-е (6) можно преобразовать в уравнение описывающее рост пузырька в жидкой среде с вязкостью η , подобное ур-ю (7):

$$v_{\text{всп}} \approx v_0 \exp(-c\eta) \quad (8)$$

Уравнения (7) и (8) различаются по форме, но дают схожие по физическому смыслу результаты. Однако ур-е (7) применимо именно к вспенивающимся композициям с химическими газообразователями. Кроме того, оно позволяет с достаточной степенью достоверности прогнозировать результаты вспенивания различных по составу композиций, используя совместно ур-я 7 и 5. Например, можно оценить $K_{\text{всп}}$, если для композиций известны значения F (или ПТР*) и $\tau_{\text{стр}}$:

$$K_{\text{всп}} \approx 1 + v_{\text{адка}} (\tau - \tau_{\text{инд}}) \exp(-b/F) \text{ и } K_{\text{макс}} \approx 1 + v_{\text{адка}} (\tau_{\text{стр}} - \tau_{\text{инд}}) \exp(-b/F) \quad (9)$$

где τ – время вспенивания ($\tau < \tau_{\text{стр}}$), мин, $\tau_{\text{стр}}$ – время потери текучести, мин, $\tau_{\text{инд}}$ – время индукционного периода вспенивания, мин, при $\tau \rightarrow \tau_{\text{стр}}$, $K_{\text{всп}} = K_{\text{макс}}$.

Коэффициент $\tau_{\text{инд}}$ определяется продолжительностью индукционного периода разложения АДКА, и в этом заключается связь процесса вспенивания жестких ПВХ композиций и разложения АДКА.

На следующем этапе работы для выявления связи величин $v_{\text{всп}}$ с температурой расплава (T) экспериментальные данные были обработаны с использованием известного активационного уравнения:

$$v_{\text{всп}} = D \exp(-E/(RT)) \quad (10)$$

где T – температура расплава (К); E – энергия активации процесса вспенивания ПВХ композиций (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная, $R=8,31$ Дж/(К·моль); D – константа уравнения с размерностью $v_{\text{всп}}$ (с^{-1}). Результаты представлены на рис. 15а. Оказалось, что величина $\ln(D)$ у исходной непластичной композиции составляет около 40, что соответствует $D \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$.

При наполнении D возрастет, а при введении ДОФ D снижается, что можно связать с соответствующими изменениями подвижности макромолекул ПВХ при наполнении и пластификации. Зависимости расчетных значений E от составов ПВХ композиций приведены на рис. 15б.

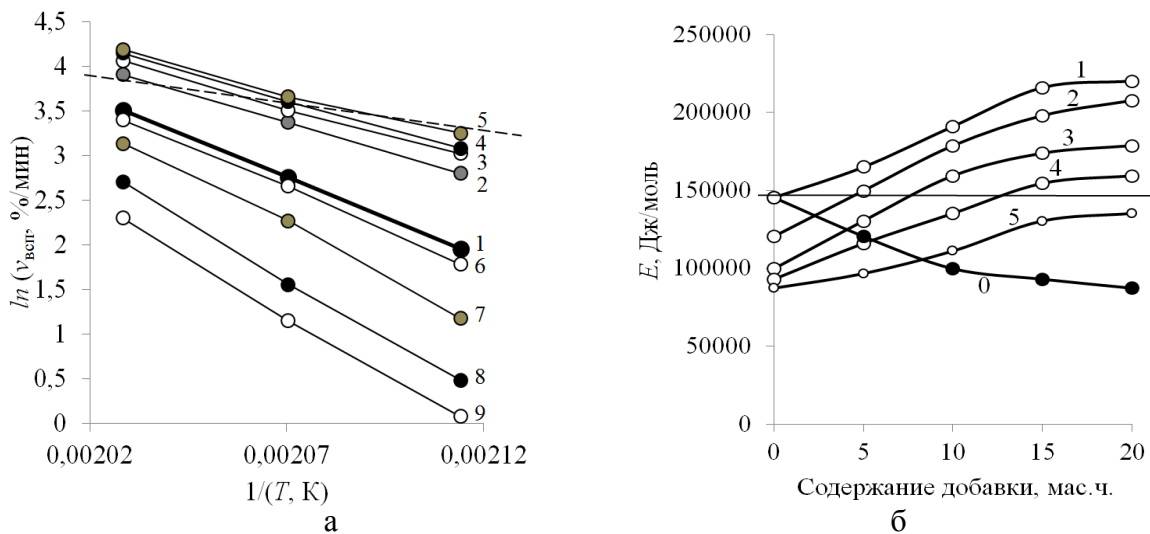


Рис. 15. Графическая интерпретация уравнения (7) для ПВХ композиций (а) и рассчитанные на его основе величины энергий активации (E) процесса вспенивания (б). Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 масс.ч. Содержание мела: 1 – 0; 6 – 5; 7 – 10; 8 – 15; 9 – 20 масс.ч. Штриховая линия – для разложения АДКА

