

Министерство образования и науки Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
профессионального образования
«Московский технологический университет»
МИТХТ

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.т.н., проф. Марков А.В.

Москва – 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	7
1.1 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВСПЕНЕННОГО ПВХ.....	7
1.2 ОСНОВНЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ И СВОЙСТВА ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	9
1.2.1 Влияние типа и молекулярных характеристик вспениваемого поливинилхлорида.....	9
1.2.2 Влияние вспенивающих агентов и добавок, активирующих вспенивание...	10
1.2.3 Влияние термостабилизаторов и антиоксидантов.....	16
1.2.4 Влияние технологических смазок, лубрикантов.....	20
1.2.5 Влияние пластификаторов.....	26
1.2.6 Влияние процессинговых и других модифицирующих добавок.....	31
1.2.7 Влияние наполнителей.....	37
1.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	42
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	43
2.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ.....	43
2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	51
2.2.1 Пластикация и смешение компонентов (пластограф Брабендера).....	51
2.2.2 Реологические характеристики (ИИРТ-2).....	53
2.2.3 Исследование термостабильности расплавов.....	57
2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).....	58
2.2.5 Микроскопические исследования.....	58
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	59
3.1 ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВСПЕНИВАНИЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ.....	59
3.1.1 Влияние содержания АДКА на процессе вспенивания.....	64
3.1.2 Влияние содержания термостабилизатора (ТОСС) на процесс вспенивания ПВХ композиций.....	68

3.2 ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С АЗОДИКАРБОНАМИДОМ.....	72
3.2.1 Исследование вспенивания композиций с дополнительными активаторами.....	79
3.3 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИЙ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ	82
3.4 ВЛИЯНИЯ НАПОЛНЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ.....	88
3.4.1 Влияние содержания диоктилфталата(ДОФ) на процесс вспенивание наполненных ПВХ композиций.....	94
3.5 ХАРАКТЕРИСТИКИ ВСПЕНЕННЫХ ПВХ МАТЕРИАЛОВ.....	103
4. ВЫВОДЫ.....	108
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ.....	109
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	110

ВВЕДЕНИЕ

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 высоко пластифицированные пластикатов и пластизолой. 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 АДКА (в целях нужно прописать полное название, дав в скобках сокращение)

Задачами работы являлись:

- комплексное исследование влияния на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций различных термостабилизаторов, внутренних и внешних технологических смазок, активаторов, наполнителя и других модифицирующих добавок;
- исследование термостабильности жестких ПВХ композиций в процессе вспенивания;
- исследование реологических характеристик ПВХ композиций в процессе вспенивания;
- определение технологических параметров технологического 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, рассчитаны величины энергий активации вспенивания жестких ПВХ композиций, величины которых совпали с энергиями активации вязкого течения их расплавов. Сделан вывод о приоритетном влиянии на кинетику вспенивания вязкости расплава.

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 разложение АДКА ускоряют 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.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

В последние десятилетия наблюдается рост интереса к разработке новых вспененных жестких изделий на основе ПВХ, новых рецептур и более эффективных условий переработки [1-4]. Пенопласты на основе поливинилхлорида занимают по объему производства третье место после пенополиуретанов и пенополистиролов. Широкое распространение этих материалов обусловлено их низкой стоимостью, хорошими физико-химическими характеристиками атмосферостойкостью и огнестойкостью, широкими возможностями модификации структуры и свойств, при использовании ПВХ в сочетании с различными полимерными добавками других типов и при использовании модифицирующих добавок различной природы. Однако в большинстве случаев речь идет о мягких (пластифицированных или пластизольных) ПВХ композициях. В тоже время анализ развивающихся в настоящий момент на европейском и североамериканском рынках направлениях использования указывает перспективность использования жестких ПВХ пеноматериалов в таких изделиях как ламинаты, паркетные доски, материалы для внутренней и внешней обшивки стен, разделительные панели, дверные панели, оконные рамы, сайдинг, софиты, облицовки балконов, коробки для рольставней, направляющие для роликовых жалюзи, плинтуса, карнизы, мебельные профили и т.п. Однако получение жестких пенопластов на основе ПВХ связаны с проблемами переработки из-за низкой температуры начала термической деструкции ПВХ и высокой вязкостью расплава ПВХ ниже этой температуры [4, 5].

1.1 ОСНОВНЫЕ ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ВСПЕНЕННОГО ПВХ

Композиции, применяемые при производстве изделий из пено-ПВХ с использованием, как правило, химического метода вспенивания, состоят из ПВХ, газообразователя (порофора), модифицирующих добавок, улучшающих технологические и механические свойства материала, стабилизаторов, активаторов, ускоряющий процесс разложения газообразователя, смазок, наполнителей, а также красителей [6-9]. При этом эти добавки могут оказывать разнонаправленное влияние на термодинамику и кинетику термодеструкции вспенивающего агента и собственно вспенивания, что усложняет задачу, стоящую перед технологами.

При получении всех видов вспененных изделий на основе ПВХ, исходные композиции, применяемые для изготовления пен, как уже отмечалось, представляют собой сложные смеси, включающие в состав термостабилизаторы, смазки, технологические добавки, наполнители и пигменты, которые, помимо собственно вспенивающих агентов,

обеспечивают формирование требуемой ячеистой структуры пен. В зависимости от типа поливинилхлорида и природы ингредиентов смеси меняется термическая стабильность материала, кинетика гелеобразования и реологические характеристики расплавов ПВХ композиций. При этом в процессе переработки полимерной композиции может проявляться химическое взаимодействие между используемыми ингредиентами. Следовательно, все перечисленные компоненты смеси должны влиять на кинетику и результат вспенивания: на плотность пены, структуру конечного материала и его эксплуатационные характеристики.

Поэтому в основе разработки процессов производства изделий из вспененного ПВХ лежит выбор правильной рецептуры исходной полимерной композиции. Рецептуры, используемые для изготовления вспененного ПВХ, удобно классифицировать с точки зрения выбранного типа газообразователя (иногда называемого *вспенивающим агентом*). Можно выделить два класса таких веществ - химические и физические вспенивающие агенты (ХВА и ФВА). При использовании различных типов газообразователей механизм процесса пенообразования радикально меняется, поэтому существует большое количество различных рецептур. Например, некоторые компоненты, благоприятные для химического процесса химического вспенивания, могут быть вредными при физическом вспенивании [10].

Рецептуры жестких и эластичных пенопластов на основе ПВХ будут различаться [11, 12]. Состав полимерных композиций, используемых для вспенивания, особенно выбор системы стабилизаторов, предназначенных для получения в аналогичном процессе производства пенопластов одинаковой жесткости, может существенно различаться в зависимости от того, где должно будет применяться конечное изделие (для внутреннего или для наружного применения). Компоненты рецептуры могут также меняться в зависимости от качества исходного сырья.

Таким образом, в технологии производства пенопластов на основе ПВХ используются сложные многокомпонентные смеси, и состав композиции вместе с технологическими условиями вспенивания оказывает многофакторное влияние на структуру и свойства конечных материалов. Таким образом, определяющим компонентом рецептуры, обуславливающей выбор технологического процесса вспенивания, является вспенивающий агент (как правило ХВА) и добавки влияющие на газовыделение. Влияние различных компонентов смеси на кинетику вспенивания в ходе формирования пеноматериала, изучен в настоящее время явно недостаточно. Несмотря на наличие исследований в этой области, многое остается неясным и требуется оптимизация условий вспенивания и обеспечения качества пеноматериалов. В связи с этим основной целью данной работы является выявление механизмов термораспада газообразователя азодикарбонамида (АДКА) в присутствии различных активирующих добавок и компонентов смеси.

Ключевым вопросом, решение которого необходимо для оптимизации промышленного процесса производства пен на основе ПВХ, является вопрос о роли и влиянии добавок различной природы, используемых при переработке ПВХ, на структуру и свойства конечных пен и изделий на основе ПВХ.

1.2 ОСНОВНЫЕ ИНГРЕДИЕНТЫ И ИХ ВЛИЯНИЕ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ И СВОЙСТВА ВСПЕНЕННЫХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

1.2.1 ВЛИЯНИЕ ТИПА И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ВСПЕНИВАЕМОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

Выбор исходного полимера чрезвычайно важен при производстве вспененных изделий на основе жесткого ПВХ. Для достижения наибольшей степени вспенивания в сочетании с хорошей ячеистой структурой необходимо, чтобы полимер был полностью расплавлен в той области температур, при которой начинается и происходит разложение используемых пенообразователей. Эту ситуацию можно реализовать за счет дополнительного использования полимерных модификаторов текучести, но основным подходом является применение исходных полимеров с более низкой молекулярной массой.

Как правило, при производстве мягких пенопластов используют эмульсионный поливинилхлорид с температурой стеклования в диапазоне 78–85°C (степенью кристалличности менее 10%), а также некоторые виды суспензионного ПВХ. При этом, если исходить из соображений стоимости и синергического влияния добавок, оптимальным типом ПВХ для производства жесткой пены является суспензионный ПВХ. Обычно для таких изделий предпочтительны гомополимеры ПВХ с молекулярной массой в диапазоне 55000-65000. Очевидно, что такой ПВХ имеет меньшую вязкость и переходит в вязкотекучее состояние при меньших температурах, чем высокомолекулярные аналоги. Необходимость обеспечения относительно низкой температуры текучести полимера связана с необходимостью сохранения достаточной прочности расплава до того момента, как разложится вспенивающий агент. Разложение порообразователя, до момента достижения необходимой текучести расплава, приводит к неполному формированию ячеистой структуры и, как следствие, к более высокой плотности конечного изделия. Однако, полимеры с более высоким молекулярным весом позволяют получать композиции с лучшими физическими свойствами. Многие профильные изделия из вспененного жесткого ПВХ подвергаются механической обработке: например, их механически прикрепляют к другой детали или поверхности. Для этих изделий иногда используются ПВХ с константой Фикентчера $K_f=65$ или выше, поскольку это обеспечивает сохранение целостности изделия, которые не

разрушатся и не получают повреждения при разрезании, прибавлении или закреплении другим механическим способом.

Выбор ПВХ для производства жестких пеноматериалов также определяется вязкоупругими характеристиками расплава исходного ПВХ, которые влияют на структуру свойства конечной жесткой пены на основе ПВХ [13-15]. При экструзии ПВХ пены слишком низкое значение K_{ϕ} не обеспечивает достаточной прочности расплава, что ведет к легкому разрушению пены и ее «оседанию». Повышенные значения молекулярных масс используемых смол обуславливают получение расплавов со слишком высокими показателями вязкости, в таких матрицах пузырьки газа не имеют возможности полностью расширяться. И в том и в другом случае в процессе переработки образуется пена с высокой плотностью. В работе [16] было проведено детальное исследование влияние величины K_{ϕ} ПВХ на плотность пены в широком диапазоне молекулярных масс (для значений K_{ϕ} 66, 60, 57, 51 и 68). Результаты показали, что самая низкая плотность ПВХ пены была получена для полимеров с K_{ϕ} , равной 57 и 60. Таким образом, предпочтительно использовать смолу с величиной K_{ϕ} менее 62, поскольку основные свойства ПВХ пен (плотность, структура ячейки и т.д.) ухудшаются с дальнейшим увеличением K_{ϕ} . С другой стороны, как уже было отмечено, более высокие значения K_{ϕ} смолы (в диапазоне 65-76) необходимы для получения высокопрочных пен, например определенных типов пен для производства труб со вспененной сердцевиной. Основная идея, используемая в технологии производства высокопрочной пены, использование ПВХ с высоким значением K_{ϕ} при выборе условий, необходимых для достижения равновесия между процессами формирования пузырьков газа и гелеобразования полимерной матрицы. Для компенсации эффекта снижения эластичности расплава используемой композиции, которое происходит на фоне вспенивания, в известных технологиях идут путем повышения содержания технологических добавок. Таким образом, систематический подбор добавок, условий переработки, а также конструкции применяемого оборудования крайне важен для получения качественных изделий с требуемыми свойствами.

1.2.2 ВЛИЯНИЕ ВСПЕНИВАЮЩИХ АГЕНТОВ И ДОБАВОК, АКТИВИРУЮЩИХ ВСПЕНИВАНИЕ

Вопрос выбора природы порообразователя чрезвычайно важен. Использование вспенивающих объектов (ВА), действующих по физическому либо по химическому механизму чаще всего определяется наличием или отсутствием специального оборудования, используемого для изготовления вспененных изделий. При вспенивании ПВХ используются

как физические вспенивающие агенты (ФВА), так и химические вспенивающие агенты (ХВА).

ФВА выделяют газ, вспенивающий расплав (раствор) полимера, за счет изменения своего агрегатного состояния либо вследствие фазового перераспределения газообразного компонента. В первом случае фазовый переход может быть переходом типа жидкость/газ - процесс испарения (кипения) жидкости. Во втором случае вспенивание может обеспечиваться при выделении сжатого газа при атмосферном давлении после введения его в расплавленный полимер при повышенном давлении.

ХВА выделяют газ (или смесь газов) за счет химических реакции, например, разложения или обмена с образованием газа, вызывающего протекание процесса вспенивания полимерной матрицы, часто с образованием твердых продуктов реакции. В подавляющем большинстве случаев разложение ХВА индуцируется термически. Данная реакция может катализироваться (активироваться) определенными химическими веществами, снижающими энергию активации данного процесса (активаторы, кикеры).

Существует множество критериев выбора подходящего ХВА или систем ХВА - активатор [40]. Можно перечислить следующие основные требования: температура разложения ХВА должна находиться в интервале температур, используемых при переработки ПВХ, и обычно соответствует 160-200 °С, скорость разложения ХВА не должна быть слишком большой, причем в результате разложения должна образовываться достаточно тонкодисперсная и однородная структура ячеек. При этом образующаяся пена должна быть устойчивой, и обладать минимальной усадкой. ХВА должен иметь хорошую стойкость к длительному хранению, легко совмещаться с расплавом полимера и хорошо в нем диспергироваться. Кроме приведенных выше требований, желательно, чтобы ХВА имел оптимальную температуру начала разложения, высокий выход газа (газовое число) и был экономичным в использовании. Продукты разложения должны быть растворимы в расплаве полимера, не оказывать вредного воздействия на его свойства при переработке и не снижать его термическую стойкость. Кроме того, ХВА и разложения продукты его должны быть безвредными для окружающей среды, не разрушать озоновый слой атмосферы и не быть парниковыми газами.

По термодинамическим (термическим) характеристикам, можно выделить два типа ХВА, процесс разложения которых является экзотермическим либо эндотермическим. Представители каждого из указанных типов ХВА могут быть использованы при производстве пен ПВХ по отдельности либо совместно, в том случае если проявляется определенный синергизм их действия. В качестве примера можно привести синергетическую композицию бикарбоната натрия (90%) с азодикарбонамидом,

используемую при производстве жестких вспененных профилей на основе ПВХ [15, 41]. В ряде публикаций также сообщается также о синергизме действия азодикарбонамида и бикарбоната натрия [42-44].

К основным типам экзотермических ХВА относятся сульфонилгидразиды, чистые и модифицированные азодикарбонамиды (АДКА), семикарбазиды, тетразолы и дигидрооксадиазиноны. Азодикарбонамид и его модифицированные формы продолжают оставаться основными экзотермическими ХВА, используемыми при вспенивании ПВХ.

Экзотермические ХВА имеют более узкий диапазон температур разложения (широкий температурный интервал переработки) и дают более высокий выход газа, чем эндотермические, обеспечивают контроль температуры разложения посредством выбора вспенивающего агента и инициатора и хорошее соотношение цена/производительность [3].

Среди серийно выпускаемых экзотермических ХВА обычно выделяют азот, иногда совместно с другими газами. По сравнению с CO_2 , образующимся при разложении эндотермического ХВА, азот считается более эффективным вспенивающим газом благодаря более низкой скорости его диффузии в полимерной матрице. Бледзки и Фарук [45] предполагают, что экзотермические химические вспенивающие агенты более эффективны в понижении плотности и усилении разрывной прочности, чем эндотермические вспенивающие агенты и их смеси, которые, однако, понижают степень неоднородности поверхности (~ на 70%). В то же время эндотермические вспенивающие агенты способствуют медленному вспениванию и формированию относительно более грубой закрытопористой структуры. Производство экструзионных ПВХ пеноматериалов в большинстве случаев основано на химическом вспенивании, процессе высокотемпературного разложения ХВА (порофора) с последующим растворением и насыщением расплава полимера выделяющимся газом. Основным порофором при производстве ПВХ пеноматериалов используют азодикарбонамид (в России он выпускается под маркой ЧХЗ-21), в нем расширяющимся газом является, в том числе, азот. В случае применения таких агентов вспенивая как бикарбонат, вспенивающим газом является двуокись углерода [9].

Азодикарбонамид, ЧХЗ-21 (альтернативные названия: 1,1'-азобисформамид, азодикарбоксамид, диамиддиазендикарбоновой кислоты) является кристаллическим порошком от оранжевого до бледно-желтого цвета. Азодикарбонамид (АДКА) является экзотермическим вспенивателем [8, 46], при этом отмечается автокаталитический характер реакции разложения, поскольку в процессе разложения продукты реакции могут реагировать с непрореагировавшим АДКА, увеличивая тем самым скорость газообразования. Количество тепла, выделяемого при разложении АДКА, составляет величину 86 кал/г (10 ккал/моль).

Химические превращения, протекающие при разложении АДКА, имеют довольно сложную природу. Механизм разложения зависит от интервала температур, в котором осуществляется процесс. Кроме того, сильное влияние на механизм реакций оказывают другие внешние условия, в том числе природа вспениваемого полимера и состав полимерной композиции. Этот ХВА отвечает большинству требований, предъявляемых к газообразователям, в частности требованиям по температуре разложения, уровню газовыделения, составу газа, легкости диспергирования, стабильности при хранении, нетоксичности и цене. АДКА имеет превосходную стабильность при хранении, в отличие от многих других химических вспенивателей. Кроме того, это вещество является самозатухающим при контакте с открытым пламенем и не поддерживает горение полимера [46].

Это вещество является самым экономичным из всех промышленных вспенивателей и относится к одному из самых эффективных ХВА.

Кинетика термического разложения АДКА при температуре 500°K (223°С) была исследована в работе Рэя-Лабарта с сотр. [47]. Была предложена схема процесса, включающая шесть возможных химических реакций, для которых путем численного моделирования были определены константы скоростей, имеющих предсказательную силу в последующих термогравиметрических экспериментах. Было показано, что с ростом размеров частиц АДКА растет обобщенная скорость процесса разложения АДКА. Разложение АДКА при нагревании до температур 195-210°С с выходом газа 210-220 мл/г ведет к вспениванию, которое зависит от условий приготовления и переработки композиции, и происходит в результате высвобождения больших объемов газообразных азота, монооксида углерода и циановой кислоты, как это было продемонстрировано в работе Гарсиа с сотр. [48]. В результате терморазложения АДКА образуются также твердые продукты разложения: уразол и гидроазодикарбонамид. Основные химические превращения, сопровождающие процесс разложения АДКА, схематически представлены на рис. 1 ниже [47]:

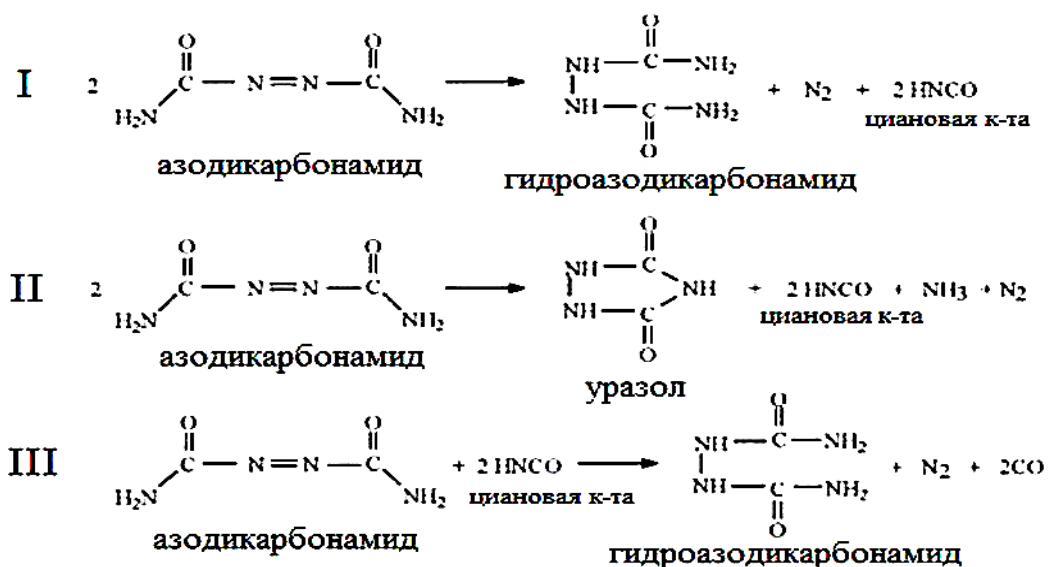


Рис. 1. Реакции разложения азодикарбонамид (АДКА)

По данным термогравиметрического анализа разложение АДКА протекает в две стадии: на первом этапе (при температурах 180–220 °С) продуктами разложения являются монооксид углерода, азот и мочевина. На втором этапе, которому соответствует более широкий интервал температур (220–320° С), образуется газообразный аммиак, а также твердая изоциановая кислота, являющаяся продуктом разложения мочевины [49].

Основной газ, выделяющийся во время переработки ПВХ при производстве пен с АДКА – азот. Вспенивающий агент не разлагается полностью до газообразных продуктов.

При разложении образуется 35% газа, 40% твердого остатка, и 25% сублимата. Газ состоит из 65% азота, 32% монооксида углерода и 3% других газов, включая аммиак и диоксид углерода. Аммиак образуется в основном при высоких температурах. Твердые остатки и сублимат - 60% уразола, 35% циануровой кислоты, 3% диамидогидразодиугольной кислоты а также 2% циамелида и карбамида (мочевины). В процессе разложения азодикарбонамид, имеющий в своей основной форме желтый цвет, образует твердый остаток белого цвета. Следует отметить, что производные уразола, образующиеся в процессе разложения, возможно улучшают термостабильность ПВХ композиций [50].

Механизм разложения АДКА сложен и не вполне выяснен. Кривые разложения имеют S-образную форму. Температура влияет не только на скорость разложения, но и на выход газа, что дает возможность изменения направления химических реакции при его разложении [5]. В работе [47] с помощью термоаналитических методов был изучен термораспад чистого АДКА, а также разложение АДКА в присутствии активирующих добавок. Реакция разложения чистого АДКА протекает в три последовательные стадии и подчиняется уравнению 1-го порядка. В присутствии активаторов различной природы реакция протекает

в две или четыре стадии по иному механизму. Температура начала разложения АДКА без активации превышает 195 °С [51] и составляет примерно 200-210 °С [18].

Такая температура разложения [52], как правило, является слишком высокой, в связи с протекающей термодеструкцией смолы ПВХ, и затрудняет получение пенопластов из большинства полимеров, но она может быть снижена при добавлении активаторов. Наиболее часто в качестве активаторов АДКА используют окислы и соли металлов 2-й и 3-й групп периодической системы (цинк и свинец). [53, 54], а также соединения хрома [55].

Эффективные добавки – продукты реакции солей цинка с различными аминами [56], в качестве аминов и других компонентов, повышающих эффективность цинксодержащих соединений, могут использоваться, гексаметилентетрамин [57], органические перекиси [58], многоядерные фенолы [59], аминспирты, мочевины и ее производные [55], некоторые органические кислоты, типа стеариновой кислоты и другие более экзотические соединения.

Преимуществом смесей АДКА–активатор является их более низкая стоимость при сохранении высокой газовой эффективности базового компонента (АДКА) [5].

Эти свойства цинковых солей привели к разработке множества предварительно активированных смесей АДКА, используемых при температуре переработки от 150 до 190°С. Многие активирующие добавки, кроме того, увеличивают газовое число азодикарбонамида [55, 60]. Для эффективного вспенивания температура разложения химических газообразователей не обязательно должна быть близка к температуре плавления полимера. Она должна находиться в интервале между температурой плавления и температурой переработки. Скорость разложения должна быть таковой, чтобы разложение газообразователя происходило за то время, в течение которого композиция находится в цилиндре экструдера или литейной машины [1]. Согласно литературным данным [61], температура разложения азодикарбонамида может быть снижена со 190 вплоть до 90°С. По-видимому, наиболее эффективно применение смеси нескольких активирующих добавок [62].

При этом, как уже отмечалось, многие активирующие добавки, приводят к увеличению выхода газов (росту газового числа азодикарбонамида) [55, 60]. Ряд исследователей полагает, что в случае катализа термораспада АДКА солями свинца и цинка происходит гидролиз этих солей с образованием соответствующих солей азодикарбонной кислоты, которые действуют как инициатор термораспада АДКА [63]. По мнению других исследователей, механизм активации процесса разложения АДКА представляет собой кислотно-основное взаимодействие по Льюису, где металл активирующей добавки действует в качестве кислоты Льюиса, являясь акцептором электронов, а АДКА выполняет роль основания, т.е. является донором электронной пары [64]. Металлы, которые имеют заполненные, предвнешние *d*-электронные орбитали, предположительно могут образовывать

π -комплексы, в состав которых в качестве лигандов входят молекулы АДКА. Образование π -комплексов приводит к понижению электронной плотности между атомами азота азогруппы и углеродом, вследствие чего, разрыв $-C-N=$ связи облегчается [65]. Н. Печваттана и С.

Ковависарух с помощью ТГА показали как разлагается чистый азодикарбонамид и модифицированный азодикарбонамид (МАДКА) с различными концентрациями активатора ZnO [49]. Разложение чистого азодикарбонамида начинается при 200 °С тогда как для МАДКА при содержании ZnO от 10 до 50 масс %, как было обнаружено, температура разложения при этом уменьшается от 195 до 157,5 °С соответственно. Было обнаружено, что модифицированный азодикарбонамид продолжает разлагаться вплоть до 162,5 С. При этом, полная потеря веса за счет разложения чистого азодикарбонамида и МАДКА с при различном содержании ZnO , достигает 88 %. При повышении температуры приблизительно на 5 °С, в присутствии ZnO , процесс разложения МАДКА резко ускоряется [49].

При вспенивании ПВХ термостабилизаторы (абсорберы HCl), вводимые в композиции, сами являются эффективными активаторами [66]. В последнее время, создают соединения, являющиеся одновременно и термостабилизаторами ПВХ, и активаторами АДКА [67, 68]. В то же время основной активатор разложения АДКА – оксид цинка [2, 47, 49, 69-72], может снижать термостабильность ПВХ [1]. В работе [73] *Takashi Kosuda* с сотр. было высказано предположение о том, что первым шагом дегидрохлорирования ПВХ является не процесс образования полиенов, а поперечное сшивание одиночных $C-C$ связей в полимерной цепи или в соседних полимерных цепях. При этом, в присутствии ZnO , процесс дегидрохлорирования ПВХ протекает очень быстро даже при 473 К (200 °С), Было предположено, что в присутствии ZnO снижается энергия активации сшивки дегидрохлорирующегося ПВХ. Это означает то, что при введении в систему оксида цинка и увеличении скорости сшивания макромолекул ПВХ, будет происходить более быстрый рост вязкости вспениваемой композиции, что безусловно оказывает влияние на процесс вспенивания и структуру образующейся пены на основе ПВХ.

1.2.3 ВЛИЯНИЕ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРОВ И АНТИОКСИДАНТОВ

Переработка и применение материалов на основе поливинилхлорида, в том числе и пен ПВХ, не возможна без использования специфических термостабилизаторов.

Функциональным назначением этих термостабилизаторов является связывание хлороводорода (HCl) и подавление термодеструкции ПВХ в процессе переработки. Для эффективного предотвращения процессов деструкции при эксплуатации полученного изделия, повышения долговечности материалов, практически всегда требуется добавление в полимер антиоксидантов. При переработке пен на основе ПВХ при повышенных

температурах дегидрохлорирование сопровождается образованием непредельных связей в полимерной матрице. Выделяемый HCl , не успевая удалиться из объема полимерной фазы, катализирует последующие реакции элиминирования, что приводит к образованию сопряженных ненасыщенных двойных связей ($-C=C-C=C-$). Это приводит на начальных стадиях к окрашиванию расплава, затем к повышению его вязкости с потерей его текучести и саморазогреву. Перечисленные выше процессы в ходе переработки полимерной смеси, безусловно влияют на эффективность и кинетику вспенивания полимерной композиции.

Термостабилизаторы. Эти добавки являются технологическими добавками без которых невозможна переработка и, в частности, вспенивание, поливинилхлоридных композиции. Многие стабилизаторы при получении жестких пен на основе ПВХ играют двойную роль, поскольку они действуют одновременно как термостабилизаторы и активаторы порофоров (ХВА), в том числе азодикарбонамида (АДКА) за счет снижения температуры их разложения. [5, 17, 18].

Известно, что подобным комплексным воздействием в большей или меньшей степени обладают следующие термостабилизаторы, используемых в переработке ПВХ и традиционно используемые в композициях на основе вспененного ПВХ [2, 4, 19, 20]:

- свинцовые (содержащие основные соли свинца),
- смешанные кальций-цинковые стабилизаторы,
- оловоорганические стабилизаторы.

Свинцовые стабилизаторы относятся наиболее эффективным из используемых в настоящее время типов термостабилизаторов, в производстве пен на основе ПВХ.

Свинцовые термостабилизаторы занимают более 50% мирового рынка выпускаемых термостабилизаторов ПВХ. Долговременная термостойкость и стабильность расплавов по отношению к структурированию, которые обеспечивает использование основных солей свинца в отношении матрицы ПВХ, определяются химической структурой этих соединений.

Для них характерен малый размер частиц (1-3 мкм), обеспечивающий достаточно хорошую совместимость с полимером, а также наличие реакционноспособных центров с высокой активностью гидроксильных групп, которые эффективно реагируют с HCl , связывая ее с образованием нерастворимых основных хлоридов свинца. Это ингибирует появление свободного HCl или любого другого растворимого хлорида в полимерной матрице, образующегося в результате катализа либо дегидрохлорирования, либо в ходе реакции структурирования. Основные соли свинца являются слабыми активаторами разложения АДКА.

Промышленное использование кальций-цинковых стабилизаторов, в качестве стабилизаторов при переработке ПВХ, в последнее время, становятся все более популярным.

При этом смешанные карбоксилаты Ca/Zn , экологически безопасны и относительно дешевы. Такие соединения как стеарат цинка ($ZnSt_2$), и другие ковалентные металлические мыла, взаимодействует главным образом с лабильными атомами хлора в цепочке ПВХ, предотвращая дальнейшее дегидрохлорирование макромолекул и обеспечивая пролонгированную сохранность исходной окраски полимерной смеси, однако впоследствии это может приводить к обесцвечиванию окрашенных материалов. Стеарат кальция ($CaSt_2$), и производные жирных кислот других щелочноземельных элементов, взаимодействуют с HCl , образовавшейся в процессе термодеструкции и ускоряющей термическое разрушение ПВХ, что оказывает долгосрочное термостабилизирующее воздействие на композицию ПВХ, однако не предотвращает появление окраски. При совместном использовании $CaSt_2$ и $ZnSt_2$, они демонстрируют хороший синергический эффект [21]. Механизм синергического действия $CaSt_2$ и $ZnSt_2$ широко исследовался многими авторами [21-32]. В настоящее время наибольшее признание получила гипотеза о механизме термостабилизирующего действия, согласно которой $ZnSt_2$ этерифицирует цепочку ПВХ в процессе замещения лабильных атомов хлора, после чего $CaSt_2$ регенерирует $ZnSt_2$ за счет соответствующей переэтерификации при взаимодействии с $ZnCl_2$, который, будучи в несвязанном состоянии, мог бы участвовать в быстром дегидрохлорировании макромолекул [21-24]. Ряд ученых считают, что соединения, проявляющие высокую эффективность при стабилизации ПВХ, формируются, в том случае, если $CaSt_2$ и $ZnSt_2$ предварительно совместно прогреваются вплоть до температуры их плавления [29-32].

В работе [33] при исследовании комплексного воздействия содержащих цинк и свинец термостабилизаторов на процесс вспенивания ПВХ, было показано, что их использование в качестве стабилизаторов в композициях пен ПВХ может быть ограничено, по причине высокой активирующей способности по отношению к ХВА. Тем не менее, соединения свинца и цинка могут применяться в небольших количествах в качестве активаторов в сочетании с некоторыми неактивирующими эпоксидными стабилизаторами или же совместно со слабо активирующими стабилизаторами, содержащими барий, олово или кальций. В этом случае удастся вывести температуру разложения вспенивателей на нужный уровень, оптимальный для вспенивания композиций на основе ПВХ. Несмотря на все попытки последнего времени, термическая стабилизация ПВХ композиций с помощью $CaSt_2/ZnSt_2$ стабилизаторов менее эффективна, чем при использовании свинцовых стабилизаторов [34]. Поэтому активно разрабатываются новые композиционные стабилизаторы, содержащие в качестве основных компонентов стеараты цинка и кальция, а также стеарат кальция совместно с цинковой солью додекановой кислоты (лаурат цинка).

Как правило, композиционные стабилизаторы на основе соединений цинка и кальция

не дают возможности вести процесс в столь же широких температурных пределах, как в случае стабилизаторов на основе свинца, при этом термостабильность полимерных материалов не столь высока, однако постоянно публикуются данные об определенных улучшениях эффективности подобных систем [35]. Однако, данная задача по прежнему сталкивается с многочисленными проблемами, связанными не столько с высокой себестоимостью потенциальных заменителей, сколько с меньшей технологической эффективностью плюс необходимостью более жестких ограничений к условиям вспенивания [35].

Оловоорганические стабилизаторы можно разделить на два типа: меркаптиды и карбоксилаты. Основные промышленно используемые стабилизаторы, применяемые в настоящее время - это меркаптиды. Они дешевле, чем карбоксилаты и обеспечивают хорошую термическую стабильность, но более низкую атмосферостойкость. Кроме того, они не действуют как активаторы разложения АДКА [36]. Поэтому, составы на основе меркаптидов олова используются в основном для изготовления не требующих высокой стойкости к погодным условиям листовых пеноматериалов и только совместно с дополнительными компонентами, действующими в качестве активаторов разложения АДКА, поскольку в противном случае в системе наблюдается слишком низкое газообразование.

Карбоксилаты олова стоят дороже, чем его меркаптиды, но придают материалам высокую атмосферостойкость и, кроме того, активируют разложение АДКА. Эти стабилизаторы - отличный вариант для производства листового пеноматериала, применяемого без покрытия для работы на открытом воздухе [35]. С этой точки зрения стеараты свинца и цинка особенно эффективны для активации ХВА, в то время как оловоорганические стабилизаторы, которые широко используются в Северной Америке в силу их превосходной термостойкости и относительно низкой токсичности по сравнению со свинцовыми существенно менее эффективны как активаторами разложения АДКА. В пенокомпозит, содержащий стабилизаторы на основе олова, обычно добавляют дополнительные активаторы, в противном случае наблюдается низкое газообразование. При этом некоторые оловоорганические соединения могут подавлять процесс выделения газа [5].

Антиоксиданты. Помимо описанных выше термостабилизаторов, применяемых для защиты полимера от дегидрохлорирования, в ПВХ вводят антиоксиданты, основная роль которых – защита полимера, а также других компонентов и модифицирующих добавок от окисления при высоких температурах в процессе переработки и, кроме того, для замедления деструкции во время хранения и эксплуатации изделия. Эти добавки также применяются для защиты полимера при работе материалов в агрессивных средах. Нежелательные цепные

реакции с участием ПВХ могут быть остановлены при использовании небольших количеств таких стабилизирующих добавок, это касается цепных реакций окисления.

В качестве антиоксидантов (первичных) ПВХ служат производные фенолов и бисфенолов, гидрохиноны, производные мочевины и тиомочевины, органические фосфиты.

Последние выполняют одновременно функцию комплексообразующих агентов, подавляющих вредное влияние хлоридов железа, цинка, кадмия и т.д., которые могут образовываться при взаимодействии соответствующих термостабилизаторов с *HCl*, выделяющейся из ПВХ под воздействием высоких температур. При этом используемые антиоксиданты не представляют опасности для здоровья человека ввиду их невысокого содержания в полимерной композиции (1-2%), высоких собственных температур плавления, а также низкой летучести. Антиоксиданты часто вводят в композиции, совместно с термостабилизаторами, связывающими *HCl*. Первичные антиоксиданты действуют как источник стабильных свободных радикалов, предотвращающий или прерывающий окисление полимера. Вторичные антиоксиданты реагируют с остатками перекиси водорода, предотвращая образование радикалов в качестве продуктов при реакции этих групп.

Наиболее часто применяемые первичные антиоксиданты, использующиеся в составе стабилизационных добавок, могут быть разделены на две основные группы: пространственно затрудненные фенолы и вторичные ароматические амины [1]. При этом пространственно затрудненный фенолы имеют наибольшее значение, по сравнению с вторичными ароматическими аминами [37]. Весьма часто во вспениваемых ПВХ композициях в качестве антиоксиданта применяется 2,2-бис(4-гидроксифенил)пропан (БФП). Недостатком использования данного реагента является его реакционная способность по отношению к АДКА с образованием окрашенных соединений. Для блокировки подобных побочных реакций авторы работы [38] предлагают в качестве антиоксидантов использовать стерически затрудненные фенолы, имеющие заместители по всем пара- и орто- положениям в молекуле.

Важно отметить, что как первичные, так и вторичные антиоксиданты, могут оказывать определенное влияние на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций, изготавливаемых с использованием в качестве активатора азодикарбонамида [19, 45].

1.2.4 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СМАЗОК, ЛУБРИКАНТОВ

Технологические мазки (лубриканты) – одни из важнейших компонентов в любой рецептуре вспениваемого жесткого ПВХ. Это связано с их ролью в регулировании характера течения расплава и качества поверхности в процессе экструзии, процесса пластикации, а также таких технологических характеристик, как вязкость и текучесть расплава. Введение

технологических смазок в количестве до 5%, позволяет снизить температуру переработки и обеспечивает формирование качественной структуры пеноматериала. При этом, помимо улучшения однородности структуры и качества поверхности вспененного материала, отмечается возможность снижения усадки вспененных материалов, а также снижения их плотности. Отмечено, что однозначного объяснения природы перечисленных эффектов до сих пор нет [96].

Характерной особенностью воздействия лубрикантов является ослабление разрушающего действия механических сдвиговых напряжений, возникающих при переработке ПВХ. Это достигается регулированием реологических свойств композиций непосредственно в оборудовании, используемом для переработки полимерной композиции, что приводит к уменьшению внутреннего трения и тепловыделения в результате перераспределения механической энергии (внутренние смазки). В результате может быть понижена температура переработки, а также обеспечивается равномерное и быстрое протекание процесса формования материалов или изделий из ПВХ. При использовании лубрикантов удается добиться уменьшения деструкции ПВХ, особенно при контакте с металлом, а также снижения адгезии полимерной композиции к металлическим поверхностям перерабатывающего оборудования (внешние смазки). Эти вещества снижают, до определенной степени, коэффициент трения на поверхности разделов перерабатываемого расплава и металлических конструкций [35]. Кроме того, облегчается процесс диспергирования и растет равномерность распределения входящих в состав композиции компонентов и улучшается внешний вид поверхности изделий, а в дальнейшем повышается их устойчивость к растрескиванию.

Выбор комбинации внутренних и внешних смазок не менее важен, чем выбор термостабилизаторов, особенно при производстве жестких пеноматериалов. Возникновение трудностей при переработке ПВХ и получение некачественных конечных изделий могут происходить вследствие либо неправильного выбора типа и соотношения используемых лубрикантов, либо ввода неоптимальных количеств этих реагентов. При этом важно иметь в виду, что на выбор смазок и эффективность их действия влияют такие факторы как сорт и марка ПВХ, состав композиции, вид переработки, тип и параметры перерабатывающего оборудования, область применения готовых изделий и т.п.

Технологические смазки, используемые при переработке ПВХ по характеру влияния на полимерную матрицу удобно разделять на внутренние (хорошо совместимые с ПВХ) и внешние (плохо совместимые с ПВХ) [99]. Смазки, которые относятся к первому типу (внутренние смазки), должны обладать достаточно высокой адгезией к ПВХ и характеризуются малыми углами смачивания (хорошо смачиваться полимерным расплавом).

При этом они должны обладать хорошей совместимостью с ПВХ, но не растворять полимер [100]. Распределяясь между элементами структур ПВХ на надмолекулярном уровне, внутренняя смазка облегчает их перемещение относительно друг друга, увеличивает гибкость молекул. В результате снижается вязкость расплава, повышается текучесть композиций, уменьшается количество тепла, образующегося при трении и под действием сдвиговых усилий, устраняются флуктуации температуры в массе расплава. За счет этого внутренняя смазка снижает время пластикации полимерной матрицы [101]. Как правило, роль внутренних лубрикантов выполняют полярные органические соединения.

В качестве примера подобных соединений, используемых при получении ПВХ пен, можно указать различные эфиры глицерина и жирных кислот, а также первичные, вторичные и третичные амиды [96].

К смазкам второго типа (внешние смазки) относятся добавки, имеющие большие углы смачивания, которые главным образом увеличивают поверхностное скольжение расплавленных композиций и снижает их адгезию к металлу, предотвращая прилипание полимерных расплавов к металлическим частям перерабатывающих машин и облегчая извлечение изделий из формы. Кроме того, внешние лубриканты препятствуют слипанию пленочных материалов. Следовательно, лубриканты внешнего действия должны иметь низкую совместимость с ПВХ, заставляющую их при температурах переработки выделяться на поверхность с образованием устойчивой и достаточно тонкой пленки на межфазной границе между полимером и оборудованием [102]. Для лубрикантов внешнего действия $T_{пл}$ колеблется в пределах от 340 до 370 К, для них характерны большая длина углеводородной цепи, а также низкая (или практически нулевая) полярность.

В качестве примера подобных соединений можно указать низкоплавкие воска и другие соединения, малорастворимые в полимерной матрице, такие как углеводородные воска (парафины) [103], стеариновая кислота [104], кремнийорганические поверхностно-активные вещества, полиэтиленовые воска, полиэтиленоксиды [96].

В процессе вспенивания смазки могут воздействовать на процесс газовыделения, поскольку они влияют на температуру и состояние ПВХ композиции и таким образом оказывают влияние как на разложение ХВА, так и растворение газов в расплаве ПВХ. Важно, чтобы процесс пластикации в композиции на основе ПВХ происходил на достаточно раннем этапе пребывания в экструдере, с тем, чтобы обеспечить высокий уровень растворимости газообразных продуктов разложения ХВА в расплаве ПВХ, и подавить процесс их потери из объема композиции в дегазирующее устройство или даже через загрузочный бункер. Кроме того, за счет регулирования условий пластицирования можно достичь высоких значений сдвиговых напряжений в материале, что всегда сопровождается ростом тепловыделения с

достижением температур, достаточных для начала разложения газообразователя. При этом следует иметь в виду, что слишком сильный разогрев при сдвиге может вызвать коалесценцию газовых пузырьков, т.е. привести к частичному разрушению ячеистой структуры и потере газа [5]. Для регулирования уровня сдвиговых нагрузок и тепловыделения в материале используют композиции внутренних и внешних смазок.

Важным моментом при использовании лубрикантов является их положительное влияние на качество поверхности, т.е. на однородность распределения пузырьков в объемное и в поверхностном слое и снижение шероховатости поверхности вспененного ПВХ.

Улучшение качества поверхности наблюдается при использовании внутренних смазок, которые снижают температуру переработки ПВХ композиции, например моностеарата глицерина [55, 60, 97].

Свою роль играют внешние смазки такие, как полиэтиленовые воска: преимущественный рост пузырьков на стенках фильеры в значительной степени устраняется при переходе от обычного сдвигового (с неоднородным распределением скоростей течения расплава по сечению формирующего зазора) к более однородному «пробковому» режиму течения в экструзионной головке. Этому также способствует правильная конструкция фильеры. В том случае если лубриканты не используются, либо при неправильном подборе их типа и содержания, однородность распределения газовых пузырьков в конечном материале нарушается. По сути, в перерабатываемой системе развиваются процессы т.н. изотермической перегонки и осуществляется рост более крупных газовых пузырьков за счет схлопывания пузырьков с меньшими размерами, в которых химический потенциал молекул газа существенно выше. На схеме (рис. 2) показано как возникающие в областях низких скоростей (v) и больших пузырьков газа, выделившегося в областях с наиболее низким внешним давлением, растут за счет диффузии газа из окружающих их объемов расплава.

При этом, пузырьки, расположенные ближе к центру, не успевают вырасти до достаточных размеров. При этом центральная часть экструдата приобретает пониженную пористость в сравнении с частями, близкими к поверхности материала. Выросшие поверхностные пузырьки после выхода экструдата из фильеры разрушаются, и плёнка теряет газ, приобретая грубую шероховатую поверхность.

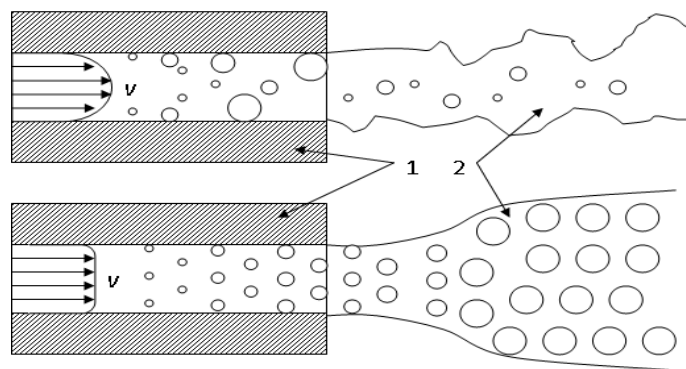


Рис. 2 Схема формирования вспененного экструдата без использования внешней смазки (верх) и с использованием внешней смазки (низ). Обозначения: 1 – фильера, 2 – экструдат

Таким образом, процесс производства вспененных ПВХ изделий оказывается более чувствительным в отношении использования технологических смазок по сравнению с процессом производства изделий из обычного (невспененного) ПВХ. Для обеспечения необходимых условий вспенивания ПВХ необходимо добиться оптимального сочетания следующих параметров:

- вязкости расплава,
- прочности и эластичности полимерного расплава,
- характер течения расплава в фильере.

Требования к высокому уровню прочности расплава полимерной матрицы связано с необходимостью обеспечения условий удерживания газовых ячеек, возникающих в процессе вспенивания, рядом друг с другом. Одновременно необходимо предотвратить их коллапсирование под действием капиллярных сил. Низкая прочность стенок пор будет приводить к частичному или полному разрушению пены. Относительно высокая эластичность расплава обеспечивает возможность деформации полимерной матрицы без возникновения разрывов в процессе образования газовых пузырьков. Высокая эластичность композиции необходима также для обеспечения условий равномерного роста пузырьков.

Наконец, для получения качественной ячеистой структуры необходим контроль вязкости расплава в определенном оптимальном диапазоне. При слишком высокой вязкости системы, процесс формирования пузырьков подавляется, в то время, как при слишком низкой вязкости, будет наблюдаться коалесценция частиц газовой фазы [98].

Таким образом, за счет введения добавок лубрикантов и подбора их типа и сочетания, вспениваемая ПВХ композиция может быть сбалансирована как по своим реологическим свойствам, так и по температурному режиму переработки. Для получения необходимой плотности пены и обеспечения однородности распределения ячеек газовой фазы важно оптимизировать соотношение внутренних (совместимых) и внешних (несовместимых)

смазок [5]. В некоторых работах отмечено улучшение структуры пеноматериалов [88, 108].

Применение лубрикантов позволяет решить еще одну важную проблему, связанную с регулированием кинетики охлаждения вспененного материала. Обычно скорость охлаждения монолитного материала на основе ПВХ значительно выше, чем вспененных. Одним из возможных решений этого вопроса является снижение температуры переработки ПВХ композиции, что важно, поскольку позволяет одновременно снизить энергозатраты при производстве ПВХ пен. В качестве смазочных добавок, снижающих температуру переработки, могут быть использованы низкомолекулярные полимеры, например полиэтиленовые воска [105] или специально синтезированные многофазные полимерные модификаторы на основе алкиларилатов и алкилметакрилатов [84].

При использовании смесей внутренних и внешних лубрикантов часто можно синергически улучшать общее смазывающее действие всей системы [101]. Это позволяет рациональнее организовывать технологический процесс и получать материалы лучшего качества, а также, в случае необходимости, перерабатывать ПВХ при пониженных температурах. В качестве примера подобных синергических смесей можно назвать смеси на основе стеарата кальция (внутренний лубрикант) и внешнего лубриканта – полиэтилен оксида, исследованных в работе [106, 107].

Композиционные смазки, содержащие компоненты внутреннего и внешнего действия, обладают смешанным действием (универсальные смазки). Как правило, к подобным системам относятся органические соединения, содержащие полярные группы, уравновешенные длинными углеродными цепями, например смеси частично омыленных эфиров высших жирных кислот с восками, некоторые спирты жирного ряда и другие [99].

К другим важным преимуществам использования композиционных смазок-стабилизаторов относится их способность к увеличению динамической стабильности вспененных ПВХ композиций, вплоть до уровня монолитного (невспененного) жесткого профиля. Исследования также показали, что композиционные смазки-стабилизаторы могут синергически взаимодействовать с химическими вспенивателями и другими компонентами полимерных композиций, что приводит к получению материалов с более низкими значениями плотности [5].

Следует учитывать, что в случае, если изготовленные изделия на основе вспененного ПВХ подвергаются в последующей переработке сварке или нанесению на подложки (например, в печати), необходимы соответствующие коррективы при составлении рецептуры, поскольку некоторые внешние смазки, особенно обладающие антидгезионным действием, будут осложнять данные технологические операции.

Также, весьма важно соблюдать определенные дозировки смазочных агентов,

поскольку при содержании смазок ниже необходимого количества повышается хрупкость, в то время как избыток лубриканта приводит к образованию различных поверхностных дефектов, а также выпотеванию избыточного реагента на поверхности материала вследствие недостаточной совместимости.

Доби с сотр. исследовал влияние смазочных добавок на температуру разложения АДКА и показал, что в большинстве случаев как внутренние так и внешние лубриканты инертны по отношению к порообразователю [18]. В данном случае в качестве внутренней смазки использовались сложные эфиры дикарбоновых кислот, а в качестве внешнего смазочного материала – углеводородные воска. Как правило, используемые лубриканты оказывают значительно менее выраженное катализирующее воздействие на разложение вспенивателей по сравнению с кикерами [18].

Ту с сотр. [92] исследовал влияние различных типов промышленно выпускаемых лубрикантов на стабилизационный период и величину минимального крутящего момента вспениваемых композиций ПВХ, содержащих в качестве вспенивателя АДКА. Было показано, что внутренние лубриканты оказывают более значительное воздействие на процесс вспенивания по сравнению с внешними смазочными агентами и вносят большой вклад в стабилизацию ПВХ.

Деккер с сотр. [98] показал, что тип смазки не только влияет на легкость переработки, но также определяет эффективность газообразователя и, соответственно, конечную плотность продукта. В тоже время, в работе было продемонстрировано, что внутренние лубриканты, способствующие переходу полимерной композиции в состояние расплава при более низкой температуре, способствуют повышению содержания молекул газа в материале, тем самым снижая конечную плотность изделий на основе вспененных ПВХ. При этом экструдированные вспененные композиты, содержащие лубриканты внутреннего типа, обладают более однородной и гладкой поверхностной структурой. В целом комплексное влияние композиций технологических смазок на процесс вспенивания жестких ПВХ композиций изучен недостаточно глубоко.

1.2.5 ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ

Большое количество исследований посвящено вспениванию пластифицированных ПВХ композиций. Пластификатор можно считать важным компонентом вспениваемых ПВХ систем, играет важную роль не только при переработке композиции, уменьшая вязкость расплава, но также при эксплуатации пеноматериала, увеличивая гибкость макромолекул и способность полимера к обратимым деформациям за счет снижения жесткости полимерного материала [87]. Большая вязкость расплава и высокая жесткость предполагают наличие

высокого сопротивления полимерной матрицы по отношению к процессу роста газовых пузырьков. С другой стороны, при низкой вязкости расплава, увеличивается скорость диффузии газа через полимерную матрицу, что также влияет на рост ячеек при формировании вспененной структуры [88]. Получение вспененных жестких и полужестких ПВХ пеноматериалов практически всегда требует введения в полимерную смесь добавок пластификаторов ввиду достаточно низкой температуры деструкции ПВХ и малой текучести [74, 75]. Небольшие добавки различных пластифицирующих веществ неограниченно совместимых с ПВХ используют для увеличения равномерности распределения в объеме композиции химических вспенивающих агентов и увеличения адгезии пенообразователя к поверхности гранул ПВХ [84]. При переработке ПВХ, содержащего, пластификатор, надмолекулярные образования в виде кристаллитов ("нодул") и их фрагментов, характерные для исходной структуры ПВХ, сохраняются, что было впервые показано Синглтон [77] и Гузеевым с сотрудниками [78].

Добавление пластификатора в пеноконцентрат преследует цель снижения температуры переработки в процессе изготовления пеноматериалов и последующего улучшения совместимости вспененного материала с различными материалами при их эксплуатации [76, 79, 80]. Чем выше совместимость, тем сильнее понижается температура плавления и тем ярче выражен процесс структурообразования в ходе вспенивания эластичной ПВХ матрицы [85]. Часто пластификаторы применяются для существенного улучшения технологии процесса вспенивания ПВХ и используются, в том числе, в качестве жидкого носителя вспенивающих агентов, что способствует, по мнению авторов работ [81, 82], получению пенопластов с более регулярной структурой. Важно, что в определенных условиях пластификатор может положительно воздействовать на однородность и пористость вспениваемого материала [84].

Сравнительно свежее исследование [72] влияния пластификаторов различной природы на плотность и эластичность гибкого ПВХ позволило установить тот факт, что лучшая совместимость компонентов приводит к получению пен с более низкими значениями плотности и пониженной эластичностью. Лучшее сочетание плотности и эластичности было обнаружено для композиций, содержащих помимо основного пластификатора и небольшие добавки со-пластификатора, имеющего в составе молекулы фенильные группы. Была получена низкоплотная эластичная пена с плотностью порядка $0,3 \text{ г/см}^3$ и относительным удлинением более 100 %. Однако отмечено, что при вспенивании жесткого ПВХ пластификаторы могут действовать как загустители в тех случаях, если концентрация пластификатора не превышает 10 масс.ч. [86]. Интерес представляет опыт использования пластификатора при вспенивании оболочки экструзионных изделий на основе жесткого ПВХ

[12]. В этом случае такой стандартный пластификатор - диоктилфталат (ДОФ) уменьшает первоначальную скорость роста пузырьков за счет снижения средней эластичности полимерного материала. ДОФ также способствует, как написано авторами, кристаллизации ПВХ в поверхностных слоях пены.

Используемые пластификаторы, в зависимости от своей природы, по-разному влияют на процесс разложения АДКА [70, 71] и могут существенно влиять на данный процесс в виду того, что разложение АДКА происходит в полимерной матрице, которая оказывает сопротивление росту газовых пузырьков. Поэтому реологические и механические характеристики расплава играют большую роль в процессе вспенивания. Велискович с соотр. [72] определил плотности и эластичности вспененных пленок на основе пластизолей ПВХ, полученных с использованием шести различных пластификаторов, а также их смесей. Было показано, что степень вспенивания пластизоля зависит от температуры гелеобразования. В том случае, если процесс газовой выделения начинается и протекает в условиях низкого гелеобразования, часть газа удаляется из полимера до того момента, когда процесс образования пены становится существенным [72]. На фоне необходимости применения пластификаторов предложены многочисленные решения проблемы выбора агента нуклеации улучшающего процесс образования ячеистой структуры [89]. При этом на устойчивость образующихся газовых пузырьков оказывают различное влияние такие факторы, как вязкость расплава, растворимость газовых молекул в процессе адсорбции и диффузии, поверхностное натяжение расплава а также его эластичность [90]. Для изучения процесса гелеобразования часто применяются методы динамомеханического [91] и термомеханического анализа [71]. В работах Сахина с соотр. [2], в которых в качестве пластификатора использовался ДОФ, в качестве ХВА-азодикарбонамид (АДКА), а в качестве активатора- ZnO , а также применялись стеараты кальция ($CaSt_2$) и цинка ($ZnSt_2$) в качестве термостабилизаторов, было обнаружено, что ДОФ играет важную роль при первоначальном набухании гранул ПВХ за счет диффузии и сольубилизации пластификатора в набухших частицах, которые на следующем этапе переработки сливаются одна с другой, образуя пластичную массу требуемой консистенции. В работах *C.F. Tu* [92], было изучено влияние добавок пластификатора на динамическую термостабильность ПВХ композиции и на минимальный крутящий момент при переработке ПВХ. Увеличение содержания пластификатора ведет к снижению вязкости и сдвиговых напряжений. Как следствие, теплота, выделяемая в объем в результате внутреннего трения, уменьшается, что должно приводить к росту термической стабильности.

Матвана и коллеги [88] подробно исследовали влияние содержания пластификатора на свойства вспениваемых композиций. Содержание пластификатора (ДОФ) варьировалось

от 13,5 до 30 масс.ч. Было обнаружено, что относительное содержание ДОФ оказывает влияние на коэффициент объемного расширения ПВХ, а также композиций ПВХ наполненных древесным волокном и модифицированных функционализированными силанами. В тех случаях когда предварительная обработка поверхности наполнителя не проводилась, эффект от пластификации диоктилфталатом проявлялся слабо. Небольшое уменьшение плотности (порядка 20%) было достигнуто во вспененных жестких древеснонаполненных ПВХ композитах при использовании небольших количеств пластификатора (например 7,5 масс.ч. ДОФ). Было показано, что при высоких содержаниях пластификатора плотность материала снижается более существенно (вплоть до 40% от исходной плотности). При этом было обнаружено, что использование пластификатора в количествах, превышающих 20 масс.ч., приводит к снижению твердости и вязкости ПВХ матрицы, что облегчает переход композиции в расплавленное состояние и облегчает образование и рост газовых пузырьков [11].

Наличие в ПВХ композициях пластификаторов может влиять на процесс разложения АДКА. В работе [71] методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) было исследовано термическое поведение вспененного ПВХ, полученных с использованием 20 различных пластификаторов. Был проанализирован эффект взаимодействия между смолой и пластификаторами, а также параметры процесса разложения азодикарбонамида (АДКА), используемого в качестве химического вспенивающего агента. Было показано, что температура, соответствующая максимальной скорости разложения АДКА, прямо пропорциональна молекулярной массе используемого пластификатора. Температура, соответствующая 5% площади пика разложения АДКА на кривых ДСК, не столь четко коррелирует с молекулярной массой пластификатора. Это говорит о том, что свойства композиций более сложным образом зависят от температуры при тех промежуточных температурах, при которых свойства композиций (вязкость, прочность расплава) для систем с различными пластификаторами значительно различаются и претерпевают наибольшие изменения [71].

В работе [93] были исследованы свойства композиций, изготовленных с использованием двух пластификаторов, сильно различающихся по полярности, летучести и имеющих различную совместимость с ПВХ матрицей (диэтилфталат (ДЭФ) и диизодецилфталат (ДиДФ)). Кроме того, исследовались смешанные композиции на основе вышеприведенных пластификаторов, и было продемонстрировано влияние состава пластифицирующей композиции на свойства пластизолой и качество конечных пен ПВХ.