У исходной ПВХ композиции величина E существенно превышает энергию активации процесса разложения АДКА, но, как указывалось выше, она близка к величине энергии активации вязкого течения ПВХ. Однако с увеличением содержания ДОФ (по мере снижения вязкости системы) E снижается, приближаясь к величине энергии активации разложения АДКА - около 70 кДж/моль (рис. 15б, кривая 0). Иными словами, вспенивание пластифицированного ПВХ имеет характер, отличный от характера процесса вспенивания жесткого.

Таким образом, введение в жесткие наполненные ПВХ композиции ДОФ уже при 4-5 масс.ч. снижает вязкость расплава, что ведет к резкому увеличению скорости вспенивания и, как следствие, к повышению кратности вспенивания до величин, близких к предельным значениям. Это повышает допустимое содержание наполнителя в жестких вспенивающихся наполненных ПВХ композициях.

Раздел 3.6 посвящен опытной проверке результатов и рекомендаций приведенных выше исследований процесса вспенивания жестких ПВХ

композиций. Приоритетное влияние реологического фактора на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций предполагает возможность применения полученных нами кинетических зависимостей не только для беспрессового метода вспенивания, но и для других методов (например, прессового и экструзионного).

Эксперименты проводили с композицией, которая содержала (на 100 масс.ч. ПВХ: 4 масс.ч. ТОСС, 1 масс.ч. АДКА, 1 масс.ч. Irganox-1035, 3 масс.ч. ПЭ воск, 10 масс.ч. мела, 5 масс.ч. ДОФ. ПВХ композиция была приготовлена, как и ранее. Оптимизация технологического процесса проводилась при условии минимизации плотности образцов. Результаты заключительных экспериментов приведены на рис. 16. Оптимальной температурой прессования ПВХ композиции является температура 210°C. При низких температурах и временах (слева от левой штриховой линии на рис. 16) высокая исходная вязкость расплава не позволяет реализоваться высоким $K_{всп}$ (ур-е (9)). Важно отметить, что в этом случае основным является реологический фактор.

Поэтому времена достижения минимальных плотностей образцов совпадают с временами достижения максимальных значений ПТР* на рис.12а, максимальные $K_{всп}$ при 210 °С, как и ранее, приближаются к 3,0. Это позволяет использовать для прогнозирования результата вспенивания предложенные выше уравнения, приняв $\tau_{инд}=0$. При больших температурах и временах (область справа от правой штриховой линии на рис. 16) реализация высоких $K_{всп}$ ограничивается потерей текучести расплава (ур-е (9)). На втором этапе заключительных исследований были проведены испытания опытных образцов ПВХ пеноматериалов. Исследование микроструктуры образцов позволяют сделать вывод о том, что полученные при 210°C опытные образцы ПВХ пеноматериалов имеют однородную с узким распределением по размерам мелкопористую структуру с размерами пузырьков 50-70 мкм (рис. 17). Величины прочности при изгибе и твердости опытных образцов позволяют их квалифицировать как жесткие ПВХ пеноматериалы. Использование в аналогичной рецептуре добавки АДКА в виде 30%-ного концентрата в матрице сэвилена 11607-040 (ТУ 6-05-1636-78) позволило

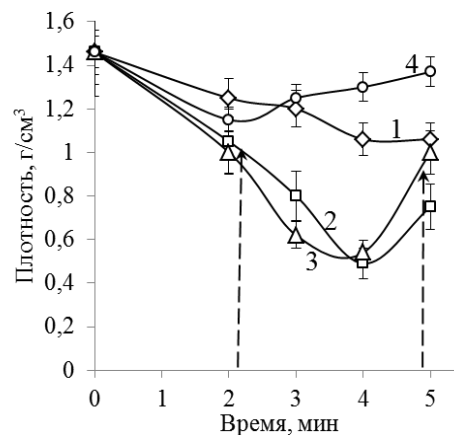


Рис. 16 Влияние времени выдержки под давлением (10 МПа) при прессовании на плотность образцов из жесткой ПВХ композиции, T : 1 – 190; 2 – 210; 3 – 200; 4 – 220 °С. Штриховые границы относятся к 210°C