Было показано, что при снижении доли более полярного ДЭФ, температура разложения АДКА несколько снижается, а также проявляется определенная тенденция к

поперечной сшивке (вулканизации) макромолекул. При исследовании свойств конечных вспененных композиций было отмечено, что при правильном сочетании низко- и высоколетучих пластификаторов могут быть получены близкие по качеству пены [93]. Таким образом, особо подчеркивается, что учет испарения (летучести) пластификаторов в процессе переработки ПВХ пен – крайне важный фактор, воздействующий на конечные свойства вспененных композиций, возможно объясняющий некоторые особенности и механизмы комплексного процесса формирования ПВХ пен.

В другой публикации [94] было исследовано влияние степени разветвленности различных эфиров фталевой кислоты (фталатов) на реологические свойства пластизолов, процесс разложения вспенивающих агентов, а также на свойства конечных вспененных композиций, что позволило авторам добиться лучшего понимания особенностей динамического поведения сложной системы на основе ПВХ при вспенивании. При сравнении соответствующих линейных и разветвленных фталатов с одинаковой длиной углеводородных радикалов было обнаружено, что в случае линейных изомеров наблюдается более заметное снижение температуры стеклования за счет лучшей их совместимости с полимерной матрицей. Такой же зависимости подчиняется температура начала деструкции вспенивающего агента, однако исключение в этом случае представляет ДиДФ. Было отмечено, что пены лучшего качества могут быть сформированы при использовании пластификаторов с меньшими молекулярными массами, которые оказываются в большей степени совместимыми с полимерной матрицей ПВХ. Такие пластизолы проявляют склонность к более раннему переходу в гелеобразное состояние с соответствующим увеличением вязкости, что дает лучшие условия для вспенивания в диапазоне температур, характерных для разложения АДКА [94].

В работе [95] также было исследовано влияние типа и количества пластификатора, используемого для создания композиций при получении гибких ПВХ пен, на процесс вспенивания и свойства конечных пеноматериалов. По результатам проведенной работы были сделаны следующие выводы:

- с ростом содержания пластификатора вязкость системы снижается, при этом использование алифатических эфиров (адипинатов) дает системы с меньшей вязкостью в сравнении с соответствующими фталатными системами, а также с системами, полученными с использованием эпоксицированного соевого масла;

- пластификаторы, имеющие лучшую совместимость с ПВХ оказывают на процесс вспенивания влияние, схожее с влиянием традиционных пластификаторов, что говорит об отсутствии заметного специфического влияния применяемых пластификаторов на процесс разложения вспенивающего агента;

– с ростом содержания пластификатора увеличиваются размеры образующихся в процессе вспенивания пор, причем тип пластификатора влияет на основные характеристики пор (распределение пор по размерам и пр.);

– при использовании карбоната кальция в качестве наполнителя ячеистая структура композиции полностью сохраняется и становится более однородной. При этом увеличивается толщина перегородок между ячейками;

– прочность ПВХ композиций снижается с ростом содержания пластификатора.

1.2.6 ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССИНГОВЫХ И ДРУГИХ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК

Для повышения эффективности процесса вспенивания с использованием химических вспенивающих агентов основным подходом является целенаправленное изменение процесса разложения ХВА, что приводит к изменению основных параметров процесса, таких как газовые числа (выход газа), кинетика и температурный диапазон разложения ХВА. Чаще всего изменения параметров процесса разложения достигается за счет ввода в композиции специальных веществ [1].

Подобные вещества, называемые технологическими добавками, обычно добавляются в полимерные композиции на основе ПВХ для ускорения процесса перехода композиции в расплавленное состояние, для увеличения прочности расплава, обеспечения устойчивости к растрескиванию полимерной фазы, увеличения равномерности распределения пузырьков газа в объеме и в поверхностном слое, а также для создания гладкой поверхности в конечном вспененном материале. В случае жестких ПВХ пен, технологическая добавка - ключевой компонент, поскольку она улучшает эластичность и прочность расплава, что приводит к формированию множества высокодисперсных газовых пузырьков, но не крупных пор или разрывов и позволяет в процессе вспенивания индивидуальным газовым пузырькам в расплаве расширяться без деформации [109].

Технологические добавки, в частности, добавки на основе высокомолекулярных акриловых сополимеров, широко используются при экструзии ПВХ для ускорения процесса плавления, повышения качества поверхности и увеличения способности к растяжению и прочности ПВХ композиции. Добавки на основе высокомолекулярных полимеров акрилового ряда, в частности полиметилметакрилаты (ПММА) либо бутиловые эфиры сополимеров акриловой/метакриловой кислоты, хорошо совмещаются с ПВХ матрицей и весьма распространены. Их использование позволяет одновременно улучшить как прочность, так и эластичность полимерной матрицы, предотвращая коллапсирование ячеистой структуры пен поливинилхлорида и, следовательно, способствуя получению

материалов с низкой плотностью.

Было показано [110], что на эффективность вспенивания ПВХ композиций значительное влияние оказывает молекулярный вес и концентрация добавляемых веществ [109]. Иными словами, снижения плотности композита можно добиться за счет повышения концентрации добавки либо за счет использования веществ с большей молекулярной массой.

Подобные предположения были подкреплены экспериментальными результатами. В работе [111] при помощи реометра, работающего в режиме растяжения, было продемонстрировано положительное соотношение между коэффициентами объемного расширения и прочностью пеномассы на разрыв, а также молекулярной массой вводимых технологических добавок.

На рис. 3 схематически изображены структуры пеноматериалов, полученных без технологической добавки и с использованием в качестве технологической добавки полиакрилата [109].

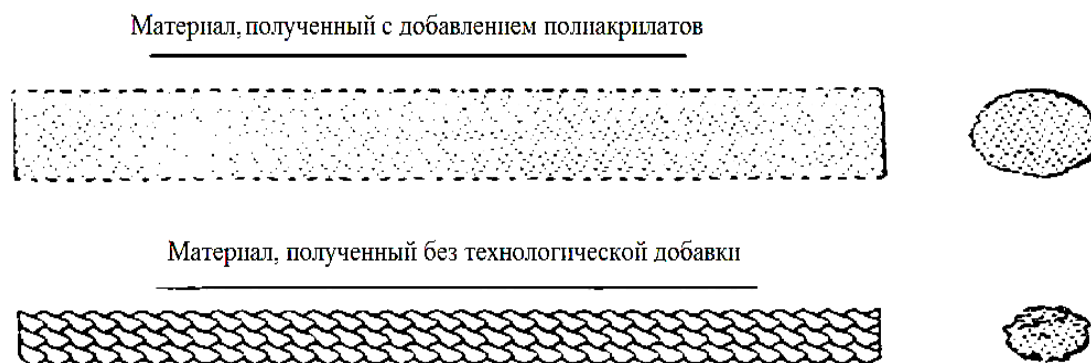


Рис.3 Влияние акриловых технологических добавок на структуру и качество поверхности образующихся ПВХ-пен

В ранних исследованиях [110] был продемонстрирован рост плотности пен на основе ПВХ с ростом концентрации ХВА, однако этого удается избежать при помощи введения технологических добавок. Предполагается, что при использовании высокомолекулярных акрилатов повышенной молекулярной массы можно добиться существенного снижения плотности пены до того момента, как начинает происходить деформация и коллапсирование ячеек [112]. Также важно отметить, что в присутствии технологических добавок с высокими молекулярными массами пена приобретает лучшие поверхностные характеристики [113], плотность пены также снижается с увеличением концентрации технологических добавок [109].

По данным работы [3] введение в систему технологических добавок позволяет повысить эластичность расплава ПВХ, что в свою очередь обеспечивает возможность увеличения объема газовых пузырьков в процессе вспенивания без их разрушения.

Содержание добавляемых веществ, используемых в качестве технологических добавок, обеспечивающий приемлемые значения показателя плотности пены, в случае акриловых добавок, по данным [109] должно превышать 6 масс.ч., что позволяет формировать композиции с достаточно низкой плотностью (менее 0,6 г/мл) и достаточно гладкой внешней поверхностью. В публикации Томаса [35] приведен обзор составов, применяемых при производстве жестких ПВХ пен, а также представлены некоторые составы, используемые для изготовления вспененных листов и профилей на основе ПВХ.

Особое внимание авторы уделяют используемым в производстве изделий из ПВХ технологическим добавкам акрилатной природы, учитывая их влияние на процесс вспенивания и прочность полученных расплавов ПВХ. Измерения, проведенные с использованием реометра в режиме растяжения, подтвердили факт роста способности к вспениванию, а также увеличение прочности полученных пеноматериала с ростом молекулярной массы и содержания технологической добавки. Эти показатели значительно возрастают в сравнении с теми же показателями, определяемыми для продуктов вспенивания ПВХ, полученных без применения технологических добавок

В цитируемой работе также подробно исследовалось влияние концентрации акрилатной добавки, имеющей средневзвешенную молекулярную массу $3,77 \cdot 10^6$, на характер процесса вспенивания. При прочих равных условиях оказалось, что добавление 8 масс.ч. высокомолекулярного полиакрилата оказывает на процесс вспенивания такой же эффект, как добавка 12 масс.ч. полиакрилата с низкой молекулярной массой. Отмечено, что в случае использования высокомолекулярных полиакрилатов, улучшение эластичности и прочности полученных расплавов, содержащих технологические добавки, наступает главным образом за счет увеличения взаимной диффузии молекулярных клубков (entanglements). Общим выводом данной работы также является вывод о возможности регулирования и усиления матрицы ПВХ за счет увеличения молекулярной массы, либо за счет увеличения количества применяемых акрилатных добавок.

Положительное воздействие полиакрилатов на структуру экструдированной пены ПВХ удалось продемонстрировать методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

Было показано, что пена, полученная с использованием 8 масс.ч. акриловой технологической добавки, имеет более однородную морфологию и обладает большей пористостью по сравнению с композицией, полученной с использованием всего 4 масс.ч. такой же технологической добавки. В последнем случае наблюдается частичный коллапс ячеистой структуры материала.

По данным [15] для композиций, полученных в рецептуре листового вспененного ПВХ со стабилизаторами содержащими олово и свинец, плотность продукта монотонно

снижается с увеличением концентрации технологической добавки (вплоть до 8 масс.ч.). В то же время, с ростом содержания добавки, улучшается качество поверхности материала.

Отмечается, однако, что слишком высокое содержание высокомолекулярной технологической добавки может затруднить рост газовых пузырьков, что значительно осложняет процесс получения материалов с низкой плотностью [15]. В противоположность предыдущей работе, в работе [111] было продемонстрировано, что все применяемые технологические добавки способствуют снижению плотности пены по мере увеличения их содержания от 4 до 8 масс.ч., в то же время при использовании более высокомолекулярных добавок указанная тенденция ослабляется. Было проведено исследование влияния технологических добавок различных типов на процесс вспенивания композиций на основе ПВХ. Исследованные модификаторы (акриловая технологическая добавка (К-400) и модификатор ударной вязкости КМ-334) влияют на температуру фазового перехода и коэффициент вспенивания композиции. При этом оптимальные свойства проявляются при использовании обоих указанных компонентов, взятых в соотношении (КМ-334):(К-400)=(1:3) [114]. Было показано, что технологические добавки оказывают существенное влияние на процесс плавления композиции. Обеспечивая более быстрый переход в расплавленное состояние, технологические добавки, кроме того, изменяют реологические характеристики смеси, воздействуя на процессы формирования и стабилизации газовых пузырьков в полимерной матрице [114].

Оптимальные условия для вспенивания ПВХ композиций достигаются только в том случае, если в композиции применяются технологические добавки обоих типов. При этом наиболее эффективно процесс вспенивания происходит в том случае, если добавки берутся в соотношении (1:3). В этом случае достигаются оптимальные показатели эластичности вспениваемой композиции, что позволяет осуществить процесс вспенивания с максимальной эффективностью. Было показано, что при использовании добавок обоих типов (К-400 либо КМ-334) в отдельности удается достичь существенно более низких значений коэффициента вспенивания в сравнении со случаем их совместного использования [114].

Вязкость композиций не должна превышать определенный уровень, что является препятствием для процессов формирования и роста газовых пузырьков. Эластичность полимерного расплава должна быть достаточной для предотвращения коалесценции пузырьков и разрушения ячеистой структуры. Технологические добавки к ПВХ акриловой природы не только дают возможность сохранить высокий уровень вспенивания полимерной композиции при изготовлении рецептур типа «жесткий ПВХ – деревянный пол». Как было показано в работе [115], их использование позволяет также вести процесс вспенивания без использования дополнительных вспенивающих агентов.

В качестве технологических добавок также широко используются «модификаторы ударной вязкости», которые добавляются в композиции для обеспечения высокого уровня стойкости к ударным нагрузкам изготавливаемой пены, а также выступают в качестве модификаторов эластичности полимерных расплавов. Кроме того они могут выступать в роли диспергаторов, улучшая равномерность распределения различных добавок в матрице ПВХ. К дополнительным преимуществам применения подобных добавок относится эффект ингибирования хрупкого разрушения ячеистой структуры (*prevention of brittle failure*) [116].

Акриловые модификаторы ударной вязкости, помогающие предотвратить хрупкое разрушение жестких ПВХ пен, заметно воздействуют также на упругость полимерного расплава и облегчают процесс диспергирования добавок, а также увеличивают температурную область переработки полимерной композиции [13].

Паттерсон [117] предпринял попытку частичной замены в рецептуре ПВХ акриловых модификаторов ударной вязкости на технологические добавки других типов. Было обнаружено, что при замене до 80 % акрилового модификатора ударной вязкости значение ударной вязкости по Изоду оставалось неизменным, в то время как значение ударной вязкости по *Dunatup* даже несколько увеличилось. При этом все полученные образцы демонстрировали нулевую пластичность. Во второй серии опытов исследователи увеличивали количество акрилового модификатора ударной вязкости, сохраняя постоянным содержание технологических добавок (6 масс.ч на 100 масс.ч ПВХ). Было показано, что при испытании материала на ударную вязкость по Изоду наблюдался незначительный рост энергии, причем пластичность остается нулевой для всех образцов, в то время как, при испытании образцов на ударную вязкость по *Dunatup*, наблюдался резкий рост энергии, необходимой для разрушения образцов, при содержании модификатора 10-15 масс.ч. При этом материал демонстрирует пластическое поведение.

В работе [10] было исследовано влияние акриловых модификаторов ударной вязкости на способность к вспениванию композиций, предназначенных для создания жестких ПВХ пен, а также композиционных материалов типа «вспененный ПВХ – деревянный пол».

Исследовалось влияние концентрации, а также эффект наличия разветвлений в молекуле модификатора, на равномерность распределения газовых пузырьков и распределение дефектов и пустот на поверхности и в объеме вспененного ПВХ. Для исследования воздействия акрилового модификатора на структуру и способность к вспениванию композиций на основе ПВХ, был использован метод твердофазной микроячеистой технологии [10]. С этой целью были изготовлены композиции и определено их влияние на скорость диффузии двуокиси углерода и распределение пустот в ячеистом образце. Результаты работы продемонстрировали рост скорости диффузии диоксида

углерода при добавлении модификаторов в композиции ПВХ пен и в композиции типа «вспененный ПВХ – деревянный пол». Скорость диффузии в композициях, полученных с использованием несшиваемых модификаторов, существенно повышается по сравнению с композициями, содержащими акрилатные модификаторы, способные к поперечной сшивке.

В первом случае наблюдается более значительное воздействие на твердость полимерного расплава. Рост скорости диффузии в данном случае коррелирует с потерей выделяющегося из образца и удаляемого во внешнее пространство газа, в процессе вспенивания полимерной композиции [10]. Следствием подобного эффекта является снижение эффективности действия ХВА – потеря газа приводит к снижению пористости и росту плотности конечного материала, полученного с использованием несшиваемых модификаторов в сравнении с этими показателями для композиции, полученной без их использования, на основании чего авторами делается вывод об отсутствии необходимости обязательного использования подобных добавок.

В работе Ту с соавторами [92] изучался вопрос, связанный с влиянием природы и содержания различных промышленно выпускаемых технологических добавок на термостабильность и величину минимального крутящего момента в ПВХ композициях, вспененных с использованием АДКА в качестве химического вспенивающего агента. Было показано, что добавка 5 масс.ч. полиакрилата не влияет на термостабильность, но в то же время приводит к увеличению минимального крутящего момента вспениваемой ПВХ-композиции.

Делая общее заключение касательно перспективности использования технологических добавок и модификаторов ударной вязкости, авторы [92] отмечают перспективность использования модификаторов, имеющих высокие значения молекулярной массы и/или применение большего относительного количества технологических добавок в ПВХ композициях. Использование добавок приводит к увеличению прочности и эластичности полимерного расплава. Согласно данным вискозиметрии (в режиме растяжения) наблюдается одновременный рост обратимых деформаций и прочностных модулей расплава ПВХ [111]. Другим важным фактором при разработке рецептуры вспененных ПВХ является выбор соотношения между концентрациями технологических добавок и содержанием ХВА [14,110,112]. Оптимальное содержание компонентов обеспечивает максимальную устойчивость композиции и предотвращает деформацию ячеек при вспенивании ПВХ. Данный баланс относительного содержания компонентов удобно проиллюстрировать, вслед за авторами работы [41] контурной 2-х координатной диаграммой.

Следует отметить, что в определенных случаях технологические добавки могут

выполнять дополнительные функции, в частности снижать температуру переработки.

Например, с этой целью могут быть использованы низкомолекулярные полимеры, такие как специально синтезированные сополимерные модификаторы на основе алкиларилатов и полиалкилметакрилатов, содержание которых в композиции может составлять 1–5 масс.ч. [84].

1.2.7 ВЛИЯНИЕ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Наполнители являются модификаторами особого рода, поскольку служат не только для снижения стоимости конечного изделия за счет уменьшения расхода полимера или для улучшения свето- и радиационной стабильности ПВХ как стабилизаторы экранирующего действия, но и для придания материалу специальных свойств, например улучшенных физико-механических характеристик, повышенного электрического сопротивления, негорючести [101].

Изменение физико-механических свойств наполненных материалов из ПВХ обусловлено взаимодействием между полимером и наполнителем, а также структурирующим влиянием высокодисперсного наполнителя. Наполнители делятся на природные и синтетические (по происхождению), органические и неорганические (по составу), активные и неактивные (по действию на материал). Они могут быть твердыми, жидкими и газообразными. Наполнители должны хорошо диспергироваться в полимере, не вступать в химическое взаимодействие с другими компонентами рецептуры, быть устойчивыми при переработке и эксплуатации полимерного материала [118].

Наполнитель обычно характеризуется средним диаметром частиц и содержанием зерен, не превосходящих по размерам стандартизованную величину. С уменьшением размера частиц наполнителя улучшаются физико-механические свойства материалов, увеличивается допустимая степень наполнения. Однако при этом возрастает суммарная поверхность частиц и соответственно адсорбция пластификатора, особенно в случае аморфных наполнителей. В отличие от легкодиспергируемых кристаллических наполнителей, склонных к агломерации, аморфные продукты с уменьшением размера частиц требуют увеличения продолжительности смешения. Специальная обработка наполнителей, нанесение на поверхность их зерен стеарата кальция, стеариновой кислоты, силанов, титанорганических и других соединений, уменьшает образование агломератов и ингибирует поглощение пластификатора, облегчает переработку, усиливает положительное влияние наполнителей на эксплуатационные характеристики изделий из ПВХ [118].

Основным наполнителем, используемым для модификации ПВХ композиций, является природный молотый и сеяный мел - дешевый наполнитель, улучшающий

перерабатываемость ПВХ композиций. К ценным свойствам мела можно также отнести: нетоксичность, безвредность, отсутствие запаха, белый цвет и низкий показатель преломления, низкую твердость, отсутствие кристаллизационной воды, большие запасы природного сырья, простоту регулирования частиц по размерам, что позволяет получать оптимальную упаковку частиц, возможность нанесения покрытий на частицы, улучшающую реологические свойства композиций, легкость распределения частиц в композиции, способность поглощать кислоты и оказывать вторичный стабилизирующий эффект на ПВХ и ряд других свойств. Количество вводимого в ПВХ композиции обычно составляет более 30-50 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Увеличение содержания наполнителя в композиции может вызвать затруднения при переработке из-за повышения вязкости расплава. В полимерных вспениваемых композициях желателно использовать тонкодисперсные наполнители потому, что их можно использовать как центры нуклеации для образования большого числа однородных по размерам маленьких пузырьков. Обычно рекомендуют использовать обработанные наполнители вместо необработанных но причине положительного влияния обработки (стеариновая кислота) на активацию пенообразователей. Именно модифицированный карбонат кальция ($CaCO_3$) является наиболее популярным наполнителем, используемым для создания изделий на основе жесткого вспененного ПВХ вплоть до настоящего времени [5].

Для оценки влияния мела как средства улучшения механических свойств ПВХ пен, в работе [117] были проанализированы композиции, полученные с использованием тонкодисперсного $CaCO_3$, модифицированного стеариновой кислотой, содержание которого в рецептуре варьировалось от 0 до 30 масс. ч. [117]. Плотность вспененного листового ПВХ оставалась относительно постоянной вне зависимости от содержания мела в указанном диапазоне. Было отмечено, что в результате добавления мела не происходит никаких существенных изменений в значениях модулей упругости при растяжении или изгибе.

Исследование влияния размера частиц наполнителя на свойства вспениваемых композиций [119] показало, что рост дисперсности способствует пластикации системы при переработке. Тем не менее, для систем с более крупными частицами наполнителя, наблюдался более существенный рост прочностных характеристик, а образующаяся пена характеризуется большей однородностью, меньшей степенью открытой пористости, более равномерным распределением газовых пузырьков по размерам.

В работе [20] исследовалось влияние различных наполнителей, таких как цеолиты, карбонат кальция, целлюлоза и других, взятых в различных количествах (2.5, 5, 10 и 20 масс.%) на структуру и свойства мягких пен ПВХ, полученных с использованием АДКА в качестве ХВА и кальций-цинковых, либо оловорганических термостабилизаторов.

Композиции с наиболее равномерным распределением пор по размерам и максимальной пористостью были получены при использовании составом со смешанным стеаратом цинка/кальция, содержащих в качестве наполнителя 5 масс.% мела. В этом случае средние размеры пор в материале составили порядка 340 мкм, а объем пор достигал 91%.

Было показано, что структура материала становится более жесткой и прочность возрастает с ростом содержания наполнителя.

В случае использования в качестве наполнителей волокон целлюлозы либо частиц древесной муки, структура сформированной пены не достаточно хороша для использования материала в качестве теплоизоляционного, либо в качестве строительного, однако данные материалы, особенно в том случае, если в качестве термостабилизатора используется кальций-цинковый термостабилизатор, могут быть использованы для производства деталей в системах орошения (*plant watering equipments*), поскольку они демонстрируют достаточно высокую способность к водопоглощению. Было показано, что ПВХ пены, полученные с добавками мела и цеолита и стабилизированные кальций-цинковыми стеаратами, могут быть использованы в производстве сэндвич-панелей, активно применяемых в строительных технологиях, поскольку в этих случаях образующиеся пены обладают высоким уровнем прочности и жесткости [20].

Новым направлением в разработке наполнителей для производства вспененного ПВХ является использование в качестве наполнителя древесной муки. При этом образуются материалы, похожих по свойствам на древесину, и формируются изделия на их основе, обладающие низким удельным весом и имеющие характеристики близкие к исходному ПВХ [5]. На практике, строительная промышленность является той областью, в которой виниловые древеснонаполненные композиты могли бы составить конкуренцию традиционным материалам. Виниловый (ПВХ) компонент обеспечивает достаточно непроницаемый барьер, ингибирующий процессы гниения и разложения, при этом отпадает необходимость применения специальных защитных покрытий и отделки поверхности древесины. Существенным недостатком обсуждаемых композиций, тем не менее, является их высокая стоимость и повышенная плотность [120]. Тем не менее в последнее время наблюдается быстрое развитие производства вспененных древопластов на основе жестких ПВХ композиций, для вспенивания которых также в качестве ХВА обычно используется азодикарбонамид [1, 2, 121]. Процесс получения древопластов подразумевает использование большого количества пластификаторов. В работе [88] исследователи изучали влияние добавок ДОФ, взятых в количестве 15, 20 и 30 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ, на свойства композиций ПВХ, наполненных древесным волокном. При этом, для увеличения адгезии полимера к наполнителю, последний модифицировался. Увеличение содержания ДОФ от 15

до 20 и далее до 30 частей позволило повысить коэффициент вспенивания и увеличить выход CO_2 . Этого не наблюдалось в композициях содержащих добавки немодифицированного наполнителя, несмотря на сопоставимые характеристики текучести расплава [88].

При плохой адгезии между полимером и волокном вместо вспенивания превалирует процесс выделения газа во внешнюю среду. В композициях, содержащих немодифицированное древесное волокно, рост содержания ДОФ не оказывал значительного влияния на кратность пены, в то время как в случае композиций, содержащих обработанное древесное волокно, кратность пены после введения ДОФ заметно возрастала при сохранении приемлемых механических характеристик. Плотность пены и размер ячеек оказалось возможным регулировать в определенных пределах путем изменения температуры и времени вспенивания, но в целом не так существенно, как в случае ненаполненного ПВХ. При этом более низкая плотность древесины частично компенсировала более низкую степень вспенивания композиционного материала [122]. Было показано, что процесс вспенивания приводит в общем случае к снижению величины модуля упругости при растяжении, что сопровождается соответствующему увеличением предельного удлинения. Результатом вспенивания явилось заметное повышение ударной вязкости с надрезом по Изоду по сравнению с не вспененной композицией, но только в том случае, если волокно предварительно обрабатывалось модификатором. При отсутствии модификации поверхности волокна было отмечено лишь незначительное улучшение ударной вязкости либо полное отсутствие ее изменения [120].

В параллельной работе Дей с сотрудниками продемонстрирована возможность вспенивания композиций с получением жестких ПВХ пен путем инъекционной экструзии аргоном или CO_2 [123]. Парком с сотрудниками из университета Торонто разработали процесс одношнековой вентилируемой экструзии и двухшнековой тандемной экструзии для непрерывного впрыска CO_2 в полиолефиновые древеснонаполненные композиции [124].

В 2000 году Паттерсон сообщил о свойствах экструзионных вспененных композиций, полученных в рецептуре жесткого ПВХ, содержащего 40% волокна, состоящего из твердых пород дерева размером 80 меш, высушенных до остаточной влажности 0,5-1,0, полученного без применения поверхностной обработки [125]. Образцы, содержащие бикарбонат натрия или азодикарбонамид (при неуказанных содержаниях), были экструдированы и вспенены до двух плотностей, 0,6 и 1,01 г/см³, при плотности исходной не вспененной композиции 1,31 г/см³. При своей более низкой плотности, композиционный материал по механическим свойствам был сопоставим с прессованной сосной, при ожидаемом росте долговечности и возможным преимуществом в стоимости при росте цен на древесину [125].

Нуклеирующие агенты. Как отмечалось выше, при низких содержаниях и высокой дисперсности наполнителей, они могут выступать в роли так называемых нуклеирующих агентов, обеспечивающих стабильное получение пен с однородной мелкоячеистой структурой. Добавки, известные под названием «нуклеирующие агенты» служат зародышами для образования газовых пузырьков, а также могут действовать как активаторы разложения порофоров. Они обычно действуют как теплоотводящие вещества при иницировании процесса образования пузырьков газа [13]. Большинство неплавких тонкодисперсных порошков фактически действуют как нуклеирующие агенты во время процесса вспенивания. В роли таких порошков могут выступать пигменты, наполнители, УФ-стабилизаторы и другие, при этом нуклеатором может являться даже собственно пересыщенный раствор газа [5]. Так как ХВА обычно являются тонкодисперсными порошками, они сами могут действовать как нуклеаторы. Когда для специального химического процесса вспенивания требуется нуклеатор, его смешивают с ХВА и используют их совместно («активные нуклеаторы»).

В цитируемой ранее работе Дей [126] было показано, что нуклеирующий агент оказывает на систему двойное воздействие. Первичный эффект, оказываемый нуклеатором – рост числа микроучастков, на которых формируются и растут пузырьки с образованием ячеистой структуры. При этом плотность пены существенно снижается за счет перехода газа в газовые ячейки. В серии экспериментов по использованию в качестве нуклеирующих агентов – талька и *Safoam-PT*, при содержании 1 масс.ч. было показано, что последний действует более эффективно, позволяя формировать материалы с меньшей плотностью [126].

В качестве нуклеаторов используются такие минеральные частицы, как тальк, диоксид кремния, диоксид титана и пр., вводимые в количествах, не превышающих 1%.

Помимо неорганических веществ, могут применяться добавки полимеров. В целом, роль нуклеаторов могут играть активаторы, наполнители, пигменты, сами порофторы и другие добавки [96], в частности, в роли активатора, как уже было отмечено, может выступать сам АДКА, используемый в композиции в виде тонкодисперсного порошка [75, 126–129].

1.3 ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, анализ литературы в исследуемой области показывает, что в композициях на основе ПВХ, используемых для получения жестких вспененных материалов, рекомендуется использовать полимер с K_{ϕ} равной 55-65. Требуется оптимизация процесса вспениваемых жестких ПВХ композиций, являющихся многокомпонентными системами, компоненты которых различным образом воздействуют на газообразования и вспенивание расплава при использовании основного химического вспенивающего ПВХ агента - азодикарбонамида. При этом вопросы влияния ингредиентов ПВХ композиций и их смесей на кинетику вспенивания мало изучены.

В связи с изложенным выше, целью данной работы явилось исследование влияния различных добавок, используемых при производстве жестких ПВХ материалов, на процесс вспенивания полимерных композиций и создание вспененного материала на основе жесткой ПВХ композиции, обладающего оптимальной структурой и свойствами.

Задачами данной работы явилось:

- исследования влияния содержания газообразователя на процесс вспенивания;
- изучение влияния термостабилизаторов и антиоксидантов на процесс вспенивания и термостабильность вспененного материала;
- исследование влияния лубрикантов, технологических добавок на основные характеристики вспениваемых ПВХ композиций и свойства полученных материалов;
- исследование влияния наполнителей и агентов нуклеации на процесс вспенивания;
- исследование влияния состава ПВХ композиции на кинетику процесса вспенивания.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 ХАРАКТЕРИСТИКИ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ

В работе применялись следующие промышленно выпускаемые материалы и реагенты.

Поливинилхлорид (ПВХ)

Для изготовления композиций был использован поливинилхлорид марки СИ-64 (ТУ2212-012-46696320-2008), производства компании ПАО «Саянскхимпласт», Россия. Некоторые физико-химические и технические характеристики продукта приведены в табл. 1. Таблица 1. Техническая характеристика ПВХ марки СИ-64

Показатель	Значение	Метод испытания
Внешний вид	Однородный порошок белого цвета	ГОСТ 14332-78
Количество загрязнений и посторонних веществ, шт., не более	6	ISO 1265:2007
Значение "К"	64±1	ГОСТ 14040-82
Насыпная плотность, г/см ³	0,53-0,59	ISO 60:1977
Остаток после просева на сите с сеткой: №0315, %, не более №0063, %, не менее	0,1 95	ISO 4610:2001
Масса поглощения пластификатора, г на 100 г поливинилхлорида, не менее	20	ISO 4608:1998
Массовая доля влаги и летучих веществ, %, не более	0,3	ISO 1269:2006
Сыпучесть, с, не более	15	ГОСТ 25139-93
Массовая доля винилхлорида, млн ⁻¹ , не более	1	ГОСТ 25737-91
Термостабильность пленки при 160°C, мин, не менее	45	п. 5.2 ТУ

Полиэтилен высокой плотности (ПЭВП)

ПЭВП – линейный полимер, адгезия (прилипание) — чрезвычайно низкая. Имеет высоко упорядоченное строение, химически инертен. Для проведения сравнительных испытаний в работе также были получены композиции на основе полиэтилена, с этой целью был использован промышленно выпускаемый полимер марки ПЭ *LUPOLEN 5261 ZQ 456* фирмы *Lyondell Bassel*. Некоторые физико-химические и технические свойства полиэтилена отображены в табл. 2.

Таблица 2. Некоторые физико-химические и технические свойства ПЭ марки *LUPOLEN 5261 ZQ 456*

Характеристика	Ед. измерения	ПЭВП
Средняя молекулярная масса	у.е.м*10 ⁻³	30-400
Плотность	кг/м ³	953-960
Прочность растяжения	МПа	18-45
Модуль упругости	МПа	350-700
Параметр растворимости	кал/см ³	7,9
Температура плавления	°С	125-132

Трехосновный сульфат свинца (ТОСС) - $2PbO \cdot PbSO_4 \cdot 4H_2O$

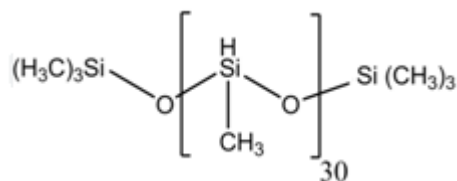
В качестве стабилизатора применялся ТОСС, марка Б (ТУ 2492-004-10269039-05). CAS: 12397-06-7. Вещество представляет собой порошок белого цвета, имеющий плотность 7,10 г/см³. ТОСС не растворим в воде, хорошо растворяется в азотной кислоте и растворах ацетата аммония.

Таблица 3. Свойства ТОСС по ТУ 2492-004-10269039-05.

Показатель	Норма для ТОСС
Внешний вид	Порошок
Цвет	Белый, без оттенков
Содержание свинца, %	83,0 ± 1,0
Остаток после прокаливании, %	96,0-98,0
Массовая доля остатка при просеве через сито с сеткой 500, %, не более	0,5
Массовая доля влаги, %, не более	0,8
Насыпная плотность, (г/см ³)	1000 ± 10%

Кремнийорганический олигомерный гидрид (КОГ)

В качестве модифицирующей добавки в полимерных композициях использовался продукт Пента-804 (ТУ-2229-013-40245042-00), производитель ООО «Пента-силикон», который представляет собой жидкий, не токсичный содержащий протяженные алкильные боковые заместители полиорганосилоксан линейного строения. В общем виде химическая формула олигометилгидридсилоксана может быть представлена в виде:



Азодикарбонамид (АДКА)

Азодикарбонамид был использован в работе в качестве химического вспенивающего агента *Azobul* («*Arkema*», Франция). Его химическая формула: $H_2NC(O)N=NC(O)NH_2$. Реагент представляет собой желто-оранжевое кристаллическое вещество без запаха. Он не растворим в большинстве органических растворителей, однако растворяется в *N,N*-диметилформамиде и диметилсульфоксиде. Растворимость в воде при 20°C незначительна, менее 50 мг/л. В горячей воде растворимость несколько выше. Обладает очень низким давлением паров - $2.53 \cdot 10^{-11}$ кПа при 20 °C. При нагревании он распадается с выделением молекулярного азота и небольшого количества аммиака. Оптимальная температура разложения - 210°C и выше, реакция является экзотермической и автокаталитической. В промышленности выпускаются марки азодикарбонамида, способные разлагаться и при более низких температурах. Модификация свойств достигается изменением степени дисперсности порошкообразного вещества, а также добавками катализаторов. Из одного грамма азодикарбонамида образуется суммарно около 230 мл газа. Основные физико-химические характеристики продукта представлены в табл. 4.

Таблица 4. Основные физико-химические характеристики АДКА

Газовое число , мл/г, более	220
Температура разложения, °C, не менее	200
Содержание основного вещества, не менее	99,0 %
Зольность, менее	0,1 %
Потери при нагревании, не более	0,15 %
Массовая доля остатка при просеве через сито 38 мкм, %, не более	0,1 %

Стабилизаторы Ирганокс 1035 и Ирганокс 1010.

Производителем данных компонентов является компания *BASF Schweiz AG Plastic Additives*). Продукт Ирганокс 1035 (*Irganox-10135*) (Тиодизэтилен бис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроскифенил) пропионат] относится к серосодержащим первичным фенолам. Продукт Ирганокс 1010 (*Irganox-1010*) (пентаэритрол тетракис (3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидроскифенил) пропионат):

- относится к фенольным антиоксидантам. Некоторые физико-химические показатели приведены в таблице 5.

Таблица 5. Физико-химические свойства стабилизаторов Ирганокс 1035 и Ирганокс 1010

Свойство	Ирганокс 1035	Ирганокс 1010
Молекулярная масса, г/моль	643	1178
Температура плавления, °С	63 – 78	110 – 125
Температура воспламенения, °С	140	297
Давление паров при 20 °С, Па	$1,3 \cdot 10^{-9}$	$7,0 \cdot 10^{-10}$
Плотность вес при 20 °С, г/см ³	1,00	1.15
Насыпная плотность, г/см ³	0,53 – 0,63	0,53 – 0,63

Оксид цинка (*ZnO*)

В качестве активатора вспенивания в работе был использован оксид цинка производства ЗАО "ХИМСНАБ" (Белила цинковые марка А высший сорт ТУ 301-10-013) Некоторые физико-химические характеристики оксида цинка по данным производителя представлены в таблице 6.

Таблица 6. Некоторые физико-химические характеристики оксида цинка (ТУ 301-10-013)

Массовая доля соединений цинка в пересчете на <i>ZnO</i> , %, не менее	96
Массовая доля соединений свинца в пересчете на <i>PbO</i> , %, не более	0,2
Массовая доля соединений металлического цинка, %, не более	отс.
Массовая доля веществ, нерастворимых в <i>HCl</i> , %, не более	0,05
Массовая доля водорастворимых веществ, %, не более	0,4
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,3
Массовая доля соединений мышьяка, %, не более	отс.
Остаток на сите с сеткой 0063, %, не более	0,5
Укрывистость, г/м ² , не более	125
Белизна, условные единицы, не менее	92

Оксид кальция(*CaO*)

В качестве активатора вспенивания в работе был использован оксид кальция марки AKSAB CA-3(*Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция). Некоторые физико-химические характеристики оксида кальция по данным производителя представлены в табл. 7.

Таблица 7. Характеристика оксида кальция

Химическая формула	<i>CaO</i>
Систематическое наименование	Оксид кальция
Состояние (стандартные условия)	твёрдое
Молярная масса	56.077 г/моль
Плотность	3.37 г/см ³
Температура плавления	2570 °С

Стеарат цинка ($ZnSt_2$)

В работе использовался стеарат цинка марки *AKSAB ZN-53* производства фирмы *Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция*. CAS: 557-05-1. Характеристика приведена в таблице 8.

Таблица 8. Характеристика стеарата цинка *AKSAB ZN-53*

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок
Массовая доля цинка	10.5 %
Остаток после прокаливания	13.0-14.5 %
Содержание свободных жирных кислот	0.5 % max.
Массовая доля влаги	1.0 % max.
Насыпная плотность	500 ± 10 %
Растворимость	растворим в горячем толуоле и ксилоле
Массовая доля остатка при просеве через сито 325мкм	1.0 % max

Стеарат кальция ($CaSt_2$)

В работе использовался стеарат кальция марки *AKSABCA-3* производства компании *Akdeniz Kimyasal Urunler, Турция*. CAS: 008013-07-8. Некоторые физико-химические характеристики стеарата кальция представлены в таблице 9.

Таблица 9. Характеристика стеарата кальция марки *AKSABCA-3*

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок
Массовая доля кальция, % вес.	~7,0
Остаток после прокаливания, % вес.	9,0 – 11,0
Содержание свободных жирных кислот, % вес., не более	1,0
Массовая доля влаги, % вес., не более	3,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,4 ± 10 %
Температура плавления, °С	140 – 150
Массовая доля остатка при просеве через сито 325 мкм, не более	1,0

Диоктилфталат (ДОФ)

В качестве пластификатора для изготовления полимерных композиций в работе применялся диоктилфтолат производства компании *LG Chemical, Южная Корея*. CAS 117-81-7. В табл. 10 приведены некоторые физико-химические характеристики используемого ДОФ.

Таблица 10. Некоторые физико-химические характеристики ДОФ, по данным производителя

Показатель	Значение
Внешний вид	Прозрачная жидкость
Кислотность, мг <i>КОН</i> /100мл	0,02
Кислотное число после погрева при 125 °С в течении 3 часов, мг <i>КОН</i> /г	0,07
Эфирное число, мг <i>КОН</i> / 1 гр	287± 3
Коэффициент преломления при 25 °С	1,485 ± 0.003
Молекулярный вес, г/моль	390,56
Температура плавления, °С	-55
Температура кипения при 760 мм. рт. ст., °С	386
Вязкость при 20 °С, сПз	80

Полиэтиленовый воск (ПВ)

В качестве технологической добавки в работе использовался полиэтиленовый воск марки ПВ-300 производства завода «Полимир», Беларусь. Технические характеристики продукта представлены в таблице 11.

Таблица 11. Технические характеристик полиэтиленового воска марки ПВ-300

Показатель	Значение
Вязкость расплава при 140°С, сПз	300-450
Температура каплепадения, °С, не менее	104
Твердость по пенетрации, 10 ⁻¹ мм, не более	3
Внешний вид	Частицы (гранулы) сферической формы

Окисленный полиэтиленовый воск (ОПВ)

Использовался воск марки *AKLUBK 90* производства *Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция, технические характеристики которого представлены в табл. 12.

Таблица 12. Технические характеристики окисленного полиэтиленового воска

Показатель	Значение
Внешний вид	Мелкие хлопья белого или светло-желтого цвета
Температура плавления, °С	57,0-59,0
Кислотное число мг <i>КОН</i> /г, не более	5

Стеариновая кислота (СК)

Использовалась стеариновая кислота марка Т-32 (ГОСТ6484-96), производитель ОАО «Русхимсеть», Россия. Физико-химические характеристики используемой стеариновой кислоты представлены в таблице 13.

Таблица 13. Некоторые физико-химические характеристики стеариновой кислоты

Показатель	Значение
Внешний вид	Хлопья белого или желтоватого цвета
Механические примеси	отсутствуют
Температура стеклования °С, не менее	53
Йодное число, гр I ₂ / 100 гр, не более	32,0
Содержание неомылённых компонентов, масс%	0,7
Кислотное число, мг КОН/г	192-210
Массовая доля золы %, не более	0,02

Оксид титана (TiO_2)

Использовался оксид титана марка *SUMTITANR-206*(ТУ У24.1-05766356-054:2005) производства ПАО «Сумыхимпром», Украина. Технические характеристики оксида титана представлены в таблице 14.

Таблица 14. Технические характеристики диоксида титана

Показатель	Значение
Массовая доля титана диоксида (TiO_2), %, не менее	92
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,2
Массовая доля летучих веществ после сушки при 105 °С, %, не более	0,5
<i>pH</i> (1%-ой водной суспензии)	6,5-8,0
Остаток на сите с сеткой 0045, % не более	0,01
Массовая доля рутильной формы, %, не менее	97
Маслоемкость, г/100 г пигмента, не более	25

Акриловый модификатор переработки (МП)

В работе был использован акриловый модификатор марки *PRO 40* производства *Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция. Некоторые технические характеристики продукта представлены в табл. 15

Таблица 15. Некоторые технические характеристики акрилового модификатора *PRO 40*

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок
Цвет	Белый
Массовая доля влаги (105°С), % масс.	1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,6

Акриловый модификатор ударной вязкости (МУ)

В качестве модификатора ударной вязкости в работе применялся акриловый олигомер марки *DMA 600* производства *Akdeniz Kimyasal Urunler*, Турция. Технические

характеристики продукта представлены в табл. 16.

Таблица 16. Некоторые технические характеристики модификатора ударной вязкости DMA 600

Показатель	Значение
Внешний вид	Порошок
Цвет	Белый
Массовая доля влаги (105°C), % масс.	1,0
Насыпная плотность, г/см ³	0,4-0,6

Дополнительно, в качестве лубрикантов в работе применялись следующие вещества:

Моностеарат глицерина (МСГ) марки *Finastat 9500*, производство компании «*Fine Organics*» (Индия). Некоторые физико-химические характеристики продукта представлены в таблице 17.

Таблица 17. Физико-химические свойства лубриканта *Finastat 9500*.

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый порошок
Цвет, не более	3
Кислотное число (мг КОН/г), не более	2
Число омыления (мг КОН/г)	165-176
Йодное число, гр I ₂ / 100 гр, не более	2,0
Влажность, % не более	1,0
Температура плавления, °С	56
Содержание моноэфира, % не менее	50
Содержание свободного глицерина, % не более	3,0
Содержание золы, % не более	0,15
Содержание железа ppm, не более	10
Содержание тяжелых металлов, не более	10

Амидный воск (ВПА) марки *Baerolub L-AK*, представляющий собой смесь амидов фракции жирных кислоты C₁₄₋₁₈ (-CO-NH-CO-) и **сложноэфирный воск (ВПЭ)** марки *Baerolub L-CD*, являющийся сложным моноэфиром глицерина и жирных кислот фракции C₁₆₋₁₈. Оба продукта были закуплены в компании «*Baerlocher*», Германия. Некоторые физико-химические свойства представленных лубрикантов (по данным производителя) приведены в табл. 18.

Таблица 18. Некоторые физико-химические свойства лубрикантов *BaerolubL-AK* и *BaerolubL-CD*.

Тип	<i>Baerolub</i>	Физическая форма	Температура плавления, °С	Тип лубрикации
Твёрдые амид жирных кислот	<i>L-AK</i>	порошок	138-144	внешняя
Твёрдые сложные эфиры жирных кислот	<i>L-CD</i>	порошок	84-88	внутренняя

Наполнитель

В качестве наполнителя в работе применялся гидрофобизированный мел марки М90Т, ТУ 5743-001-22242270.2002 (ЗАО "Руслайм", Россия). Мел марки М-90Т изготавливается с применением гидрофобизирующих добавок. В качестве гидрофобизирующей добавки применяется стеариновая кислота. Некоторые технические характеристики продукта представлены в табл. 19.

Таблица 19. Некоторые технические характеристики мела марки М90Т (по ТУ 5743-001-22242270-2002)

Показатель	Значение
Массовая доля углекислого кальция и углекислого магния в пересчете на углекислый кальций, %, не менее	98,5
Массовая доля веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	1,0
Массовая доля полуторных окислов железа и алюминия, %, не более	0,2
в том числе массовая доля железа в пересчете на Fe ₂ O ₃ , %, не более	0,1
Остаток на сите с сеткой №0045, %, не более:	0,1
Гранулометрический состав:	
99%, менее, мкм 9%	4,5
90%, менее, мкм 40%	2,5
50%, менее, мкм 50%	1,0
Белизна (ТАРРI R =457 нм), %, не менее	85,0
Массовая доля влаги, %, не менее	0,3

2.2 МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.2.1 Пластикация и смешение компонентов (пластограф Брабендера)

Пластограф Брабендера является эффективным средством оценки перерабатываемости ПВХ-композиций. Выполняя функцию смесителя, пластограф позволяет проводить смешение высоковязкого полимера и больших количества наполнителей, равномерно распределяя дисперсную фазу в матрице полимера. Оборудование позволяет вводить относительно небольшие количества жидких добавок к достаточно большому количеству смеси, обеспечивая их равномерное распределение по

объему смеси. Непосредственно в процессе работы на приборе имеется возможность измерения крутящего момента на валу смесительных валцов, Таким образом, в данной работе пластиографа Брабендера выполняет две функции – позволяет получать качественные композиции и характеризует реологию расплава ПВХ-композиций. Схема прибора показана на рис. 4.

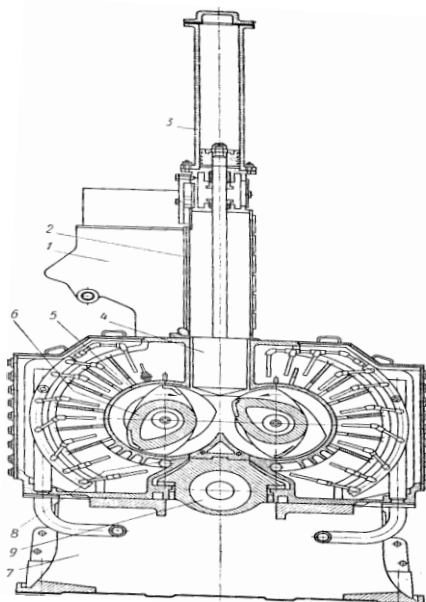


Рис.4. Общий вид роторного смесителя Брабендера

1 - загрузочная воронка; 2 - откидная дверца; 3 - пневмоцилиндр; 4 - запирающее устройство; 5 - закрытая камера; 6 - роторы; 7 - фундаментная плита; 8 - скользящая дверца; 9 - пневмоцилиндр нижнего затвора.

Порядок работы на пластиографе Брабендера

Перед началом работы проверяют чистоту камеры пластиографа, работоспособность частей и механизмов прибора. Смотрят сохранность и герметичность шлангов и других частей прибора где имеется контакт с теплоносителем, проверяют состояние теплоносителя (он должен быть жидким). Необходимо следить за тем, что бы прибор был установлен горизонтально. Далее с помощью специального термометра задают необходимую температуру теплоносителя и включают электронагреватель. После прогрева теплоносителя, до заданной температуры, необходимо прогреть рабочую камеру прибора дополнительно в течение не менее 15 мин. Далее можно начинать смещение композиций. Для этого необходимо убрать специальную воронку и включить вращение роторов, с заранее установленной частотой. Далее засыпать в камеру немного предварительно смешанных порошков полимера и наполнителя (не более 10 см³) и при необходимости добавить расчетное количество жидкого компонента, после чего необходимо закрыть воронкой рабочую камеру и зафиксировать воронку. Далее через воронку засыпается оставшаяся часть порошка, и смесь прижимается специальным штоком с грузом.

После проведения смешения, получившуюся смесь необходимо выгрузить из камеры, применяя теплозащитные перчатки. Далее камеру пластографа необходимо почистить тряпкой или медными предметами до блеска и отсутствия порошка и полимера (нельзя использовать абразивные материалы). После очистки соединяют две полкамеры Брабендера и можно начинать новый эксперимент, при этом нужно следить за показанием термометра, измеряющего температуру теплоносителя.

После окончания работы необходимо выключить все электроприборы, проверить чистоту камеры пластографа и всего прибора.

2.2.2 Реологические характеристики (ИИРТ-2)

Для исследования кинетики вспенивания ПВХ и ПЭ композиций использовали прибор ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73). Исследуемый материал подвергали температурному воздействию при действии на него груза определенной массы. Вес груза и температура были подобраны по результатам предварительного эксперимента. Масса груза в последующих экспериментах составляла 2,16 кг, значения температуры варьировались и составляли в диапазоне 190-220 °С с шагом в 10 °С.

Для оценки технологических характеристик полимерной смеси с использованием прибора ИИРТ-2, перед каждым испытанием производилась стандартная процедура подготовки оборудования и пробы. С этой целью прибор устанавливался по уровню, нагревался без образца до необходимой температуры испытаний и выдерживался при заданной температуре в течение не менее 15 мин. В экспериментах процесс вспенивание производили в интервале температур 190-230 °С.

В рабочий канал прибора устанавливался капилляр, поверх которого помещалась тефлоновая вставка для предотвращения вытекания материала. В рабочий капилляр после выемки поршня загружается образец исследуемого материала массой 1 г, и вручную производится его уплотнение. При этом время загрузки материала необходимо свести к минимуму во избежание неправильной оценки времени начала вспенивания. После загрузки образца поршень возвращается в камеру и на втулку помещается добавочный груз. В данной работе все эксперименты проводились с использованием дополнительного груза с фиксированной массой 1,2 кг.

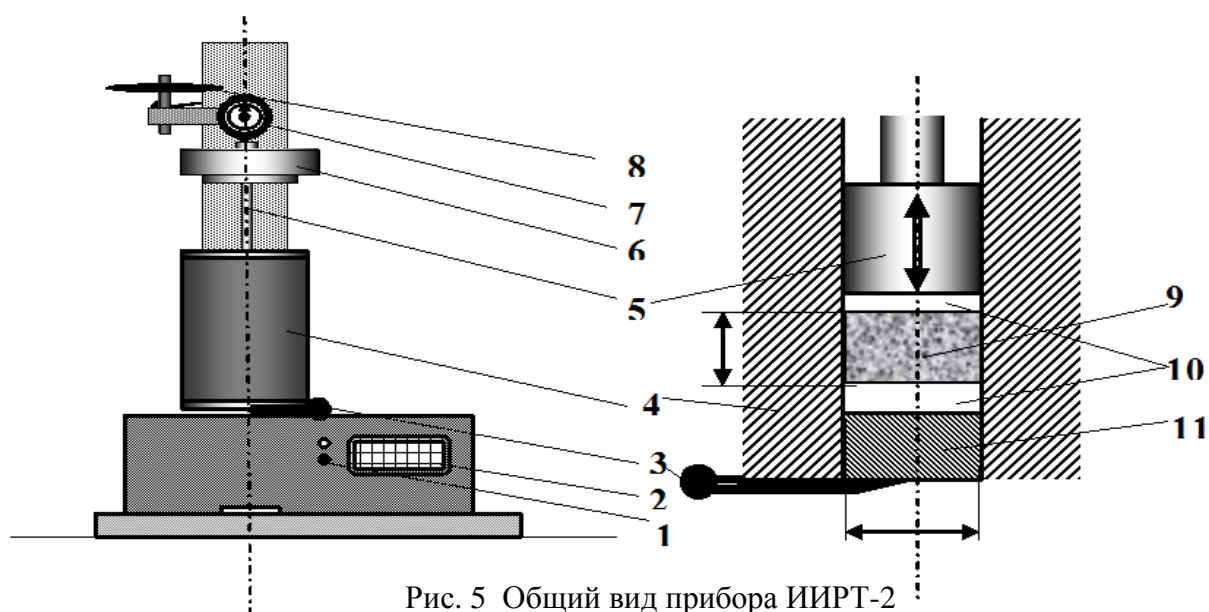


Рис. 5 Общий вид прибора ИИРТ-2

Обозначения: 1 – кнопки включения и выключения прибора, 2 – система установки заданной температуры рабочей камеры, 3 – фиксатор заглушки, 4 – обогреваемый рабочий канал, 5 – шток, 6 – грузы, 7 – измерительное устройство, 8 – винтовой регулятор уровня измерительного устройства, 9 – образец исследуемого материала, 10 – уплотнительные шайбы из фторопласта, 11 – стальная заглушка.

Измерение скорости вспенивания производится по показаниям микрометра, который следит за подъемом штока. Измерение проводится вплоть до прекращения поднятия штока.

После окончания измерений капилляр освобождают и удаляют из прибора остатки полимера. После каждого испытания канал прибора тщательно прочищается в горячем состоянии ветошью до зеркального блеска, а сам поршень извлекается и вычищается в горячем состоянии тканью, смоченной в растворителе. Рабочий капилляр прочищают плотно прилегающим к стенкам медным стержнем. Помимо этого, допускается пиролитическая очистка в среде инертного газа при 823 К (550°C). При удалении, остатков полимера или очистке какой-либо детали прибора абразивные или другие подобные им материалы не используются. После осуществления замеров по полученным данным строят кинетические кривые и зависимости кратности вспенивания от температуры. При проведении испытаний по вспениванию полимерных композиций (ПВХ и ПЭВП) с АДКА для расчетов параметров вспенивания фиксируется увеличение высоты цилиндрической таблетки с исходной высотой H_0 . Высота таблетки определяется по положению вверх штока при его подъеме (ΔH). При этом подразумевается, что геометрия сечения таблетки в проводимом эксперименте не изменяется.

Процедура исследования процесса вспенивания включает следующие операции: в рабочий цилиндр прибора ИИРТ-2, предварительно разогретый до заданной температуры, помещается таблетка исследуемого полимера, устанавливаются анти адгезионные прокладки

и затем шток с грузом и часовой индикатор. Головка индикатора устанавливается в крайнем верхнем положении, на индикаторе выставляется положение “2” и одновременно запускается секундомер. Первое показание снимается спустя 30 секунд, а затем через каждую минуту, до тех пор пока стрелка индикатора не остановится и не начнет двигаться в обратном направлении, против часовой стрелки, что информирует о завершении процесса вспенивания. После окончания вспенивания следует выключить секундомер, открыть заглушку и вытолкнуть таблетку из камеры прибора.

В процессе приготовления вспененного расплава полимера можно выделить три основные стадии: 1) разложение химического газ образователя, 2) начинающиеся одновременно с этим растворение и диффузия газов разложения под давлением в расплаве полимера, 3) выделение газовой фазы (вспенивание).

Обработка результатов измерения

Эффективность вспенивания характеризуют величиной кратности вспенивания ($K_{вас}$): $K_{вас} = V_{всв} / V_0$, где V_0 - объём материала до вспенивания, $V_{всв}$ - объём материала при вспенивании.

Так как в приборе ИИРТ-2 поперечное сечение таблетки не изменяется (она растёт в жёстком стальном канале диаметром (D_k)) $K_{всн} = V_{всн} / V_0 = (\Delta H + H_0) / H_0 = \Delta H / H_0 + 1$, где H_0 - это высота таблетки монолитного полимера, а ΔH - это приращение высоты образца за счет инкорпорации газа, выделяющегося при разложении АДКА. При этом объём газа зависит от температуры и давления: с увеличением температуры объём газа растёт, а с увеличением давления падает. По этой причине нельзя сравнивать ΔH , измеренное при разных температурах и давлениях и необходимо приводить каждое значение ΔH к общим условиям, т.е. к нормальным условиям и соответствующим значениям ΔH_0 . При нормальных условиях температура, $T_0 = 297$ °К (20 °С) и давление $P_0 = 1$ кг/м². В нашем случае, в условиях эксперимента температура имела дискретные значения $T = 190, 200, 210, 220$ °С или соответственно 463, 473, 483 и 493 °К, а добавочное давление в канале ИИРТ-2 при весе груза 1,2 кг и сечении таблетки $S = \pi D_k^2 / 4 = 0,785$ см².

Для получения результатов, инвариантных по отношению к различным температурам (T) и давлениям (P), для расчета кратности вспенивания материала ($K_{вас}$) измеренные объёмы газов, выделившихся в процессе вспенивания приводили к нормальным условиям (0.1 МПа и 297 К) ([103], уравн. 1). При этом в ходе эксперимента возможные потери газа и расплава полностью исключали путем использования фторопластовых прокладок толщиной 3 мм.

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

где V_0 – начальный объем таблетки при нормальных условиях (м^3), v_0 – приращение объема 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 при 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).

Поскольку газовое число АДКА составляет примерно $\Gamma \approx 220 \text{ см}^3/\text{г}$, то есть из 1 г порофора выделяется при разложении суммарно 220 см^3 газов – объем, приведенный к нормальным условиям можно рассчитать предельное значение $K_{\text{всп}} \approx (C \cdot \Gamma + 100/\rho)/(100/\rho)$, где C – содержание АДКА в композиции (0,5, 1, 1,5, 2 и 2,5 м.ч. на 100 м.ч. полимера), Γ – газовое число АДКА ($220 \text{ см}^3/\text{г}$), ρ – плотность полимера (для ПЭВП – $0,925 \text{ г/см}^3$, для ПВХ – $1,40 \text{ г/см}^3$).