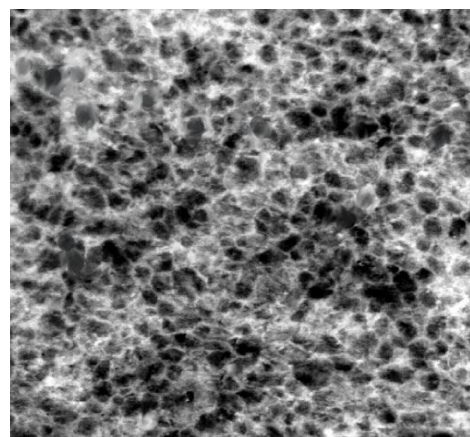


Рис. 17 Микрофотография среза образца вспененного ПВХ (x40)

получить наполненные мелом экструзионные образцы с плотностью менее 500 кг/м³.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что разложение азодикарбонамида ускоряет потерю текучести вспениваемого расплава ПВХ, что приводит к снижению максимальных кратностей вспенивания в 1,5-2,0 раза в сравнении с потенциально возможными.

2. Установлено, что увеличение содержания более 4 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ основного термостабилизатора ПВХ – трехосновного сульфата свинца не приводит к заметному увеличению кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций.

3. Использование в качестве дополнительного термостабилизатора ПВХ органосилоксанового олигомерного гидрида подавляет процесс вспенивания. Первичные антиоксиданты фенольного типа в количестве не менее 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ увеличивают время термостабильности расплава жестких ПВХ композиций и обеспечивают максимальные кратности вспенивания до 3,0-3,3.

4. Установлено, что энергия активации процесса вспенивания расплавов жестких ПВХ композиций (около 145-150 кДж/моль) близка к значению энергии активации их вязкого течения. То есть реологический фактор (увеличение или снижение вязкости расплава) является определяющим результатом вспенивания жестких ПВХ композиций.

5. Использование технологических добавок, снижающих вязкость расплава жестких ПВХ композиции, таких как полиэтиленовый окисленный воск, моностеарат глицерина и диоктилфталат в количестве 1-1,5 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, позволяет увеличить скорость вспенивания и повысить максимальные кратности вспенивания до значений 3,7-3,8, близких к предельным расчетным.

6. Введение более 5 масс.ч. мела на 100 масс.ч. ПВХ, повышая вязкость расплавов жестких ПВХ композиций, затрудняет процесс вспенивания. Совместное использование наполнителя и пластификатора ДОФ при содержании от 4-5 масс.ч. и выше позволяет повысить $K_{всп}$ композиций до значений, близких к предельным расчетным значениям (до 3,4-3,7).

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций АДКА // Вестник МИТХТ, 2013, Т. 8, №. 6, С. 99-102.

2. Марков А.В., Тахсин А. Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ, 2014, Т. 9, № 3, С. 79-85.

3. Тахсин А. Саки, Марков А.В. Влияние стабилизаторов на вспенивание жестких ПВХ композиций с азодикарбонамидом // Пластические массы, 2015, № 1-2, С. 47-50.

4. Tahseen A. Saki, Markov A.V., Tokareva E.V., Vatskova E.Y. Study the influence of filling on foaming process of rigid PVC composites // Fine Chem. Technologies, 2015, V.10, № 2, P.78-82.

5. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Токарева Е.В., Вацкова Е.Ю. Исследование процесса вспенивания наполненных поливинилхлоридных композиций, модифицированных ДОФ // Пластические массы, 2015, № 9-10, С. 41-46.

6. Тахсин А. Саки, Марков А.В., Угличева А.Ю. Влияние термодеструкции ПВХ на процесс вспенивание жестких композиций на его основе // V всероссийская научная конференция (с международным участием) «Физико-химия процессов переработки полимеров», Иваново, 16-19 сентября 2013, С. 84-85.

7. Тахсин А. Саки, Марков А.В. Влияние кремнийорганического стабилизатора на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций // V научно-технич. конференция «НХТ-2013». Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 01-02 ноября 2013, С. 157.

8. Тахсин А. Саки, Марков А.В. Влияние термостабилизаторов на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций // сб. тезисов докл. VI Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры-2014», Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, 27-31 ноября 2014, Т. 1, С. 714.

9. Tahseen A. Saki, Markov A.V. Influence of antioxidants on processing foaming of rigid poly(vinylchloride) composite // XV international scientific conference «High-Tech in chemical engineering – 2014» Moscow, MITHT im M.V. Lomonosova, 22–26 September 2014, P. 317.

10. Тахсин А. Саки, Марков А.В. Влияние активаторов на вспенивание жестких ПВХ композиций с АДКА // «XLI Гагаринские Чтения-2015», Москва, МАТИ, 07-09 апреля 2015, С. 115.

11. Тахсин А. Саки, Марков А.В. Влияние диоктилфталата на процесс вспенивания ПВХ композиций с азодикарбонамидом //VI молодежная научно-техническая конференция и школа молодых ученых "Наукоемкие химические технологии- 2015" Москва, МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 11-12 ноября 2015, С.160.