Важной характеристикой процесса вспенивания является время, в течение которого процесс вспенивания полностью завершается ($\tau_{\text{всп}}$), которое соответствует моменту перехода от стадии нарастания $K_{\text{всп}}$ к фиксации значения коэффициента на уровне $K_{\text{макс}}$. Кинетика выделения газов при разложении порофора АДКА (с выделением азота (62%), оксида углерода (35%) и других газов) известна. На рис. 6а представлены кинетические зависимости

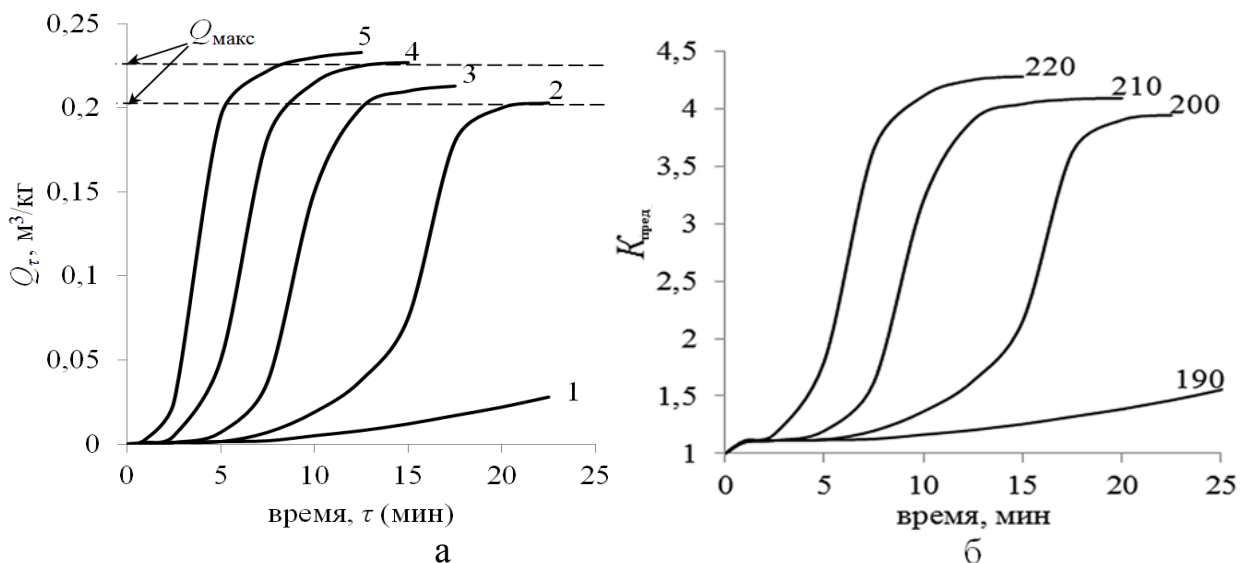


Рис. 1 Кинетические зависимости выделения газов при разложении АДКА (а) (данные производителя порофора) и расчетные (уравн. 3) значения $K_{\text{всп}}$ жесткой ПВХ композиции с 1 масс.ч. АДКА. Числа у кривых – T испытания, $^{\circ}\text{C}$

изменения объемов газов, приведенных к нормальным условиям (Q_{τ}), выделяющихся при постоянных температурах от 190 до 230 $^{\circ}\text{C}$ (по данным производителя [131]).

Вспенивающий потенциал порофора может быть охарактеризован предельными величинами кратностей вспенивания $K_{\text{пред}}$ композиций при условии отсутствия вязкого

сопротивления расплава полимера и потерь газа. Эти предельные значения в каждый момент вспенивания с учетом теплового расширения полимера в жестком цилиндрическом канале были рассчитаны по данным, приведенным на рис.6 с использованием уравнения (2):

$$K_{пред} = \rho / \rho_T + Q_\tau \varphi \rho \quad (2)$$

где Q_τ – выделяющийся объем газов при разложении 1 кг порофора в м³, приведенный к нормальным условиям (предельное Q_τ – газовое число АДКА составляет в данном диапазоне температур 0.200-0.220 м³/кг), φ – массовая доля АДКА в композиции, ρ – плотность полимера при нормальных условиях (без учета теплового расширения полимера ~ 1400 кг/м³), ρ_T – плотность полимера (кг/м³) при температуре вспенивания (T). Для учета влияния теплового расширения полимера были проведены дилатометрические исследования для композиций, не содержащих порофор. Было установлено, что в исследованном температурном диапазоне $\rho/\rho_T=1.09-1.10$. Исходя из уравнения (3) в диапазоне температур 200-220 °С максимальные кратности вспенивания (при полном разложении 1 м. ч. АДКА на 100 м.ч. ПВХ) жестких ПВХ композиций не содержащих активаторов - $K_{макс}$ не могут превышать 3.9-4.2, что соответствует вспенивающему потенциалу АДКА (рис. 6б).

В работе также была проанализирована кинетика роста пузырьков. Поскольку увеличение размеров пузырьков происходит вследствие деформирования их оболочек, скорость роста пузырьков зависит от вязкости расплава (η) и может быть описана следующим уравнением [4, 132]:

$$R_\tau = R_\infty (1 - \exp(-P\tau/\eta)) \quad (3)$$

где $R\tau$ и R_∞ – значения радиуса растущего пузырька (м) в момент времени τ и конечное равновесное значение радиуса пузырька, η - вязкость расплава (Па·с), P – давление газов в пузырьке (Па), которое возрастает до максимального, а затем снижается до атмосферного по мере роста пузырьков.

2.2.3 Исследование термостабильности расплавов

Термостабильность расплава в представленной работе определялась реологическим методом. Эта величина характеризуется временем, в течение которого вязкость расплава изменяется на 15% при прогреве анализируемого материала при постоянной температуре [132]. Как известно, термоокислительная деструкция сопровождается изменением молекулярной массы, что приводит к изменению вязкости. Изменение вязкости расплава при определении времени термостабильности может быть оценено относительным методом по изменению времени истечения (массового расхода) расплава, пропускаемого через стандартный капилляр.

Для ряда полимеров (в частности, для ПВХ) изменение окраски или появление в экструдате пузырьков летучих продуктов, вызванное термоокислительной деструкцией, наступает раньше, чем происходит изменение вязкости на 15%. В этом случае, для определения термостабильности определяется время прогрева до появления изменения окраски или до начала выделения летучих продуктов, а за время термостабильности расплава принимается минимальное из указанных времен.

Для исследования реологических свойств ПВХ-композиций при небольших сдвиговых напряжениях использовали прибор ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73). Исследуемый материал продавливали через капилляр стандартной длины, имеющий стандартный диаметр отверстия. Продавливание материала осуществляется при действии на него груза в условиях термостатирования при определенной температуре. Груз и температура были подобраны нами по результатам предварительного эксперимента. Масса груза составляла 21,6 кг, температура 190-220 °С.

Для определения термостабильности измеряли объемную скорость истечения расплава ПВХ-композиций (см³/10 мин). Измерения проводили с помощью специально закрепленного микрометра, фиксирующего величину опускания штока. Времена термостабильности оценивали при помощи построения кинетической зависимости $G = f(t)$, где G^* – показатель текучести расплава, г; t – время пригрева расплава, с. Показатель текучести расплава при времени истечения 1 мин определяется по ф-ле (4):

$$G^* = \frac{m}{t^*}, [\text{г/мин}] \quad (4)$$

где m — масса прутка, г; t^* — время измерение, 1 мин.

2.2.4 Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК)

Исследования проводились на приборе ДСК-500, (ООО «САМАРА»), работающем в диапазоне рабочих температур от -150°С до +500°С на хромель-алюмельной термопаре, в диапазоне скоростей нагрева от 0,1 до 64 °С/мин. Навеска исследуемых образцов, анализируемых в порошкообразном виде, составляет 1 - 30 мг. Пороги обнаружения по температуре - 0,0004 °С, по мощности - 15 мкВт, Абсолютная погрешность измерения температуры - ±0,5°С, относительная погрешность измерения количества тепла – 2-5%.

2.2.5 Микроскопические исследования

Методом оптической микроскопии с использованием портативного цифрового USB микроскопа *DIGIMICROMINI* были получены микрофотографии вспененных образцов. Изображения обрабатывались с использованием программного обеспечения *Digi.Miniver. 3.1*.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ВСПЕНИВАНИЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Как известно, структура и свойства конечных материалов - пенопластов - зависит от физических свойств расплава перерабатываемых композиций. Такие свойства расплава, как вязкость, коэффициент диффузии, модуль эластичности и другие можно регулировать, изменяя технологические параметры. Но практически это трудно выполнимо, так как технологические параметры обычно заранее задают исходя из технологических параметров оборудования, свойств исходного сырья, а также из экономических соображений.

Более перспективным считается изменение свойств расплава композиции путем изменения ее состава. К настоящему времени известны десятки, если не сотни добавок, изменяющих практически любое интересующее исследователя и производителя свойство.

Наиболее распространенным способом получения пористых полимерных материалов является процесс вспенивания с использованием специальных химических добавок – порофоров. Однако для эффективного использования химических вспенивающих агентов на сегодняшний день явно недостаточно имеющихся литературных данных, касающихся вспенивания жестких поливинилхлоридных композиций, что является необходимым для организации оптимального технологического процесса.

Поскольку основным агентом, обеспечивающим процесс вспенивания, в первую очередь сам вспенивающий агент, на начальном этапе исследований важно было выяснить влияние концентрации АДКА на процесс вспенивания и характеристики полученных материалов. С этой целью был проведен ряд соответствующих экспериментов, в которых количество используемого порофора (АДКА) варьировалось от 0,5 до 2,5 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Помимо поливинилхлорида в этих, а также в последующих экспериментах, проведенных в рамках выполнения настоящей работы, помимо ПВХ композиций в работе исследовались композиции на основе «инертной» полимерной матрицы, в качестве которой использовался порошкообразный полиэтилен ПЭВП. Это позволило выявить основные факторы, влияющие на технологические особенности вспенивания ПВХ-композиций (либо ПЭВП).

В данной серии экспериментов в качестве добавок экструзионные ПВХ-композиции содержали, помимо порофора, 4,0 и более масс.ч. термостабилизатора, в качестве которого применялся трехосновный сульфат свинца (ТОСС). Смесь пластифицировали и гомогенизировали в пластографе «Брабендер» при 170°C в течение 3 мин.

Термостабильность расплавов ПВХ-композиций оценивали по изменению показателя текучести расплава с грузом 21,6 кг (ПТР) при температурах (T) от 190 до 220°C. За время

термостабильности расплава ($\tau_{тс}$) принимали время до снижения ПТР на 15% от исходного значения.

Для жестких ПВХ композиций характерны высокие показатели вязкости и невысокая термостабильность расплавов. Невысокие времена сохранения стабильности расплава (низкая термостабильность) ограничивают технологические параметры процесса вспенивания низкими температурами и малыми временами [133]. В свою очередь, низкие температуры и высокие вязкости расплавов могут замедлять процесс вспенивания (роста пузырьков, формирующихся при разложении порофора) [118].

На рис. 7а представлены кинетические кривые вспенивания композиций, содержащих 1,0 масс. ч. АДКА, полученные при различных температурах. На этой стадии исследований было выявлено отличие характера кинетических зависимостей изменения кратностей вспенивания $K_{всп}$ (формуле 1) ПВХ композиций от известных классических зависимостей, полученных в том числе для вспенивающихся композиций на основе ПЭВП. Оказалось (рис. 2б), что реальные $K_{всп}$ ПВХ композиций при все температурах значительно меньше предельных значений рассчитанных по уравн. (2). Это указывает на большие потенциальные возможности более эффективного использования порофора при условии выявления и устранения причин этого.

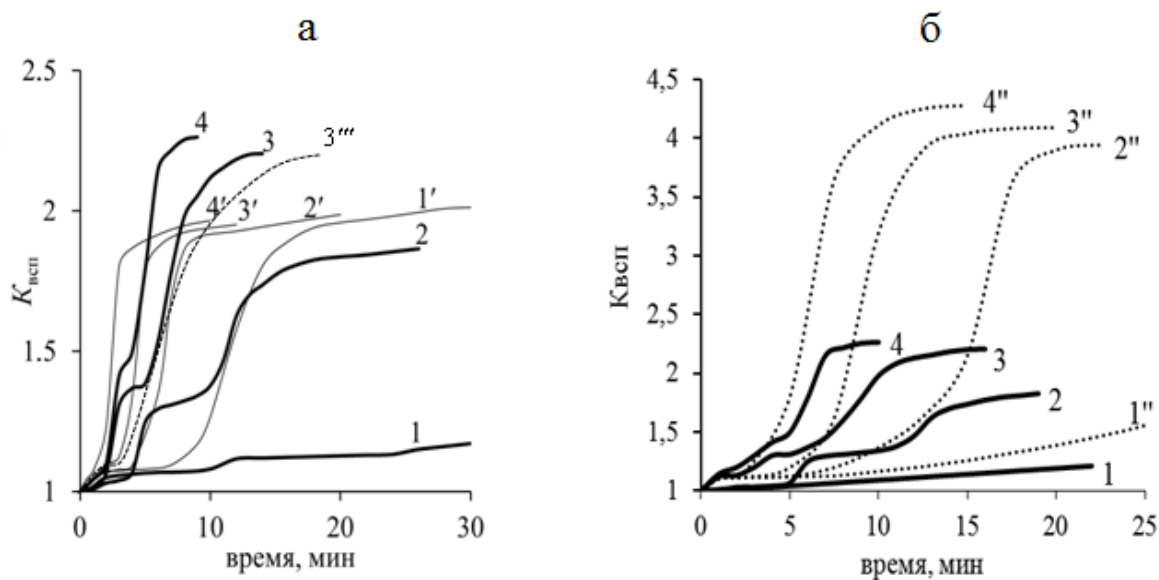


Рис.7 Влияние температуры на кинетику вспенивания полимерных композиций с 1,0 м.ч. АДКА. Обозначения: 1; 2; 3; 4 – ПВХ; 1', 2', 3', 4' – ПЭВП, 3'''–ПВХ/ПЭ; 1'', 2'', 3'', 4'' – расчет по уравн. (2); 1, 1', 1'' – 190 °С; 2, 2', 2'' – 200 °С; 3, 3', 3'', 3'''– 210 °С; 4, 4', 4'' – 220 °С

Кривые вспенивания «инертного» ПЭВП (тонкие линии на рис. 7а) имеют обычный вид: на начальном этапе наблюдается определенный индукционный период,

продолжительность которого уменьшается при повышении температуры вспенивания, затем происходит увеличение объема системы вследствие происходящего вспенивания, после чего скорость увеличения объема снижается и, наконец, завершение процесса вспенивания.

Было показано, что при фиксированном содержании порофора максимальные кратности вспенивания мало зависят от температуры. Вспенивание жестких ПВХ композиций протекает в две стадии. Это позволяет выделить два индукционных периода и два параметра максимальной кратности пены ($K_{1всп}$ и $K_{2всп}$). По индукционному периоду первая стадия вспенивания ПВХ аналогична процессу вспенивания ПЭВП композиций, то есть она определяется кинетикой разложения АДКА. При этом уровень кратности вспенивания на данной (первой) стадии $K_{1всп}$ ниже, чем в случае систем с ПЭВП, из-за более высокой вязкости расплава композиций ПВХ, и, как следствие, более медленного роста пузырьков. С увеличением температуры вспенивания происходит не только снижение времени первого индукционного периода (что также наблюдается для ПЭВП), но, в отличие от менее вязкого ПЭВП, возрастают максимальные $K_{1всп}$ (вследствие быстрого падения вязкости расплавов). Тем не менее, значения коэффициентов не успевают достичь максимальных значений $K_{всп}$ ПЭВП композиций.

Вторая стадия вспенивания осуществляется до момента достижения предельных кратностей вспенивания $K_{пред}$ (формуле 2). При этом максимальные $K_{2всп}$ при высоких температурах не только приближаются к значениям характерным для ПЭВП, но способны превысить их при температурах выше 200°C. Данный факт свидетельствует о дополнительном выделении определенного количества газа при разложении АДКА в ПВХ расплаве. Обычно данная стадия пенообразования происходит в присутствии активаторов разложения порофоров (кикеров) во вспенивающихся композициях [1]. Данные добавки не только снижают температуры начала разложения порофоров, но и увеличивают их газовые числа, то есть повышают коэффициент их полезного действия за счет дополнительного разложения молекул. Можно предположить, что ТОСС, присутствующий в ПВХ композициях, может играть в композиции роль такого соединения. Однако, в нашем случае активатор начинает действовать не сразу (индукционные периоды первой стадии вспенивания у ПВХ и ПЭВП одинаковы), а лишь после начала разложения АДКА (табл. 20). То есть предполагаемый активатор постепенно появляется в расплавах ПВХ композиций только после их прогрева при высоких температурах. Это позволяет предположить, что наличие второй стадии вспенивания ПВХ композиций при повышенных температурах связано с началом интенсивного выделением хлороводорода (HCl) при термодеструкции (дегидрохлорировании) ПВХ: времена начала второго индукционного периода по величине совпадают со временами термостабильности ПВХ композиций ($\tau_1 \approx \tau_{тс}$) (табл. 20), определенными по возрастанию ПТР их расплава.

Отмечается [96, 4], что доноры протонов (кислоты Бренстеда), к которым относятся HCl , могут оказывать каталитический эффект на процесс разложения АДКА. Похожий эффект наблюдался ранее при исследовании процесса вспенивания с помощью АДКА композиций на основе сополимеров этилена и винилацетата (сэвиленов) с различным соотношением сомономеров [96]: повышенное содержание винилацетата активировало разложение АДКА вследствие выделения в расплавах некоторого количества уксусной кислоты.

Таблица 20. Характеристики процесса вспенивания полимерных композиций с 1,0 масс.ч. АДКА

Полимер	ПВХ				ПЭВП			
	190	200	210	220	190	200	210	220
Температура, °С	190	200	210	220	190	200	210	220
Время начала первой стадии вспенивания, мин	10,5	4,0	2,5	2,0	8,5	4,0	3,0	2,0
Время начала второй стадии вспенивания, мин	25,0	10,0	5,5	4,0	нет	нет	нет	нет
Термостабильность, мин	24,5	9,5	6,0	4,5	более 30			
Макс. кратность пены на первой стадии вспенивания, $K_{1всп}$	1,2	1,35	1,4	1,5	1,8	2,1	2,1	2,2
Макс. кратность пены на второй стадии вспенивания, $K_{2всп}$	1,2	1,8	2,2	2,3	нет	нет	нет	нет

Данные, приведенные в табл. 20 и представленные на рис. 7а показывают, что с ростом температуры величина $K_{2всп}$ (вторая стадии вспенивания ПВХ композиции) растет быстрее, чем в случае ПЭВП композиций, и при высоких температурах (свыше 200°С) эти коэффициенты могут достигать более высоких значений. Иными словами, в отличие от ПЭВП и большинства других полимеров, ПВХ становится «активным» по отношению к АДКА. Показательно, что при введении АДКА в виде 30%-ного концентрата в ПЭ (в «инертной» матрице) двухстадийность вспенивания не проявляется (кривая 3''' – ПВХ/ПЭ), но меньшая скорость вспенивания и в этом случае определяется высокой вязкостью расплава ПВХ, но без влияния ТОСС и дегидрохлорирования.

Временные характеристики процесса вспенивания различных ПВХ композиций мало зависят от состава и отличаются от аналогичных характеристик выделения газов при разложении АДКА. Обобщенные результаты измерений приведены в табл. 21.

Таблица 21. Временные параметры разложения АДКА и вспенивания ПВХ композиций

	$T, ^\circ\text{C}$	200	210	220
АДКА	$\tau_{\text{инд}}, \text{МИН}$	~5	~3	~2
	$\tau_{\text{макс}}, \text{МИН}$	~25	~20	~15
ПВХ+1 масс.ч. АДКА+ 4 масс.ч. ТОСС	$\tau_{\text{инд}}, \text{МИН}$	1.5-2	1-1,5	1-0,5
	$\tau_{\text{I}}, \text{МИН}$	9-10	5-5,5	3-4
	$\tau_{\text{II}}, \text{МИН}$	15-17	9-10	5-6

Индукционные периоды ($\tau_{\text{инд}}$) и времена завершения вспенивания (τ_{II}) заметно меньше соответствующих периодов, характерных для разложения АДКА. Разложение АДКА в «активной» поливинилхлоридной матрице ускоряется.

Термодеструкция ПВХ со временем вызывает рост вязкости расплава композиций (снижение ПТР при τ_{TC}) с последующей потерей текучести при сшивании ПВХ при $\tau_{\text{стр}}$. Сопоставление рис. 7а и табл. 20 дает основание считать, что для исследуемых вспенивающихся ПВХ композиций выполняется соотношение:

$$\tau_{\text{TC}} \approx \tau_{\text{I}} \text{ и } \tau_{\text{стр}} \approx \tau_{\text{II}} \quad (5)$$

Это означает, что кинетика вспенивания расплавов ПВХ композиций определяется именно реологическими факторами, на которые, влияют не только состав добавки, но также термодеструкция и структурирование ПВХ.

В любом случае, что величина $K_{\text{макс}}$ зависит от соотношения скорости вспенивания и времени потери текучести (τ_{II} или $\tau_{\text{стр}}$). При практически не зависящей, как указывалось выше, от содержания наполнителя величине τ_{II} величина $K_{\text{макс}}$ должна линейно зависеть от скорости, с которой растет во времени $K_{\text{всп}}$. В нашем случае удобно воспользоваться усредненной скоростью вспенивания ($v_{\text{всп}}$), которую для исходной ПВХ композиции можно рассчитать, как тангенс угла наклона линии для всех кривы на рис. 7а:

$$v_{\text{всп}} = K_{\text{макс}} / (\tau_{\text{II}} - \tau_{\text{инд}}) \quad (6)$$

где $K_{\text{макс}}$ – максимальное значение $K_{\text{всп}}$, $\tau_{\text{инд}}$ – время индукционного периода (мин), τ_{II} – время достижения $K_{\text{макс}}$ (мин), включающее оба этапа вспенивания.

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

$$\ln(v_{\text{всп}}) = \ln D - e/T \quad (7)$$

где T – температура расплава (К); D, e – константы уравнения (7). Размерность D совпадает с размерностью $v_{\text{всп}}$.

Чтобы рассчитать энергии активации процессов вспенивания композиций, уравнение (7) было представлено в экспоненциальном виде:

$$v_{\text{всп}} = D \exp(-E/(RT)) \quad (8)$$

где E – энергия активации процесса вспенивания ПВХ композиций (Дж/моль); R – универсальная газовая постоянная, $R=8.314$ Дж/(К·моль).

Результат получен при сопоставлении E вспенивания АДКА композиций на основе ПВХ с энергией активации вязкого течения ПЭВП (табл. 22).

Таблица 22. Величины энергий активации процессов вспенивания (E) и вязкого течения (E_t)

Полимер	E , кДж/моль	E_t^* , кДж/моль
ПВХ	145.5	146-150
ПЭВП	46.5	46-50

*– данные приведенные в [149]

3.1.1 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АДКА НА ПРОЦЕССЕ ВСПЕНИВАНИЯ

Указанная тенденция воздействия активаторов на процессе вспенивания сохраняется только при небольших содержаниях АДКА – до 1,0 масс.ч.. При более высоких содержаниях АДКА в случае ПВХ (в отличие от ПЭВП композиций) кратности вспенивания падают (рис. 8). Аналогично ведут себя ПВХ композиции и при других температурах. Возможная причина такой зависимости может, по нашему мнению, заключаться в том, что процесс разложения АДКА, может активировать процесс структурирования ПВХ в исследованных жестких композициях.

То есть, продукты разложения АДКА способствует сшиванию ПВХ, сопровождающемуся увеличением вязкости расплавов композиций на основе ПВХ.

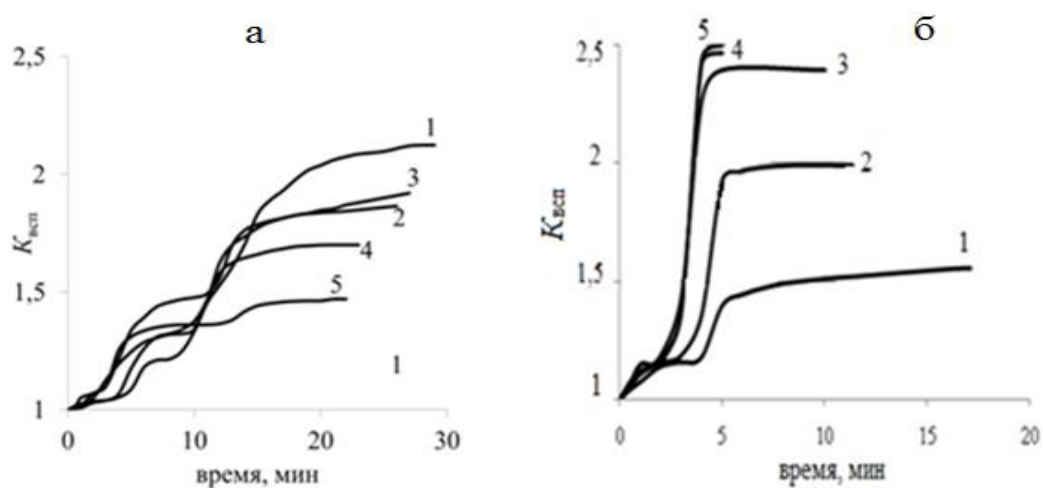


Рис. 8 Кинетика вспенивания ПВХ (а) и ПЭВП (б) композиций при 200°C. Содержание АДКА, (в масс. ч.): 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 1,5; 4 – 2,0; 5 – 2,5.

Указанная тенденция серьезно осложняет анализ результатов исследований процесса вспенивания ПВХ. Результаты проведенных на данном этапе исследований обобщены и представлены на рис. 9.

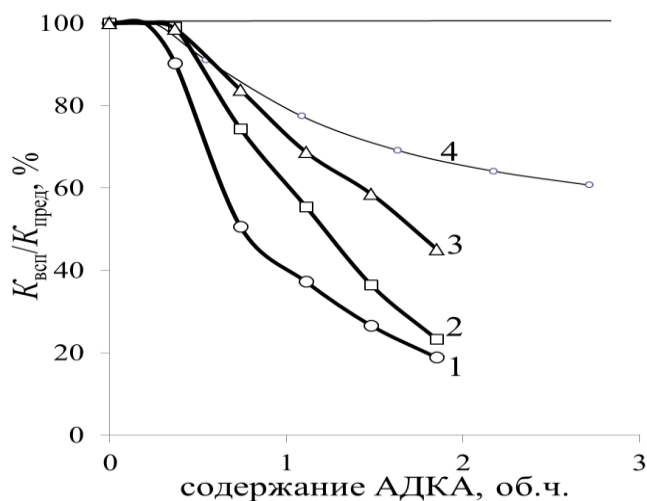


Рис.9 Влияние содержания АДКА на относительные максимальные кратности вспенивания полимерных композиций при различных температурах вспенивания: 1,4 – 200°C; 2 – 210°C; 3 – 220°C; 1, 2, 3 – ПВХ композиции; 4 – ПЭВП композиции

По оси абсцисс на данном рисунке содержание АДКА вместо массовых частей выражено через объемные части (на 100 масс.ч. полимера). Это позволяет адекватно сравнивать результаты вспенивания полимерных композиций с различной плотностью полимерной матрицы. Величины экспериментально наблюдаемых максимальных $K_{всп}$ на рис. 9 отнесены к значениям $K_{пред}$, рассчитанным по формуле 2. Это позволяет оценить эффективность использования порофора при различных условиях проведения процесса вспенивания. Расчетные значения $K_{пред}$ приведены в табл. 23.

Таблица 23. Расчетные значения предельных кратностей вспенивания ($K_{пред}$), приведенные к нормальным условиям

Полимер	Содержание АДКА, масс.ч.				
	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
ПВХ	2,3	3,7	5,0	6,4	7,7
ПЭВП	1,9	2,8	3,7	4,7	5,6

Вплоть до содержания АДКА 0,5 масс.ч. максимальные экспериментальные значения кратностей вспенивания совпадают с предельными расчетными значениями (величина $K_{всп}/K_{пред}$ на рис.9 составляет практически 100%. Однако даже в случае «инертного» ПЭВП при содержаниях АДКА свыше 0,5 м.ч., несмотря на рост абсолютных значений максимальных $K_{всп}$, относительный коэффициент постепенно снижается. Наблюдаемую зависимость можно было бы связать с определенными потерями газа в процессе вспенивания. Однако экспериментально было установлено, что процесс вспенивания ПВХ происходит менее охотно в сравнении с аналогичными композициями на основе ПЭВП. При этом кривые на рис. 9, описывающие поведение композиций на основе ПВХ, располагаются значительно ниже кривой полиэтиленовых композиций, что может объясняться снижением текучести расплавов ПВХ композиций (ростом вязкости) в результате структурирования (ускоренного разложением АДКА) вплоть до достижения равновесных значений $K_{всп}$. Хотя при увеличении температуры процесса вспенивания время, при котором происходит потеря текучести композиции уменьшается, снижение вязкости расплавов обеспечивает ускоренное вспенивание до более высоких максимальных $K_{всп}$. Это приводит к тому, что оптимальными при малых временах вспенивания ПВХ композиций являются температуры 210-220°C. Это несколько выше температур, рекомендуемых для переработки жестких ПВХ композиций. При этом следует учитывать, что саморазогрев расплава в формующем зазоре экструзионных головок может кратковременно повышать температуру расплава жестких ПВХ композиций до 220°C и выше [133].

Ускоренное нарастание вязкости расплава замедляет вспенивание на второй стадии процесса и не дает полностью реализоваться вспенивающей способности АДКА, что снижает реальные максимальные $K_{всп}$. В свою очередь, разложение АДКА, может активировать потерю текучести. То есть продукты разложения АДКА способствует сшиванию ПВХ и ускорению роста вязкости расплавов композиций. Это осложняет анализ результатов исследований процесса вспенивания ПВХ с АДКА. Обобщенные результаты данных исследований приведены на рис. 10. До содержания АДКА 0,5 масс.ч. максимальные экспериментальные значения кратностей

вспенивания близки к предельным рассчитанным, (по формуле 2) значениям. При увеличении содержания АДКА более 1,0-1,5 масс.ч. вспенивание ПВХ композиций затрудняется, и максимальные $K_{всп}$ падают.

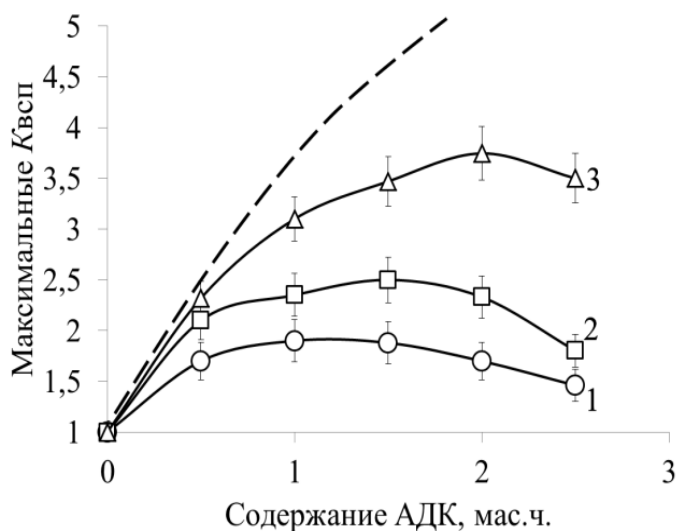


Рис. 10 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций (4,0 масс.ч. ТОСС) от содержания порофора АДКА. Обозначения: 1 – 200 °C; 2 – 210 °C; 3 – 230 °C. Штриховая линия - расчет по ф-ле (2) для 210 °C

Аналогично ведут себя ПВХ композиции с АДКА при других температурах, при этом, чем выше температура, тем заметнее это падение. Это приводит к тому, что оптимальными при малых временах вспенивания ПВХ композиций являются температуры 210-220 °C. Из сказанного выше следует, что при вспенивании высоковязких и недостаточно термостабильных жестких ПВХ композиций предельные кратности вспенивания ограничены величинами 2,5-3,0 раза, что не позволяет стабильно получать пеноматериалы с плотностью менее 500-600 кг/м³. Поэтому далее была исследована возможность использования дополнительных термостабилизаторов-антиоксидантов, используемых для предотвращения вредного влияния разложения АДКА. Увеличение кратностей вспенивания жестких ПВХ материалов в этом случае может быть достигнуто в результате предотвращения структурирования ПВХ.

3.1.2 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАТОРА (ТОСС) НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Кинетические зависимости коэффициента вспенивания ПВХ композиций при различных содержаниях ТОСС и фиксированной температуре (200 °С) представлены на рис. 11. Как видно из графика, дозировка введенного ТОСС не оказывает заметного влияния на эффективность вспенивания.

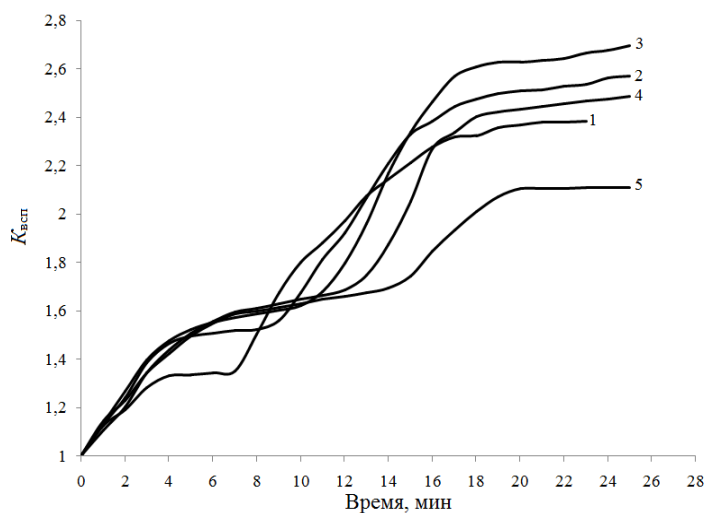


Рис. 11 Зависимость кратности вспенивания от времени для ПВХ композиций, содержащих 1 масс.ч. АДКА и добавки ТОСС при T=200 °С. Содержание ТОСС, (в масс. ч.): 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0; 5 – 5,0.

Было показано, что ТОСС положительно влияет на термостабильность композиций на основе ПВХ, которую в данном случае оценивали по изменению реологических свойств расплавов ПВХ и фиксировали по изменению ПТР при нагрузке на образец равной 21,6 кг с использованием прибора ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73). На рис.12 приведены зависимости термостабильности (в мин.) вспениваемых ПВХ композиций от содержания ТОСС. Как видно из представленных данных, с ростом содержания ТОСС, устойчивость композиций к окислению и деструкции возрастает.

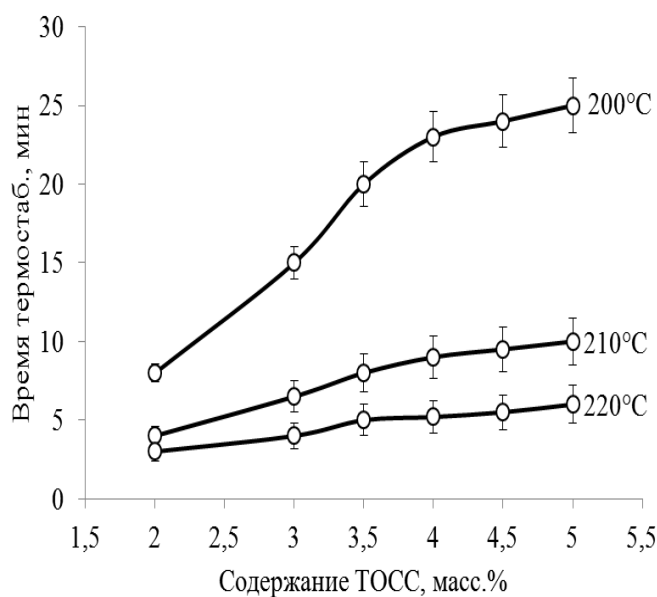


Рис. 12 Зависимость время термостабильность на содержание ТОСС (масс. ч.) в композиции ПВХ с 1масс.ч. АДКА при различных температурах: 1- 200 °С; 2- 210 °С; 3- 220 °С.

Следует отметить, что оценка термостабильности ПВХ композиций в настоящее время проводится как статическими, так и динамическими методами. В последнем случае термостабильность оценивается по выделению HCl , по изменению цвета (пожелтение образца) и по изменению вязкости расплавов ПВХ композиций. Тот же прибор ИИРТ-2 либо капиллярный вискозиметр, использовали для фиксации момента изменения цвета расплава и для определения момента начала нарастания вязкости расплава ПВХ композиции по изменению скорости течения расплава. Данная методики в настоящее время широко применяется для исследования полимерных композиций на основе термопластов, поскольку она достаточно проста и основана на использовании стандартных приборов (ИИРТ-2) [151].

Результаты по фиксированию изменения цвета композиций при различных температурах в реальных условиях представлены на рис. 13. Как видно из графиков, времена динамической термостабильности для всех образцов ПВХ композиций, содержащих ТОСС превышают время проведения эксперимента (а также технологически времена переработки ПВХ композиции).

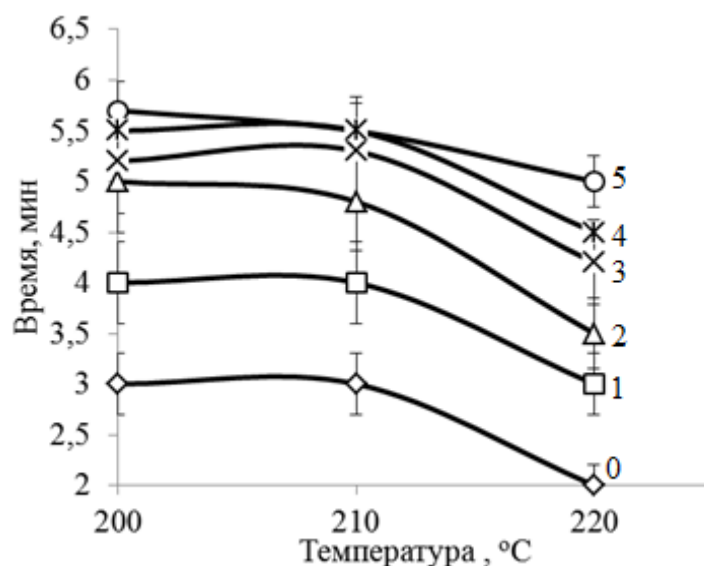


Рис. 13 Зависимость времен термостабильности ($\tau_{тс}$) жесткой ПВХ и АДКА композиции от температуры расплава на приборе ИИРТ-2 по цвету. Содержание ТОСС, (в масс. ч.): 0 – без ТОСС; 1 – 1,0; 2 – 2,0; 3 – 3,0; 4 – 4,0; 5 – 5,0.

На практике, максимально возможная (в данной системе) термостабильность достигается при дозировке ТОСС порядка 4,0 масс. ч., и дальнейший рост содержания данного термостабилизатора не приводит к дальнейшему повышению термостойкости.

Таким образом, по данным исследования термостабильности, указанная дозировка ТОСС была принята нами за оптимальную. Следует отметить, что выбранное по результатам экспериментов содержание ТОСС (4,0 масс.ч.) близко к его содержанию, обычно используемому во вспениваемых полимерных композициях, согласно данным периодической литературы [120, 134], в том числе для композиций на основе ПЭВП. Кроме того, важно отметить более раннее начало индукционного периода вспенивания в композициях, содержащих данную дозировку ТОСС. На рис.13 представлены кинетические кривые вспенивания ПВХ композиций, стабилизированных 4,0 масс.ч. ТОСС при фиксированном содержании АДКА - 1,0 масс.ч., полученные при различных температурах.

Дополнительно на этом же рисунке представлены теоретические зависимости коэффициентов $K_{пред}$, рассчитанных по формуле (2).

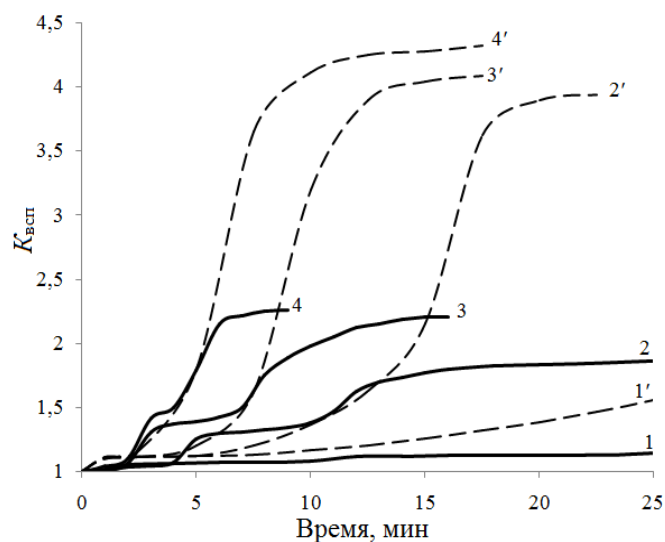


Рис. 14 Кинетика вспенивания жестких ПВХ композиций, содержащих 1,0 масс.ч. АДКА и 4,0 масс.ч. ТОСС. Обозначения: сплошные линии, кривые 1; 2; 3; 4 – эксперимент; пунктирные линии, кривые 1'; 2'; 3'; 4' – теоретические зависимости, рассчитанные по формуле (2); 1, 1' – 190 °С; 2, 2' – 200 °С; 3, 3' – 210 °С; 4, 4' – 220 °С

На данном этапе исследований было выявлено качественное отличие кинетических зависимостей кратности вспенивания ПВХ композиций от известных зависимостей, полученных в частности для вспениваемых полиэтиленовых композиций. Расчетные пунктирные кривые вспенивания на рис.14 имеют обычный вид, характерный для различных стадий процесса вспенивания. Можно выделить индукционный период (длительность которого снижается при повышении T) [1], период роста объема газа, выделяемого при разложении АДКА, период замедления роста объема газа и, наконец, время, соответствующее завершению процесса вспенивания на уровне, соответствующем максимальным значениям $K_{всп}$. Можно отметить, что экспериментальные зависимости (сплошные линии) не совпадают с расчетными. При одинаковых содержаниях порофора максимальные величины $K_{всп}$, также как значения $K_{пред}$ (по формуле 2), мало зависят от температуры, при которой осуществляется процесс вспенивания, однако при этом значения коэффициентов (2,1-2,4 при 210°С) значительно ниже расчетных (максимально возможных) значений $K_{пред}$ (3,9-4,3).

3.2 ВЛИЯНИЕ СТАБИЛИЗАТОРОВ НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

Применение двух, а тем более трех- и многокомпонентных добавок, выполняющих роль активаторов процесса вспенивания, практически не поддается прогнозированию. В то же время на практике чаще встречаются именно многокомпонентные пластмассы.

Поэтому, несомненно, наиболее перспективным является путь создания таких композиций, в которых добавляемые ингредиенты выполняют одновременно две и более функции. Например, перспективным является применение активаторов разложения газообразователя, одновременно выполняющих роль термостабилизаторов полимера, в частности ПВХ. В других случаях регулятор вязкости расплава полимерной композиции может одновременно являться активатором разложения вспенивающегося агента и т.д.

Переработка ПВХ невозможна без добавления во вспениваемые полимерные композиции специфических термостабилизаторов, ингибирующих процесс дегидрохлорирования ПВХ. Прежде всего к таким компонентам относятся кальций- и цинксодержащие, оловоорганические соединения и соединения свинца. Эти термостабилизаторы, используемые во вспенивающихся ПВХ композициях, могут играть двойную роль: действовать не только в качестве термостабилизаторов, но также выполнять роль активаторов разложения порофора (АДКА), снижая температуру его разложения.

На основании анализа большого количества литературных данных, а также руководствуясь ранее проведенными исследованиями и экономическими соображениями, в настоящей работе в качестве термостабилизирующих полифункциональных компонентов были использованы соединения свинца в сочетании с дополнительными ко-стабилизаторами-антиоксидантами.

В данной серии экспериментов были получены и исследованы композиции на основе жесткого ПВХ, содержащие в качестве газообразователя АДКА в количестве 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Помимо АДКА все исследованные ПВХ композиции содержали 4,0 масс.ч. трехосновного сульфата свинца ТОСС, выбранного в качестве основного термостабилизатора ПВХ, а также 0,5-1,5 масс.ч. дополнительных стабилизаторов, в качестве которых были исследованы олигомерный гидроорганосилоксан Пента-804(КОГ) либо стабилизаторы фенольного типа: пентаэритрит тетраокси[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил) пропионат] *Irganox-1010*, а также тиодиэтиленбис[3-(3,5-ди-трет-бутил-4-гидрокси-фенил) пропионат] *Irganox-1035*. Последний содержит сульфидную группу и одновременно является первичным и вторичным антиоксидантом. Порошковые композиции предварительно пластицировали в пластографе «Брабендер» с размером рабочей камеры 50 мл при температуре 170-175 °С, с последующей гомогенизацией в течение 3 мин.

Для выявления роли указанных добавок на процесс вспенивания ПВХ композиций были определены показатели текучести расплавов (ПТР) при различных температурах (190-230°C) и временах прогрева ПВХ композиций. Параллельно оценивали термостабильность расплавов по двум независимым методикам. В первом случае влияние добавок термостабилизаторов на процесс вспенивания при различных температурах исследовали, фиксируя увеличение объемов предварительно изготовленных порошкообразных композиций. Во втором случае одновременно с фиксацией изменения объема, фиксировали изменение окраски вытекающего материала, оценивая время термостабильности расплава композиций по изменению значений ПТР во времени. За время термостабильности расплава, $\tau_{тс}$ (соответствующее времени начала перехода окраски в желтый цвет) принимали время до момента снижения ПТР на 15% от установившегося значения. Дополнительно фиксировалось время, соответствующее потере текучести расплава $\tau_{стр}$ (момент, соответствующий началу процесса интенсивного структурирования полимера, сопровождающегося значительным потемнением композиции). Обычный метод оценки термостабильности «Конго красный» (ГОСТ 14041-91) не применим для вспенивающегося ПВХ расплава в камере прибора ИИРТ, однако, как было показано в [152], результаты, полученные с его использованием, близки к результатам полученным с учетом изменения текучести. Результаты проведенных испытаний представлены в таблице 24.

Таблица 24. Изменение термостабильности (мин) по изменению окраски для ПВХ композиций содержащих 1 масс.ч. АДКА и 4 масс.ч. ТОСС на 100 масс.ч. ПВХ при различном содержании исследуемых добавок стабилизаторов (масс. ч.).

Стабилизатор		200 °С			
		0	0,5	1,0	1,5
<i>Irganox-1035</i>	$\tau_{тс}$, МИН	5	9	9	9
	$\tau_{стр}$, МИН	8	11	10	10
<i>Irganox-1010</i>	$\tau_{тс}$, МИН	5	6	7	7
	$\tau_{стр}$, МИН	8	9	10	10
КОГ	$\tau_{тс}$, МИН	5	6	6	7
	$\tau_{стр}$, МИН	8	11	11	11

Как указывалось выше, для жестких ПВХ композиций характерны высокие вязкости и невысокая термостабильность расплавов. Малые времена термостабильности расплава ограничивают технологические условия проведения процесса вспенивания использованием

низких температур и ограничением длительности вспенивания. В свою очередь, в условиях пониженной температуры при высокой вязкости расплава процесс вспенивания (образование газа и рост пузырьков) может существенно замедляться.

Было продемонстрировано (см. табл. 24), что введение добавок антиоксидантов приводит к существенному замедлению окрашивания исследованных композиций для различных температур, демонстрируя возможность расширения возможных условий (временных интервалов) проведения процесса вспенивания, таким образом оказывая положительное влияние на термостабилизацию полимерной композиции. При этом, вполне достаточным оказывается добавление порядка 1,0 масс.ч стабилизатора, и введение больших его количеств не целесообразно.

Следует отметить, что указанный эффект (термостабилизация) наиболее отчетливо проявляется при более низких температурах (см. табл. 24), причем наибольшей термостабилизирующей способностью обладает продукт *Irganox-1035*. При этом время начала окрашивания композиций при введении в композиции антиоксидантов фенольного типа может быть увеличено с 5 вплоть до 8-9 мин.

Как известно, процесс вспенивания жестких ПВХ композиций обычно осуществляется в две стадии. Первая стадия вспенивания начинается еще до достижения табличных значений индукционного периода разложения АДКА. Обычно к подобному индукционному времени приводит присутствие во вспенивающихся композициях активаторов разложения порофоров (кикеров). Подобные добавки кроме того снижают температуру начала разложения порофоров и увеличивают выход газа при их разложении.

Роль подобного компонента может играть ТОСС, в том случае, если он присутствует в ПВХ композиции [18]. Однако ускорение процесса разложения порофора в присутствии ТОСС не объясняет феномена появления второй ступени процесса вспенивания. Было установлено, что начало второго этапа вспенивания обнаруживается непосредственно перед моментом начала термодеструкции макромолекул ПВХ при соответствующих температурах. Это позволяет предположить, что наличие второй ступени вспенивания ПВХ композиций при повышенных температурах связано с началом интенсивного выделением хлороводорода (*HCl*) при термодеструкции (дегидрохлорирования) ПВХ. Ранее было подтверждено, что протон содержащие вещества (кислоты Бренстеда), к которым относятся *HCl*, являются активаторами процесса разложения АДКА. Таким образом ПВХ сам становится «активным» по отношению к АДКА (в отличие, например, от «инертных» в этом отношении ПЭ и ПС, у которых подобный феномен отсутствует).

Обычно в качестве первичных антиоксидантов используются пространственно затрудненные фенолы или амины, причем антиоксиданты фенольного типа имеют большее

практическое значение, чем амины [37]. Известно, что выбранные для данных исследований антиоксиданты фенольного типа (*Irganox-1010* и *Irganox-1035*) используются в жестких ПВХ композициях для улучшения стойкости компонентов материала к окислению.

При добавлении их в ПВХ композиции совместно с ТОСС двухступенчатый характер кинетических зависимостей кратности вспенивания сохраняется. На рис.15 представлены примеры полученных зависимостей для процесса вспенивания, осуществленного при 210 °С.

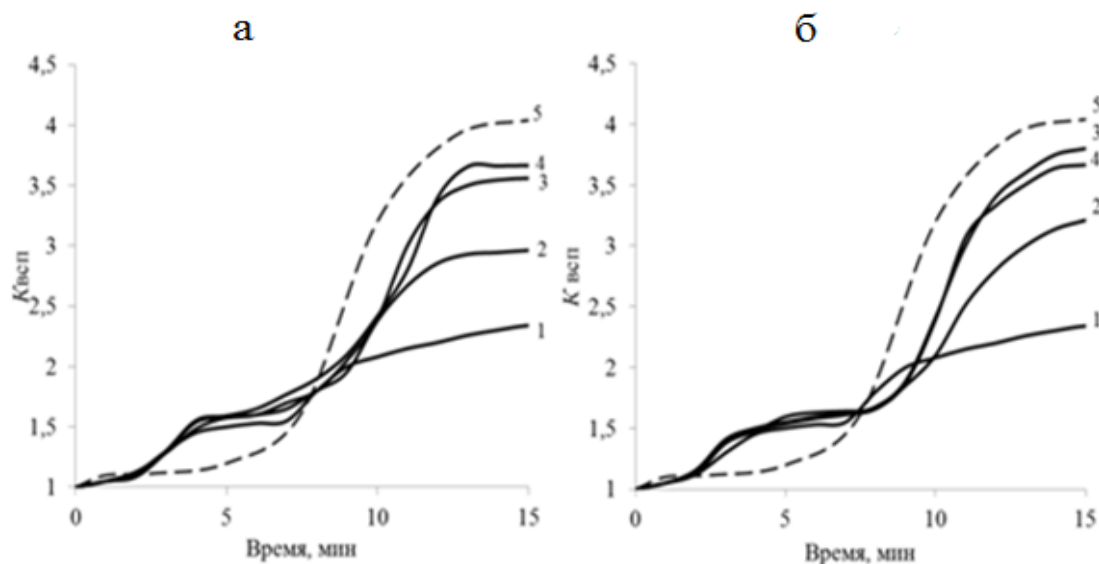


Рис. 15 Кинетика вспенивания жестких ПВХ композиций, содержащих 1,0 масс.ч. АДКА и 4,0 масс.ч. ТОСС, при 210°С, дополнительно стабилизированных *Irganox-1010* (а) и *Irganox-1035* (б). Содержание ко-стабилизаторов, масс.ч.: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – теоретическая кривая, рассчитанная по формуле (2)

Как и в случае исходных термостабилизированных ПВХ композиций (кривая 1), количество газа в процессе вспенивания композиций ПВХ, модифицированных смесью ТОСС и *Irganox* (кривые 2-4 на рис. 15), выделяемого на втором этапе вспенивания не достигает расчетных значений (штриховая линия). Однако при использовании смесей стабилизаторов максимальные $K_{всп}$ композиций превышают значения 3,5, приближаясь к теоретическим значениям при содержаниях добавки *Irganox* свыше 1,0 масс.ч. Было высказано предположение, что антиоксиданты фенольного типа уменьшают скорость увеличения вязкости расплава, что позволяет в большей степени реализовать вспенивающий потенциал АДКА(рис. 16).

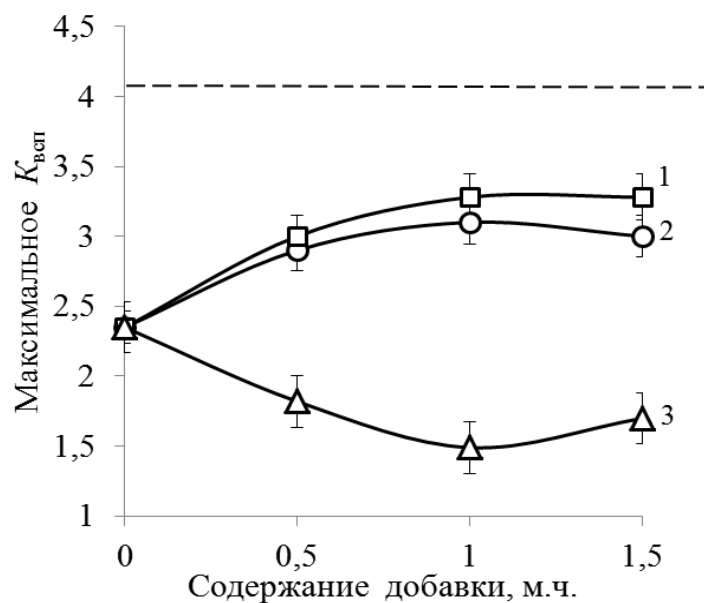


Рис. 16 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций, содержащих 1,0 мас.ч. АДКА и 4,0 мас.ч. ТОСС, при 210 °С от содержания добавок антиоксидантов: 1 - *Irganox-1035*, 2 - *Irganox-1010*, 3 - КОГ. Штриховая линия соответствует $K_{пред}$ (по формуле 2)

Фактически максимальный рост кратности пены достигается при содержании стабилизаторов порядка 1,0 масс.ч.. При добавлении больших количеств исследуемых компонентов рост $K_{всп}$ прекращается, однако можно обосновано считать, что в жестких ПВХ композициях дополнительные стабилизаторы *Irganox-1010*, *Irganox-1035*, действительно эффективны. При этом добавка *Irganox-1035* более эффективна в сравнении с *Irganox-1010* при одинаковом весовом содержании. Большая эффективность указанной добавки не может быть объяснена большим эквивалентным количеством (выраженным в гр-экв. по активным -ОН группам) молекул *Irganox-1035* (одинаковое количество (моль) гидроксильных групп содержат 321 и 294 г *Irganox-1035* и *Irganox-1010* соответственно). Однако, несмотря на это, наличие сульфидных групп у молекул *Irganox-1035* делает его более эффективным антиоксидантом в нашем случае.

В работе [135] и в ряде других была показана возможность применения различных органосилоксановых гидридов в ПВХ композициях в качестве термостабилизаторов, поэтому далее настоящей работе интересно было провести сравнительные испытания фенольных антиоксидантов и полигидродиметилсилоксанов (продукт Пента-804 (КОГ)).

Стабилизирующее действие подобных веществ обусловлено не только его способностью связывать *HCl*. Противоокислительное действие веществ, подобных полигидродиметилсилоксанам может быть также обусловлено их взаимодействием со свободными радикалами, в том числе макрорадикалами ПВХ. Кроме этого подобные компоненты являются эффективными внешними лубрикантами (см. ниже), что

положительно сказывается на конечной структуре вспененного ПВХ [136]. Однако в проведенных нами исследованиях предположение о возможном положительном влиянии этой дополнительной термостабилизирующей добавки на процесс вспенивания исследованных жестких ПВХ композиций с АДКА не подтвердилось. Результаты проведенных исследований приведены на рис.17 (и ранее на рис.16).

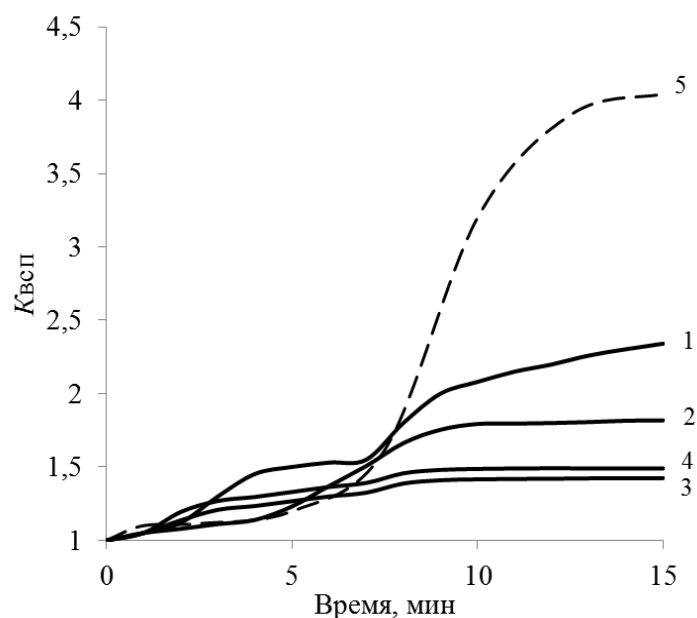


Рис.17 Кинетика вспенивания жестких ПВХ композиций (1,0 масс.ч. АДКА и 4,0 масс.ч. ТОСС) при 210 °С; дополнительно стабилизированных КОГ. Содержание дополнительного стабилизатора, масс.ч.: 1 – 0; 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 1,5; 5 – расчет по формуле (2)

Максимальные кратности вспенивания ПВХ композиций модифицированных указанной добавкой оказались ниже $K_{всп}$ исходных немодифицированных композиций, содержащих однокомпонентный стабилизатор. Аналогичный результат был получен при введении полигидродиметилсилоксановой добавки в полиэтиленовые композиции, содержащие АДКА в качестве порофора. Вероятно, способность КОГ активно ингибировать радикальные процессы может одновременно снижать выход газообразных продуктов разложения АДКА, что и делает ее неэффективной.

На рис. 18 приведены зависимости максимальных значений $K_{всп}$ ПВХ композиций, содержащих смеси ТОСС и дополнительных антиоксидантов *Irganox* температуры вспенивания.

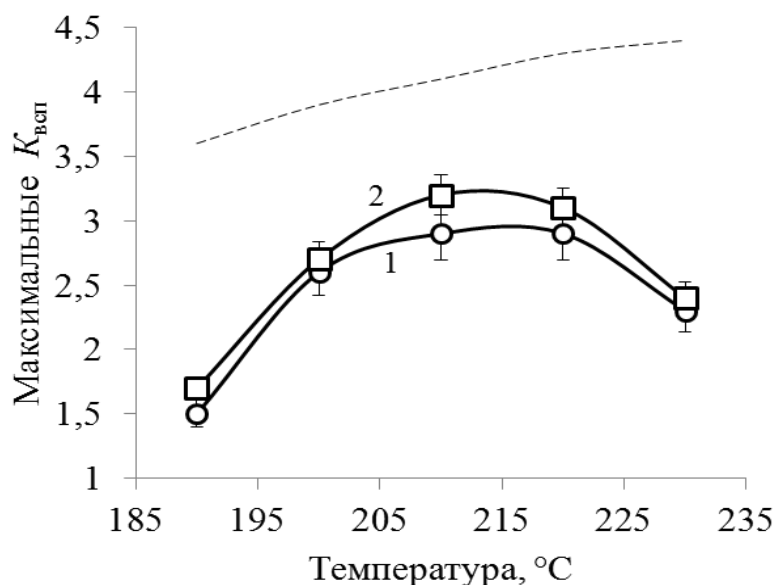


Рис. 18 Зависимость максимальных значений кратностей вспенивания жестких ПВХ композиций, содержащих 1,0 масс.ч. АДКА и 4,0 масс.ч. ТОСС от температуры вспенивания. Обозначения: 1 – 1,0 масс.ч. *Irganox-1010*; 2 – 1,0 масс.ч. *Irganox-1035*

Характер изменения максимальных значений $K_{всп}$ при повышении температуры определяется двумя основными факторами: снижением вязкости расплава, положительно сказывающемся на росте пузырьков газа, и структурированием ПВХ, ограничивающим этот рост. С увеличением температуры до 210°C наблюдалось повышение максимальных кратностей вспенивания, связанное со снижением вязкости расплава. Однако значительного влияния на $K_{всп}$ этого фактора при температурах более 210°C не происходит, поскольку начинает превалировать эффект, связанный со снижением $\tau_{тс}$ и структурированием ПВХ: резкое повышение вязкости расплава при достижении $\tau_{тс}$ происходит до завершения роста пузырьков, что приводит к снижению кратности вспенивания. Описанная выше разница между *Irganox-1035* и *Irganox-1010* наиболее заметна при температурах до 210 °C. Все это позволяет сделать вывод о том, что при использовании для термостабилизации вспениваемых жестких ПВХ композиций, содержащих АДКА и смеси ТОСС и *Irganox* эффективность вспенивающей способности порофора повышается в области температур 200-210°C, и максимальные $K_{всп}$ возрастают до 3,4-3,6 приближающиеся к предельным значениям, рассчитанным по уравнению (2).

На рис. 19 представлены результаты ДСК исследование стабилизированных ПВХ композиций. Низкотемпературные максимумы на кривых расположены в области 80°C в температурной области стеклования полимера. Появление в температурной области 220-230 °C второго пика, отсутствующего у обычных жестких ПВХ композиций, связан 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°C), что хорошо согласуется с данными по кинетике вспенивания (см. выше). Анализ ДСК объясняет описанные выше особенности результатов кинетических и реологических исследований жестких ПВХ композиций.

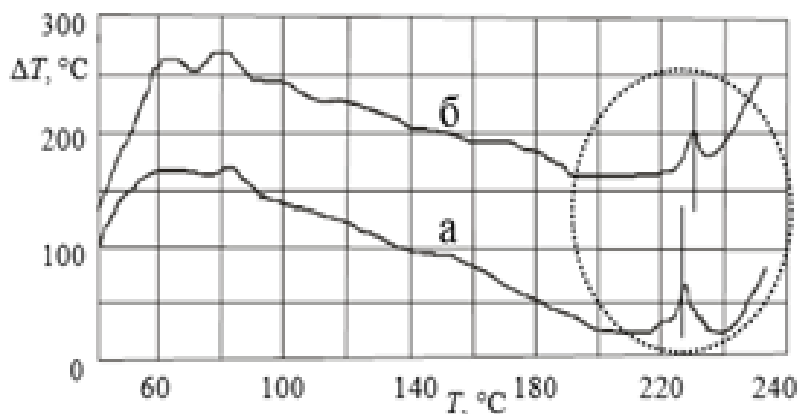


Рис.19 Кривые ДСК композиций ПВХ, содержащих в качестве порофора 1,0 масс.ч. АДКА и: а – 4,0 масс.ч. ТОСС, б – 4,0 масс.ч. ТОСС и 1,0 масс.ч. *Irganox-1035*

3.2.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ВСПЕНИВАНИЯ КОМПОЗИЦИЙ С ДОПОЛНИТЕЛЬНЫМИ АКТИВАТОРАМИ

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. 20 представлены результаты проверки эффективности основных видов активаторов АДКА. 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. Кроме того, данный активатор – самый сложный по составу из испытанных. Механизм действия – двойной. Во-первых, образование нестабильных промежуточных соединений (азодикарбоксилатов кальция и цинка).

Во-вторых, присутствие кислотного остатка стеариновой кислоты, влияющей на реакцию разложения порофора. Они заметно уменьшают индукционный период вспенивания, а также увеличивают скорости и кратности вспенивания композиций. Однако рост содержания данного активатора ведет к заметному изменению реологических свойств. ПТР достигает 10 г/10мин при максимальных концентрациях, но время термостабильности

падает вплоть до 6 минут. Видимо, процесс деструкции ПВХ, идущий по радикальному механизму, ускоряется (табл. 25).

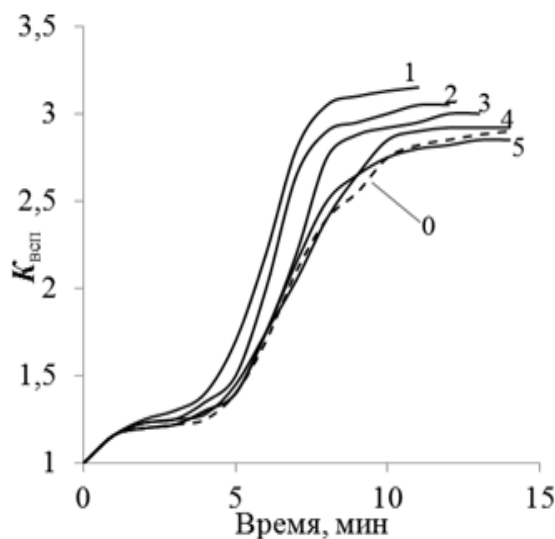


Рис.20 Кинетические кривые вспенивания (210 °С) ПВХ композиций с 4 масс.ч. ТОСС и 1 масс.ч. *Irganox-1035*, модифицированных активаторами:
0– базовая композиция; 1 – стеарат *Ca/Zn*; 2 – стеарат *Ca*; 3 – *ZnO*; 4 – *CaO*;
5 – стеариновая к-та

Оксид цинка – типичный активатор разложения АДКА. Действие основано на образовании нестабильного азодикарбоксилата цинка с его последующим разложением и выделением газообразных продуктов. Оксид цинка менее эффективен, что можно объяснить его нерастворимостью в расплаве ПВХ. Оксид кальция и стеариновая кислота мало эффективны. Что касается термостабильности: оксид цинка мало влияет на ПТР и времена термостабильности ПВХ композиций. Значения ПТР составляют 6-7 г/10 мин и несколько снижаются при максимальном содержании оксида цинка (табл. 25). Оксид кальция. Он относится к той же группе веществ и в целом схож с *ZnO*.

Действие основано на образовании нестабильного азодикарбоксилата кальция. В целом, результаты аналогичны оксиду цинка. Схожие $K_{всп}$, далекие от расчетных, аналогичные свойства термостабильности. Активирующее действие выражено в той же степени.

Стеариновая кислота – стандартная добавка в ПВХ. Обычно вносится в композицию для повышения текучести. Однако, являясь протон содержащей кислотой, влияет на динамику разложения порообразователя. Как можно увидеть на табл. 25, стеариновая кислота, действительно улучшает текучесть и мола влияет на вспенивание.

При использовании АДКА в виде ПЭ концентрата кинетические кривые вспенивания ПВХ композиций не отличаются от кривой «0» (рис. 20) 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.

Таблица 25. Обобщенные характеристики вспенивающихся композиций при 210⁰С. ПВХ+ 1 масс.ч. АДКА+ 4 масс.ч. ТОСС+ 1 масс.ч. Иргонокс1035

Характеристики композиций	Тип добавки (содержание 1 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ)					
	Без активатора	СтеаратCa/Zn	Стеарат-Ca	ZnO	CaO	Стеариновая к-та
Кратность вспенивания, K_{\max}	2,75	3,6	3,5	3,4	2,85	2,6
Время вспенивания, мин	11,25	8,75	7,5	7,5	8,5	9,5
ПТР (210 ⁰ С, 21,6кг), г/10мин	7,2	8,4	8,7	6,0	6,5	7,3
Время термостабильности, мин.	8,5	9,0	5,5	5,4	5,0	5,4

3.3 ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

К известным проблемам переработки вспениваемых высоковязких жестких ПВХ композиций, обладающих невысокой термостабильностью, добавляются дополнительные проблемы, связанные с термодеструкцией ПВХ. Установлено, что термодеструкция ПВХ влияет на процесс разложения АДКА, а продукты разложения АДКА ускоряют процесс структурирования ПВХ. Это сказывается на характере и кинетике вспенивания жестких ПВХ композиций. Помимо порофора жесткие ПВХ композиции содержат ряд других добавок [7, 46], способных тем или иным образом влиять на процесс вспенивания [139]. К вышеназванным добавкам можно отнести в частности различные типы стабилизаторов, активаторов, внешних и внутренних технологических смазок, модификаторы переработки, модификаторы текучести и ударной прочности, пигменты, наполнители и т.д.. Указанные добавки также влияют на структуру и свойства пеноматериалов. Механизмы этого влияния различны при различных методах изготовления изделий (способах формирования пористой структуры). Как известно, кинетика процесса вспенивания высоковязких полимерных композиций определяется не только кинетикой разложения порофора, но и вязкостью полимерного расплава [130, 136]. Выделение газа создает условия для возникновения и роста пузырьков.

Известно, что температура переработки непластифицированного ПВХ ввиду его низкой термической деструкции ограничена температурами порядка 190–200 °С, в то время как пластифицированный ПВХ перерабатывается при еще более низких температурах, порядка 140–160 °С [74]. Поэтому, в отношении таких технологий переработки, как экструзия или литьё под давлением, в случае материалов на основе ПВХ, интерес представляют те активирующие добавки, которые сдвигают реакцию термораспада газообразователя в область температур переработки этих материалов. В случае АДКА, имеющего сравнительно узкий интервал температуры разложения, за счет использования добавок необходимо обеспечить сдвиг этого интервала температур в более низкую область на 30-45°С [1].

Наиболее подробно исследовано влияние на кинетику вспенивания ПВХ активаторов разложения АДКА (кикеров), в частности оксидов и солей металлов [1, 49]. Помимо этого достаточно подробно исследовано влияние на процесс вспенивания активаторов и пластификаторов. При этом было показано, что введение активаторов влияет на характеристики вспенивания ПВХ-композиции [140], а пластификаторы при больших содержаниях (10-40 масс.ч.) увеличивают скорость вспенивания пластиков ПВХ [5, 141].

Менее подробно исследовано влияние внутренних и внешних смазок, лубрикантов

[88, 98, 108]. При этом отмечено улучшение качества структуры получаемых пеноматериалов. Однако в цитируемых работах исследовалась не сама кинетика вспенивания, а непосредственно процесс экструзии, при котором действие указанных добавок проявляется на конечных стадиях формования, в формующей щели экструзионной головки [98]. Было обнаружено также отрицательное влияние, оказываемое на процесс вспенивания добавляемыми в композиции ПВХ модификаторами ударной прочности. Было продемонстрировано, что акрилатные модификаторы и модификаторы на основе хлорированного полиэтилена отрицательно влияют на структуру вспененного ПВХ [10]. По мнению авторов, данное ухудшение свойств может быть связано не с изменением кинетики вспенивания, но с модификацией диффузионных свойств (газопроницаемости) полимерной матрицы. Для более четкого выявления роли кинетики вспенивания модифицированных жестких ПВХ композиций необходимо проведение исследований отдельного влияния каждой используемой технологической добавки, выполненное в одинаковых стационарных условиях переработки образцов.

В данном разделе работы приведены результаты указанных исследований, направленных на изучение кинетики вспенивания жестких ПВХ композиций в присутствии различных технологических и модифицирующих добавок.

В представляемых экспериментах вспенивание композиций на основе ПВХ осуществлялось с использованием порофора АДКА, взятого в количестве 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Помимо порофора композиции содержали в качестве термостабилизатора ПВХ 4,0 масс.ч. трехосновного сульфата свинца ТОСС. Композиция данного состава далее обозначена как «исходная». Выбор природы и содержания дополнительных добавок осуществляли в соответствии с рекомендациями для производства экструзионных изделий из жестких ПВХ композиций, используемых для производства оконных профилей, панелей, сайдинга и т.п. Исследовались ПВХ композиции, содержащие основные внутренние и внешние технологические смазки: моностеарат глицерина, диоктилфталат, амидный и сложноэфирный воска, стеарат кальция, стеариновую кислоту, окисленный полиэтиленовый воск и полиэтиленовый воск ПВ-300. Кроме того, в данной части работы исследовались композиции с акрилатным модификатором переработки и модификатором ударной прочности. В качестве активатора (кикера) использовался оксид цинка, в качестве белого пигмента добавлялся диоксид титана.

Все смеси предварительно пластицировали в пластографе «Брабендер» с размером рабочей камеры 50 мл и температурой 170-175°C, а затем гомогенизировали в течение 3 мин. Показатель текучести расплавов (ПТР) ПВХ композиций, объемная скорость истечения

расплава и термостабильность расплавов ПВХ композиций определялись в соответствии с методиками, приведенными в разделе (2.3).

Исследование процесса вспенивания жестких ПВХ композиций, модифицированных различными технологическими добавками, показало, что эти добавки оказывают существенное влияние на процесс вспенивания ПВХ композиций. На рис. 21 приведены кинетические кривые вспенивания различных ПВХ композиций при 210°C. Следует отметить, что при других температурах характер данных зависимостей аналогичен.

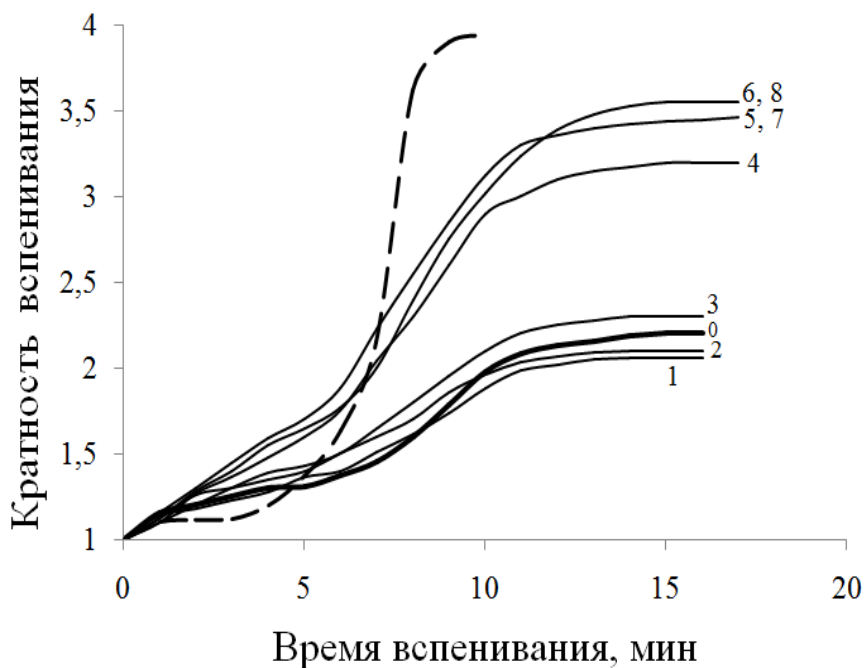


Рис.21. Кинетические кривые вспенивания жестких ПВХ композиций, содержащих различные технологические и модифицирующие добавки, при 210°C (нумерация см. табл. 26). Штриховая линия соответствует предельно достижимым значениям $K_{всп}$ при содержании АДКА 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ

На этом рисунке штриховая линия описывает зависимость, рассчитанную с использованием данных рис. 6 по уравнению (2). Так могла бы вспениваться система с инертной матрицей, вязкость которой стремится к 0. Из представленных на этом рисунке экспериментальных данных можно сделать несколько важных выводов:

- выделение газов при разложении порофора АДКА не является лимитирующей стадией процесса вспенивания
- на начальном этапе реальное вспенивание всех ПВХ композиций происходит более активно, чем оно должно происходить только лишь с учетом процесса разложения АДКА;
- Для всех ПВХ композиций на заключительной стадии вспенивания процесс происходит менее активно, по сравнению с теоретически возможным процессом разложения АДКА.

Как было показано выше, ускорение процесса вспенивания ПВХ композиций азодикарбонамидом на начальном этапе вспенивания может происходить за счет выделения хлороводорода при термодеструкции ПВХ. При этом промежуточные продукты, образующиеся в процессе разложения АДКА, ускоряют структурирование и обуславливают повышение вязкости полимерных расплавов. За счет этого наблюдается снижение максимальных значений $K_{\text{макс}}$ ПВХ композиций. Следует отметить, что ряд модифицированных ПВХ композиций по значениям параметра $K_{\text{макс}}$ приближается к предельным расчетным значениям $K_{\text{пред}}$ (штриховая линия). Остальные кривые, включая линию исходной композиции (кривая «0»), располагаются значительно ниже теоретической пунктирной линии. Наиболее разнообразными по своему влиянию на кинетику вспенивания являются технологические смазки (лубриканты). Сотрудниками фирмы *Baerlocher* предложена классификация технологических смазок с учетом их совместимости с ПВХ [142]. В соответствии с этой классификацией используемые в данной работе неограниченно совместимые с ПВХ диоктилфталат и моностеарат глицерина относятся к внутренним смазкам, предназначенным для снижения вязкости расплавов (кривые 5 и 6). Вспенивание модифицированных этими добавками композиций характеризуется максимальными скоростями вспенивания и коэффициентами $K_{\text{макс}}$. Полиэтиленовый воск, практически несовместимый с ПВХ, мало влияет на вязкость расплавов и практически не влияет на кинетику вспенивания (кривая 3). Его назначение заключается в том, чтобы мигрируя на поверхность, обеспечивать проскальзывание расплава по поверхности фильеры, стабилизировать режим течения и снижать давление, возникающее при формовании высоковязкого расплава. Добавки данного типа повышают однородность структуры и качество поверхности получаемых пеноматериалов [98]. Близкими по механизму действия к внешним смазкам являются высокомолекулярные акрилатные модификаторы переработки и текучести [143].

Ограниченно, но достаточно хорошо совместимые с ПВХ смазки, такие как амидный и эфирный воска (кривые 7 и 8), относятся к универсальным смазкам, близким по механизму оказываемого действия к классическим внутренним смазкам. Кроме того, к универсальным, но менее близкими по природе к внутренним смазкам, можно отнести такие добавки, как окисленный полиэтиленовый воск (кривые 4). Данные соединения еще менее совместимы с матрицей ПВХ, чем предыдущая группа веществ.

Из таблицы 26 видно, что при добавлении внутренних смазок вязкость расплавов ПВХ композиций снижается наиболее значительно (ПТР* растет с 5 до 10 г/10 мин). Поэтому при их введении в ПВХ композиции рост пузырьков в меньшей степени ограничивается вязким сопротивлением расплава. Кратности вспенивания $K_{\text{макс}}$ этих

композиций наибольшие из всех полученных (3,4–3,6) и близки к предельным величинам ($K_{пред} \approx 4$). Таким образом, рост текучести полимерного расплава способствуют более полной реализации вспенивающего потенциала порофора АДКА.

Таблица 26. Экспериментально полученные характеристики модифицированных жестких ПВХ композиций с различными технологическими и модифицирующими добавками при 210°C

Характеристики ПВХ композиций	Тип и содержание добавки, на 100 мас.ч. ПВХ								
	Исходная композиция и композиция с диоксидом титана (TiO ₂), 1 мас.ч.	Модификатор ударной прочности (МУ), 5 мас.ч.	Модификатор переработки (МП), 1 мас.ч.	Полиэтиленовый воск (ПВ), 1 мас.ч.	Окисленный полиэтиленовый воск (ПВО), 1 мас.ч.	Диоктилфталат (ДОФ), 1 мас.ч.	Моностеарат глицерина (МСГ), 1 мас.ч.	Воск полиамидный (ВПА), 1 мас.ч.	Воск полиэфирный (ВПЭ), 1 мас.ч.
Номера кривых на рисунках 21 и 22	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Кратность вспенивания, $K_{макс}$	2,2	2,0	2,1	2,3	3,2	3,5	3,6	3,5	3,6
ПТР (210°C, 21,6 кг), г/10мин	5,1	4,5	8,5	8,1	8,5	10,5	10,2	10,0	10,0
Время вспенивания, $\tau_{всп}$, мин	10,5	11,0	10,0	10,5	11,5	11,0	11,0	10,0	10,5
Время термостабильности $\tau_{тс}$, мин	5,5	5,6	5,4	5,5	5,3	5,6	5,5	5,4	5,5

В связи с тем, что рост вязкости расплава приводит к снижению коэффициентов $K_{макс}$ модифицированных ПВХ композиций, следует отметить, что при достижении $\tau_{тс}$ процесс вспенивания не прекращается, так как в этот момент рост вязкости расплава ПВХ композиции только начинается. По этой причине в таблице 26 значения $\tau_{всп}$ во всех случаях превышают $\tau_{тс}$, но чем меньше разница между ними, тем в большей степени реализуется вспенивающий потенциал порофора. Это может происходить либо за счет увеличения $\tau_{тс}$ при использовании дополнительных стабилизаторов, либо за счет уменьшения $\tau_{всп}$ при использовании активаторов.

Была обнаружена определенная корреляция данных определения $K_{\text{макс}}$ с ПТР исследованных композиций. Результаты корреляции в обобщенном виде представлены на рис. 22. На этом рисунке проведены две линии, ограничивающие сверху и снизу область экспериментальных точек. Условно их можно обозначить как линия «внутренних смазок» (верхняя штриховая линия) и линия «внешних смазок» (нижняя штрихпунктирная линия).

Пунктирная горизонтальная линия обозначает физический предел вспенивания $K_{\text{пред}}$. Точка «0» соответствует исходной композиции. Следует отметить, что добавление диоксида титана в исследованные окрашенные композиции практически не повлияло на характеристики исходной ПВХ композиции.

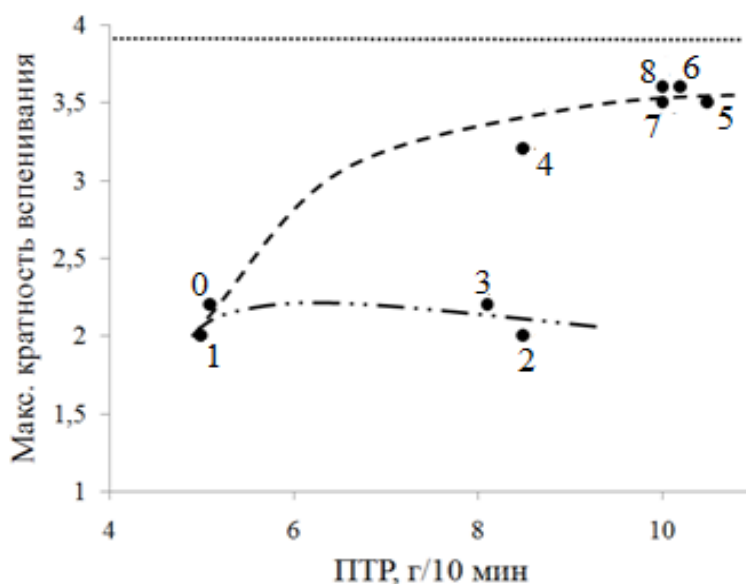


Рис. 22 Зависимости величин максимальных кратностей вспенивания от ПТР расплавов модифицированных жестких ПВХ композиций при 210 °C (обозначения композиций в см. в табл. 26). Пунктирная линия соответствует предельному значению $K_{\text{пред}}$, рассчитанному с использованием данных рис. 6. (см. раздел 2.2.5)

Штриховая линия фактически описывает связь кратностей вспенивания и вязкости расплавов ПВХ композиций. Вязкости расплавов снижаются от значений, близких к максимальным в случае композиций, содержащих модификаторы ударной прочности и переработки (т. 1 и 2) до минимальных значений, характерных для композиций с внутренними смазками. Введение добавок, хорошо совместимых с ПВХ (т. 6 и 7), напротив, приводит к снижению вязкости расплава, что в соответствии с уравнением (3) экспоненциально ускоряет рост пузырьков и сокращает время вспенивания. За счет этого кратности вспенивания достигают больших значений $K_{\text{макс}}$ еще до начала структурирования и повышения вязкости расплава ПВХ. При этом величины $K_{\text{макс}}$ монотонно возрастают с уменьшением вязкости, приближаясь к предельным расчетным значениям. К лубрикантам,

близким по механизму действия к внутренним смазкам, можно отнести амидный и эфирный воска (т. 10 и 11). Их влияние на процесс вспенивания также связано со снижением вязкости ПВХ композиций.

Нижняя граница (штрихпунктирная линия) описывает поведение ПВХ композиций, содержащих типичные внешние смазки (например, полиэтиленовый воск, т. 3). При осуществлении процесса вспенивания таблетки в приборе ИИРТ-2 «смазывающая» эффективность внешних смазок мало влияла на конечный результат. При изменении совместимости смазок данного типа с матрицей ПВХ их влияние на кинетику вспенивания становится более заметным. Значение $K_{\text{макс}}$ при введении более совместимого с ПВХ окисленного полиэтиленового воска приближается к значениям, достигаемым при использовании внутренних смазок – 3,2 (т. 5).

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при составе вспенивающейся жесткой ПВХ композиции, позволяющем наиболее полно использовать вспенивающий потенциал 1,0 масс.ч. АДКА, максимальное содержание газовой фазы в жестком ПВХ может приближаться к 75-80 об.%. Минимальные плотности таких пеноматериалов могут достигать 300-350 кг/м³. Однако следует учитывать, что в процессах экструзии или литья под давлением реальные кратности вспенивания и плотности пеноматериалов зависят не только от кинетики вспенивания, но и от возможных потерь газа, особенно при больших содержаниях АДКА [130, 136]. Поэтому даже такие мало влияющие на кинетику вспенивания добавки, как внешние смазки и модификаторы, необходимы для получения качественных материалов на основе вспененного ПВХ.

3.4 ВЛИЯНИЯ НАПОЛНЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Наполнители, используемые для изготовления полимерных композиций, в том числе композиций, применяемых для изготовления вспененных композиций, во многих случаях имеют двойную функцию - они не только оказывают влияние на свойства полимерных материалов (в частности на их реологические и физико-механические характеристики, горючесть, электрическое сопротивление и т.д.), но применяются также для снижения стоимости конечного изделия за счет уменьшения расхода более дорогостоящего полимерного компонента [144]. Значительную роль этот фактор играет при разработке жестких ПВХ композиций [145, 146]. В ПВХ композициях наиболее широко используемым наполнителем является мел. Помимо низкой стоимости и доступности к другим ценным практическим свойствам мела используемого в качестве наполнителя можно отнести отсутствие токсичности и запаха, белый цвет, низкую абразивность, невысокое

водопоглощение, способность нейтрализовывать хлороводород и оказывать, таким образом, вторичный стабилизирующий эффект на ПВХ композиции [147, 148].

В серии опытов по исследованию влияния наполнителей на процесс вспенивания ПВХ композиций, как и в предшествующих опытах в качестве порофора использовался азодикарбонамид (АДКА) в количестве 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ. Кроме того, все ПВХ композиции содержали от 4,0 масс.ч. основного термостабилизатора ПВХ - трехосновного сульфата свинца (ТОСС). В качестве наполнителя использовали порошок природного обогащенного мела в количествах от 5 до 30 масс.ч. Смесь пластицировали и гомогенизировали в пластографе «Брабендер» при 170°C в течение 3 мин.

Показатель текучести расплавов (ПТР) композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73с грузом 21,6 кг при температурах (T) от 200 до 220 °C на приборе ИИРТ-2 в пределах времени термостабильности. Термостабильность расплавов ПВХ композиций оценивали по изменению ПТР. За время термостабильности ($\tau_{тс}$) расплава принимали время до снижения ПТР на 15% от максимального значения. Было показано, что среднее время термостабильности базовой ПВХ композиции составляет: (9.5±0.4) мин при 200°C, (6.0±0,3) мин при 210 °C, (4.5±0,3) мин при 220 °C.

Для жестких ПВХ композиций характерны высокие вязкости и невысокая термостабильность расплавов. При этом малые времена термостабильности расплава ограничивают области технологических параметров процессов переработки вспенивающихся полимерных материалов низкими температурами и малыми временами переработки. Низкие температуры процесса при высоком уровне вязкости расплавов могут замедлять процесс вспенивания (формирования и роста пузырьков). Из имеющихся литературных данных известно, что процесс вспенивание наполненных ПВХ композиций является еще более проблемным является.

На рис. 23 приведены результаты кинетических исследований процесса вспенивания наполненных карбонатом кальция ПВХ композиций (в качестве примера на графике приведены данные для процесса вспенивания при температуре 210 °C).

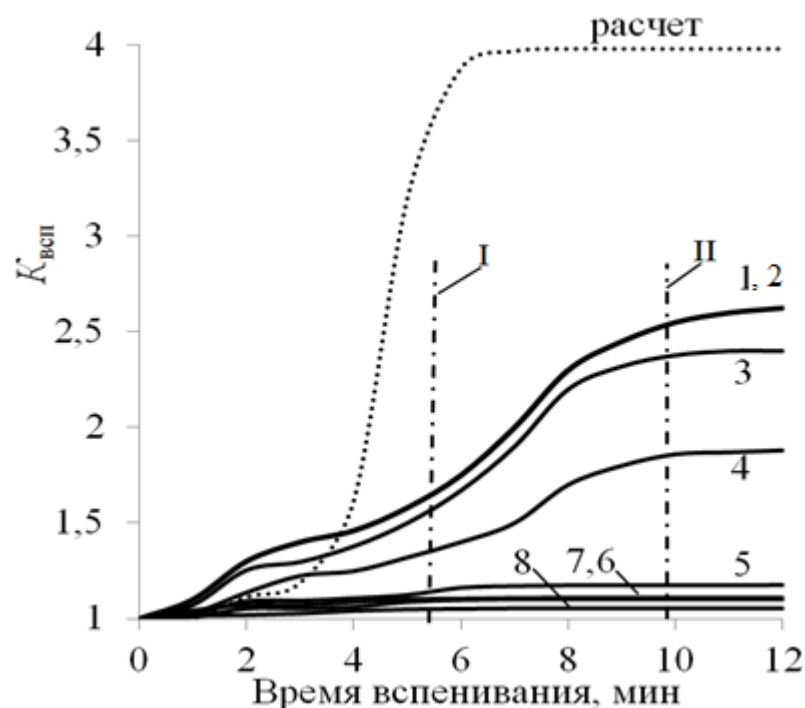


Рис.23 Кинетика вспенивания жестких ПВХ композиций с 4,0 масс.ч. ТОСС и 1,0 масс.ч. АДКА с различным содержанием мел при температуре 210 °С. Содержание наполнителя мела (в масс.ч): 1 – 0; 2 – 5,0; 3 – 10,0; 4 – 15,0; 5 – 20,0; 6 – 25,0; 7 – 30,0 Штрих-пунктирные линии I и II обозначают соответственно уровни времен τ_I и τ_{II} . (пунктирная линия описывает рассчитанные по ф-ле 2 значения раздел 2.2.5)

Для правильной трактовки полученных экспериментальных данных о кинетике вспенивания ПВХ композиций в присутствии карбонатного (мел) наполнителя следует учитывать наблюдаемый ступенчатый характер вспенивания. Первый этап вспенивания, после определенного индукционного периода, происходит с достаточно низкой скоростью и связан с началом разложения молекул АДКА, в то время как второй этап вспенивания, происходящий с повышенной скоростью и заканчивающийся выходом на “плато” постоянного объема, соответствующее максимальному значению кратности вспенивания (K_{\max}), связан с началом выделения HCl на начальной стадии термодеструкции ПВХ, которое приводит к ускорению процесса деструкции АДКА. При этом HCl ведет себя как активатор порофора.

Все полученные временные зависимости $K_{всп}$ располагаются ниже теоретической, рассчитанной по ф-ле (2 в раздел 2.2.5), пунктирной кривой. Указанная ситуация, как уже было отмечено, напрямую связана с высоким уровнем вязкости расплавов ПВХ композиций.

При этом с ростом содержания карбоната кальция максимальная кратность пены снижается, так же как и средние скорости вспенивания $v_{всп}$, которые можно оценить по наклону кривых на рис. 23, используя отношение:

$$v_{\text{всп}} = K_{\text{макс}} / (\tau_{\text{стр}} - \tau_{\text{инд}}) \quad (9)$$

где $K_{\text{макс}}$ – максимальное значение $K_{\text{всп}}$, $\tau_{\text{инд}}$ – время индукционного периода (мин), $\tau_{\text{макс}}$ – время достижения $K_{\text{макс}}$ (мин), включающее оба этапа вспенивания.

Введение наполнителя и рост его содержания оказывают на кинетику вспенивания исследуемых ПВХ композиции действие, аналогичное эффекту снижения температуры процесса: с уменьшением температуры вспенивания максимальные $K_{\text{всп}}$ снижаются (рис. 24).

В случае наполненных карбонатом кальция ПВХ композиций, экспериментальные кривые, представленные на рис. 23, располагаются ниже кинетической кривой исходной ПВХ композиции. Снижение скоростей вспенивания обычно связывают с замедлением скорости роста пузырьков при нарастании вязкости вспениваемой полимерной композиции.

Как известно, скорость роста пузырьков зависит от вязкости расплава (уравнения номер (3) в раздел 2.2.5).

Отметим, что уровень значений $K_{\text{всп}}$ определяется не только объемом выделяющихся при разложении АДКА газов (пунктирная кривая на рис. 23), но и нарастанием вязкости расплава вспенивающей композиции, связанным с термодеструкцией и структурированием ПВХ при прогреве. Влияние наполнения на максимальные величины $K_{\text{всп}}$ хорошо иллюстрирует рис. 24.

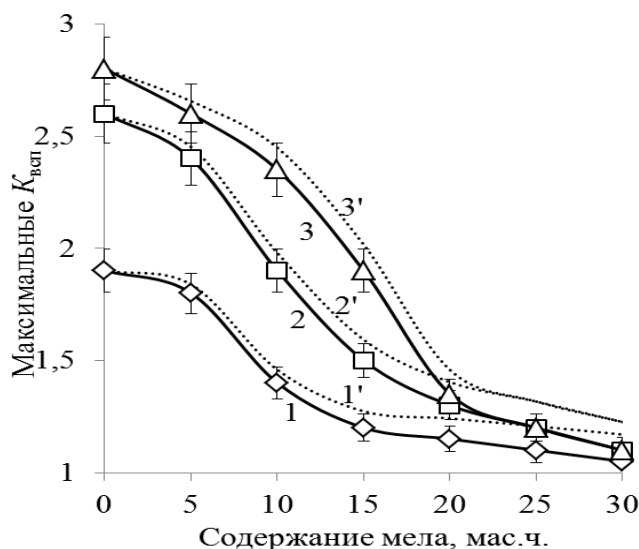


Рис. 24 Экспериментальные и приведенные зависимости максимальной кратности вспенивания жестких ПВХ композиций от содержания наполнителя при различных температурах: 1; 1' – 200 °C; 2; 2' – 210 °C; 3; 3' – 220 °C. (пунктирные линии – приведение значений к одинаковым объемам содержания АДКА по ф-ле 3 в раздел 2.2.5)

Даже при высоких температурах при содержании мела, выше 5,0-10,0 масс.ч. значения $K_{\text{макс}}$ быстро падают. При анализе полученных данных, однако, следует учитывать тот факт, что при изготовлении наполненных ПВХ композиций процентное содержание

порофора АДКА в композиции при постоянном относительном его содержании 1,0 масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ снижается с увеличением содержания мела. Для сопоставления полученных результатов с данными экспериментов по исследованию кинетики вспенивания ненаполненных композиций значения K_{\max} были увеличены пропорционально снижению объемного содержания АДКА в композициях с ростом содержания в них мела (пунктирные линии на рис. 24). Указанный пересчет производился с использованием уравнения материального баланса (уравнение 10):

$$\varphi_{\text{АДКА}} = 100\rho\omega_{\text{АДКА}} / (\rho_{\text{АДКА}}(\omega_{\text{ПВХ}} + \omega_{\text{ТОСС}} + \omega_{\text{АДКА}} + \omega_{\text{мел.}})) \quad (10)$$

где $\varphi_{\text{АДКА}}$ – содержание АДКА в об.%; $\omega_{\text{ПВХ}}$, $\omega_{\text{ТОСС}}$, $\omega_{\text{АДКА}}$, $\omega_{\text{мел.}}$ – содержания компонентов (ПВХ, ТОСС, АДКА, мела) в масс.ч. на 100 масс.ч. ПВХ; $\rho_{\text{АДКА}}$ – плотность АДКА (1660 кг/м³); ρ – плотность ПВХ композиции, кг/м³.

У исследованных наполненных ПВХ композиций ρ изменялась в диапазоне от 1410 до 1560 кг/м³. В нашем случае при увеличении содержания мела от 5,0 до 30 масс.ч., его объемное содержание изменяется от 4,6 до 22,2 об.%, соответственно, а содержание АДКА снижается при этом с 0,43 до 0,38 об.%. Как видно из рис. 24, приведение коэффициентов не приводит к существенному изменению в характере зависимостей.

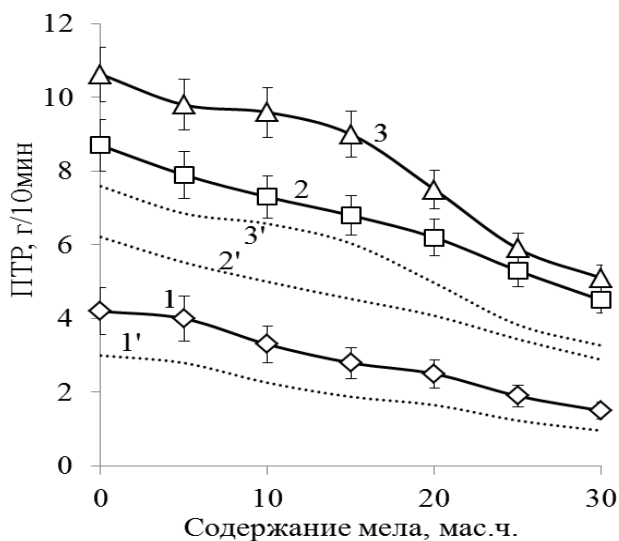


Рис. 25 Экспериментальные и приведенные зависимости максимальных ПТР жестких ПВХ композиций от содержания наполнителя при различных температурах: 1; 1' – 200 °C; 2; 2' – 210 °C; 3; 3' – 220 °C. (пунктирные линии – ПТР пересчитанные в см³/10мин)

Как и ожидалось (см. ф-лу (3) раздел 2.2.5), падение K_{\max} происходит одновременно с падением ПТР наполненных ПВХ композиций (рис. 25). Можно отметить, что значения ПТР полученные в пределах периода термостабильности (максимальные ПТР) заметно снижаются при введении карбонатного наполнителя. При этом сами времена

термостабильности ($\tau_{тс}$) при введении наполнителя изменяются лишь незначительно. Подобные зависимости для композиций жестких ПВХ, наполненных карбонатом кальция были получены и ранее [130]. Для учета изменения плотности при наполнении значения G пересчитывали в объемные расходы расплава (текучности) F :

$$F = (G)/\rho_0 \quad (11)$$

где F – объемный расход при течении расплавов композиций ($\text{см}^3/\text{мин}$), G – показатель текучности расплава не вспененной композиции ($\text{г}/\text{мин}$); ρ_0 – плотность не вспененных композиций ($\text{г}/\text{см}^3$). Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания (ГОСТ 15139-69).

Выраженные в единицах $\text{см}^3/10\text{мин}$ (пунктирные линии на рис. 30). Характер зависимостей G в объемных единицах изменяется мало, тем не менее они более адекватно характеризуют текучность расплавов ПВХ композиций.

При выполнении соотношения (номер 3 см. раздел 2.2.5). Скорость и кратность вспенивания являются функцией текучности расплавов. Подобные зависимости значений максимальных $K_{всп}$ от F в $\text{см}^3/10\text{мин}$ приведены на рис. 26.

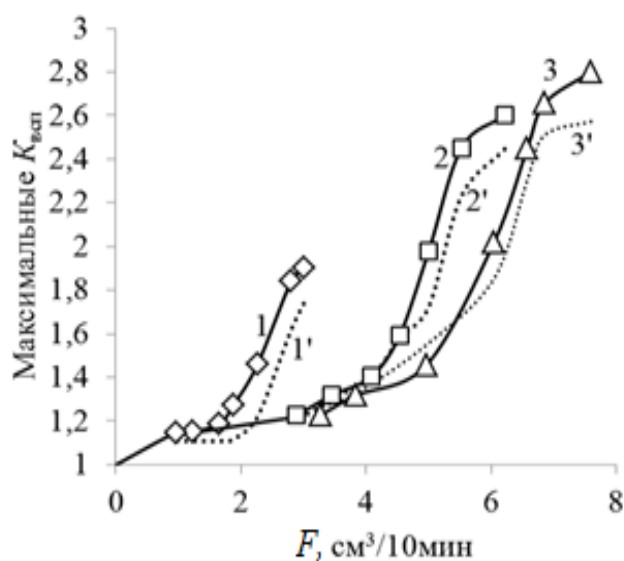


Рис. 26 Зависимости максимальных кратностей вспенивания ПВХ композиций с различным содержанием мела от величины их F при различных температурах: 1; 1' – 200 °C; 2; 2' – 210 °C; 3; 3' – 220 °C (пунктирные линии – расчет по ф-ле (7))

Из анализа данных, приведенных на рис. 31 видно, что экспериментальные зависимости, как исходные, так и пересчитанные в объемные единицы, при разных температурах совпадают только при высоких содержаниях наполнителя (низких значениях F). При содержаниях мела менее 10,0-15,0 масс.ч. $K_{всп}$ растут быстрее, чем можно было бы ожидать. Следовательно, изменение характеристик процесса вспенивания наполненных ПВХ

композиций нельзя объяснить только лишь изменением вязкости расплавов, поскольку при одинаковых объемных F композиции, вспененные при разных температурах имеют различные максимальные $K_{\text{всп}}$. Это не означает, что уравнение (3 в раздел 2.2.5) не применимо к исследуемым материалам. Скорости вспенивания действительно являются функцией вязкости, но указанное уравнение не учитывает ограничение по времени вспенивания, связанное с резким нарастанием вязкости и потерей текучести ($\tau_{\text{стр}}$) расплавов при временах прогрева, превышающих времена термостабильности ПВХ ($\tau_{\text{тс}}$).

С увеличением температуры вспенивания скорости вспенивания растут, но значения $\tau_{\text{тс}}$ одновременно уменьшаются. При наполнении скорости вспенивания дополнительно снижаются, $\tau_{\text{тс}}$ и $\tau_{\text{стр}}$ практически не изменяются. Зная величины средних скоростей вспенивания ($v_{\text{всп}}=f(\text{ПТР})$) и $\tau_{\text{стр}}$ можно оценочно рассчитать предполагаемые максимальные кратности вспенивания ($K'_{\text{макс}}$) композиций с различными ПТР:

$$K'_{\text{макс}} = \rho/\rho_T + v_{\text{всп}}(\tau_{\text{стр}} - \tau_{\text{инд}}) \quad (12)$$

где ρ/ρ_T – поправка ($\rho/\rho_T=1,09-1,10$), учитывающая тепловое расширение образца до начала вспенивания в ф-ле 2 (в раздел 2.2.5), $\tau_{\text{инд}}$ – время индукционного периода (мин), $\tau_{\text{стр}}$ – время потери текучести (структурирования) (мин), $v_{\text{всп}}$ – средняя скорость вспенивания ПВХ композиции в мин^{-1} , рассчитанная по ф-ле (6).

Пунктирные линии на рис. 26, построенные с использованием расчетов по уравнению (6), близки к экспериментальным, а сами расчетные значения максимальных $K_{\text{всп}}$ близки к экспериментально полученным значениям. Это означает, в том числе, что величины $\tau_{\text{макс}}$ и $\tau_{\text{стр}}$ близки по величине (см. ф-ла б), иными словами, именно структурирование ПВХ ограничивает максимальных величины кратностей вспенивания наполненных ПВХ композиций.

3.4.1 ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ДИОКТИЛФТАЛАТА (ДОФ) НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЕ НАПОЛНЕННЫХ ПВХ КОМПОЗИЦИЙ

Известно, что при повышении вязкости расплава ПВХ процесс роста пузырьков резко подавляется [98]. Этот недостаток наполненных ПВХ композиций можно устранить введением внутренних смазок и небольших количеств пластификаторов (обычно диоктилфталата) [5, 88]. Известно, что введение пластификаторов в состав композиций позволяет снизить плотность вспененного ПВХ [72], однако при пластификации может увеличиваться скорость диффузии газа через полимерную матрицу [88], что может ухудшить условия вспенивания. Кроме того пластификаторы в зависимости от своей природы по-разному влияют на процесс разложения азодикарбонамида [2, 47, 71]. Также известно, что на

его активность могут оказывать влияние продукты термодеструкции ПВХ [4], что дополнительно осложняет прогнозирование результатов вспенивания таких наполненных ПВХ композиций.

Данной работы являлось выявление закономерностей вспенивания азодикарбонамидом наполненных мелом ПВХ композиций, модифицированных диоктилфталатом.

Как указывалось выше (рисунок 6 раздел 2.2.5), вспенивающий потенциал порофора определяет предельно достижимые (теоретически) величины кратностей вспенивания $K_{пред}$ при отсутствия потерь газов. Этот потенциал принято характеризовать величиной газового числа – максимальным объемом газов, приведенным к нормальным условиям, выделяющимся при разложении (или в результате других процессов) из единицы его массы (Q_{max}) порофора. Однако анализ процесса вспенивания полимерных материалов невозможен без знания кинетики выделения газов. Эти данные для АДКА, представленные его производителем [131], можно ограничивает Q_{max} (штриховая линия) на рис. 27.

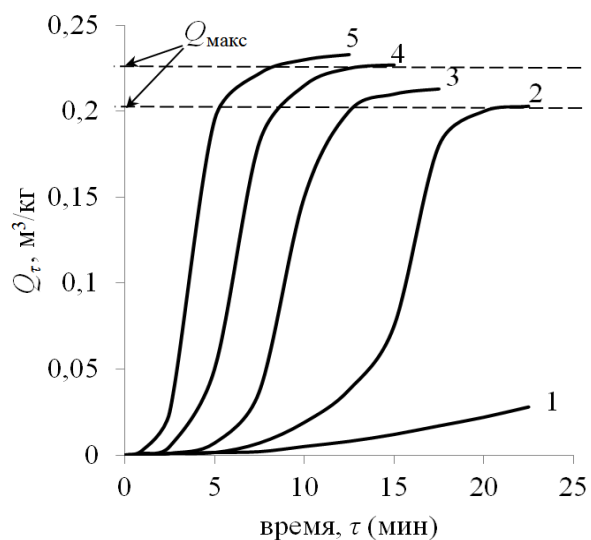


Рис. 27 Кинетические кривые выделения газов при разложении АДКА. Температура: 1 – 190; 2 – 200; 3 – 210; 4 – 220; 5 – 230°C

Значения Q_{τ} позволяют оценить предельные расчетные значения кратностей вспенивания материалов ($K_{пред}$), содержащих АДКА, в каждый момент вспенивания с учетом теплового расширения полимера в жестком цилиндрическом канале (формуле 2).

Влияние содержания диоктилфталата (ДОФ) на изменение кратности вспенивания ($K_{всп}$) во времени жестких ПВХ композиций с АДКА иллюстрируется кинетическими зависимостями, приведенными на рис. 28.

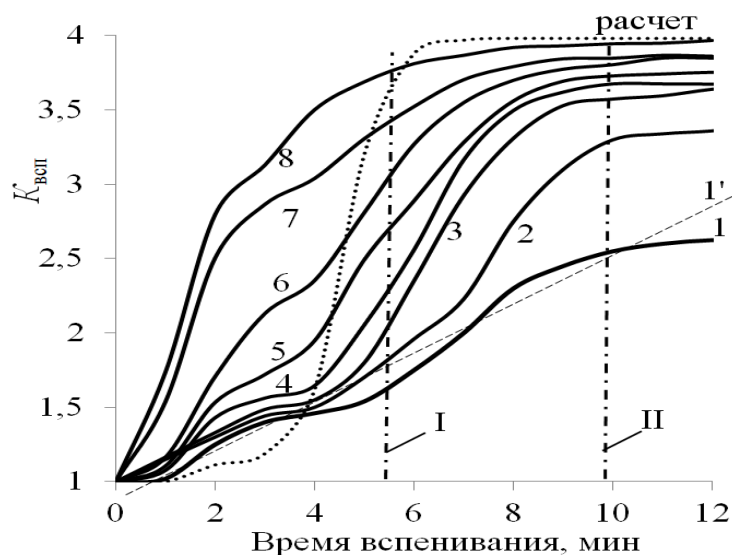


Рис. 28 Кинетические кривые вспенивания ПВХ композиций с ДОФ при 210 °С. Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20; 7 – 25; 8 – 30 масс.ч. Пунктирная линия («расчет») – значения $K_{пред}$, рассчитанные по формуле (2). Штрих-пунктирные линии I и II обозначают соответственно уровни времен τ_I и τ_{II} . Штриховая линия 1' поясняет методику определения усредненной скорости вспенивания исходной композиции

Обычно подобные диаграммы, например, при вспенивании ПЭ имеют одноступенчатую S-образную форму [1]. На диаграммах вспенивания ПВХ композиций азодикарбонамидом можно выделить несколько областей и два этапа вспенивания [5]:

- индукционный период ($\tau_{инд}$), разогрев образца, активация разложения АДКА;
- первый этап вспенивания с низкой скоростью (до τ_I);
- второй этап вспенивания с повышенной скоростью (до τ_{II});
- прекращение вспенивания, выход на “плато” при ($\tau_{макс}$), соответствующее максимальному значению кратности вспенивания ($K_{макс}$).

Следует отметить, что на втором этапе вспенивания, у образцов появлялось слабое, но постепенно усиливающееся со временем изменение цвета («пинкинг»), которое связано с протеканием термической деструкции ПВХ (дегидрохлорирования). Одновременно с этим усилением наблюдалось постепенное уменьшение наклона кривых $K_{всп}=f(\tau)$ (замедление вспенивания). Время начала окрашивания может быть увеличено при введении в композиции антиоксидантов фенольного типа до 7-8 мин (раздел 3.2). На стадии слабого окрашивания материал пригоден для применения при использовании отбеливателей и красителей. Однако к моменту τ_{II} материал невозможно использовать. К моменту окончания второго этапа вспенивания образцы приобретают коричневую окраску и теряют текучесть. Это обычно связывают со структурированием ПВХ. Несмотря на это в данной работе для выявления закономерностей процесса вспенивания мы исследовали весь временной диапазон, включая времена, превышающие τ_{II} . Экспериментально полученные зависимости схожи по характеру

с S-образной кривой, выделения газов при разложении АДКА при той же температуре (пунктирная линия «расчет»). Однако экспериментальные кривые не совпадают с «расчетной»: на начальном этапе вспенивания они обгоняют «расчетную», а затем на втором этапе отстают от нее. То есть связь между ними не является прямой. Как доказано выше, предположение о ускорении процесса вспенивания на первом этапе вследствие наличия в композиции следов хлороводорода и добавок, ускоряющих разложение АДКА. Ускорение вспенивания на втором этапе связывают с дополнительным выделением HCl на начальной стадии термодеструкции ПВХ. HCl в данном случае ведет себя как активатор порофора АДКА [4]. Однако, несмотря на это ускорение экспериментально полученные кривые на втором этапе вспенивания располагаются ниже расчетной пунктирной линии.

Из рис. 28 видно, что уровень экспериментальных значений $K_{всп}$ определяется не столько объемом выделяющихся при разложении АДКА газов, сколько быстрым увеличением вязкости расплава вспенивающей ПВХ композиции при наполнении (рис. 23).

Это является особенностью наполненных расплавов ПВХ, высокие вязкости которых обусловлены особой «нодулярной» структурой ПВХ [146]. Все кривые, описывающие вспенивание наполненных ПВХ композиций на рис. 23, лежат ниже кривой №1 исходной ненаполненной композиции. При содержании мела более 15 масс.ч. процесс вспенивания практически полностью подавлен. Количество и размеры пор минимальны (менее 50 мкм).

Размеры пор у образцов, изготовленных из ненаполненной вспенивающейся композиции, составляют 100-200 мкм.

Противоположное влияние на процесс вспенивания оказывает введение в ПВХ композиции ДОФ (рис. (28)). Даже небольшие количества ДОФ (до 5 масс.ч.) резко повышают скорости и максимальные кратности вспенивания ($K_{макс}$). В этом случае ДОФ является внутренней смазкой, а ПВХ композиции еще можно считать «жесткими» [150]. У пластифицированных ПВХ композиций (более 10 масс.ч. ДОФ) скорости вспенивания на начальном этапе возрастают и приближаются к скоростям выделения газов при разложении АДКА, а $K_{макс}$ вспенивания – к расчетным значениям $K_{пред}$. Это связано со значительным снижением вязкостей таких ПВХ композиций. Неоднородность размеров пор резко увеличивается, при этом поры имели бимодальное распределение по размерам. Наряду с мелкими порами размером менее 50 мкм, в образцах присутствовало некоторое количество очень крупных пор (до нескольких мм). Однако наполнение модифицированных ДОФ вспененных материалах делает пористую структуру более однородной (100-200 мкм).

На рис. 29 представлены типичные зависимости G от времени прогрева наполненных ПВХ композиций.

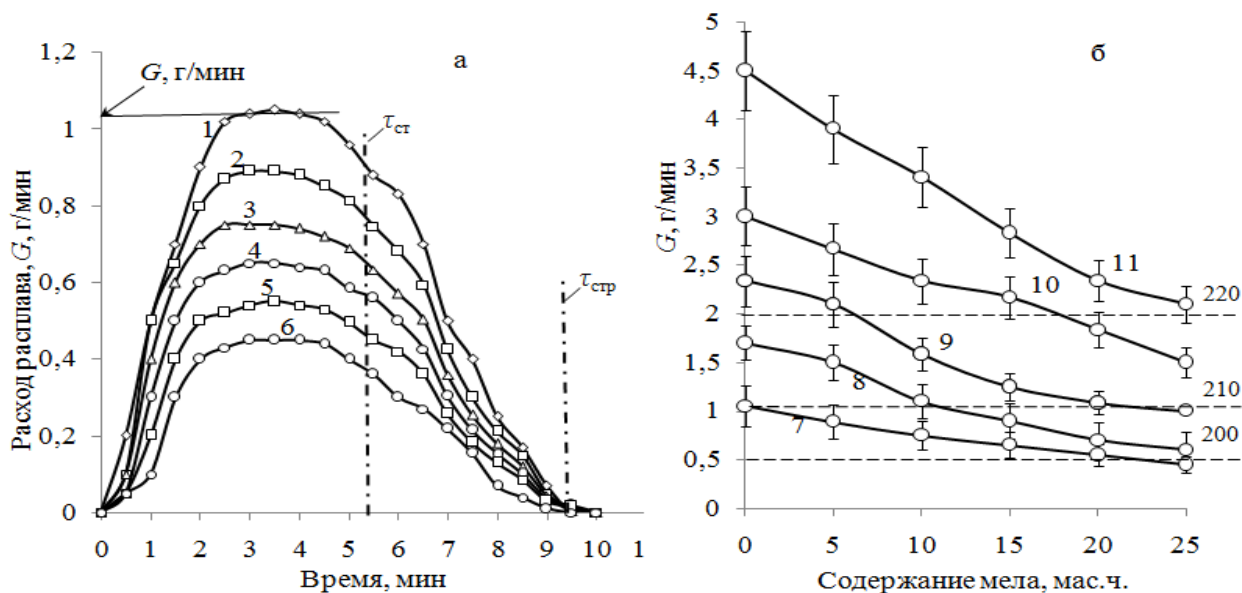


Рис. 29 Зависимости G (при 21.6 кг и 210 °С) наполненных ПВХ композиций от времени прогрева (а) и содержания мела (б). Содержание мела: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25 масс.ч.. Содержание ДОФ: 7 – 0; 8 – 5; 9 – 10; 10 – 15; 11 – 20 масс.ч.. Штрих-пунктирные линии I и II на рис. а – уровни времен $\tau_{ст}$ и $\tau_{стр}$. Штриховые линии обозначают уровни G на рис. б – значения исходной ПВХ композиции. Без мела и ДОФ при различных температурах (числа у линий)

После прогрева материала (1.5-2.5 мин) до заданной температуры расход расплава, вытекающего через капилляр, стабилизируется на уровне соответствующем G (эти значения G приведены на рис. 31б используются далее для расчета текучести F).

Обобщенные результаты реологических исследований при 210 °С приведены на рис. 29б. Введение в наполненные ПВХ композиции ДОФ позволяет устранить нежелательное в нашем случае увеличение вязкости. Изменение вязкости наполненных ПВХ композиций приводит к изменению основного результата процесса вспенивания – увеличению максимальной кратности вспенивания, $K_{макс}$ (рис. 30). Именно от кратностей вспенивания зависит плотность вспененного материала:

$$\rho_{всп} \approx \rho_0 / (K_{всп} - 1) \quad (13)$$

где ρ_0 и $\rho_{всп}$ – плотности монолитного и вспененного материалов ($г/см^3$).

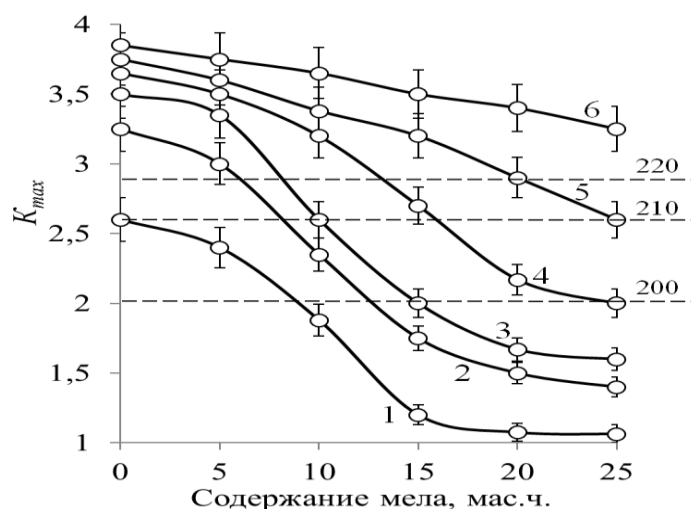


Рис. 30 Зависимости максимальных кратностей (K_{max}) вспенивания наполненных мелом ПВХ композиций, модифицированных ДОФ при 210 °С. Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20 масс.ч.. Штриховые линии обозначают уровни K_{max} , соответствующие значениям исходной ПВХ композиции без мела и ДОФ при различных температурах (числа у линий)

При сравнении рис. 29б и рис. 30 можно отметить почти полную симбатность изменения $K_{всп}$ и G . Из этих рисунков видно, что введение в ПВХ композицию 10 м.ч. мела сопоставимо со снижением температуры расплава на 10 градусов с 210 до 200. С другой стороны, введение в эту композицию ПВХ (уже содержащую 10 масс.ч. мела) дополнительно порядка 7,5 м.ч. ДОФ сопоставимо с эффектом от повышения температуры процесса вспенивания на 20 градусов (с 200 до 220). В этом проявляется принцип температурно-концентрационной аналогии. Введением 5 м.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 ПВХ композиции со сравнительно высоким содержанием наполнителя в присутствии ДОФ могут иметь $K_{max}=3.5-3.8$, приближающиеся к предельным значениям ($K_{пред}$). Если бы реальные значения $K_{всп}$ достигали расчетных $K_{пред}=3.8-4.1$, плотность исходных ПВХ композиций должна была бы составить $\rho_{всп}<0.5\text{г/см}^3$. У реальных наполненных и модифицированных ДОФ систем K_{max} составляли 3-3.5, а реальные $\rho_{всп}$ в зависимости от степени наполнения варьировались от 0.6 до 0.75 г/см³. Это несколько выше, чем дает расчет по формуле (13), но пропорциональность $\rho_{всп}$ и $1/(K_{всп}-1)$ при этом сохраняется.

Результаты обработки кинетических кривых вспенивания наполненных мелом и модифицированных ДОФ ПВХ композиций приведены на рис. 31а.

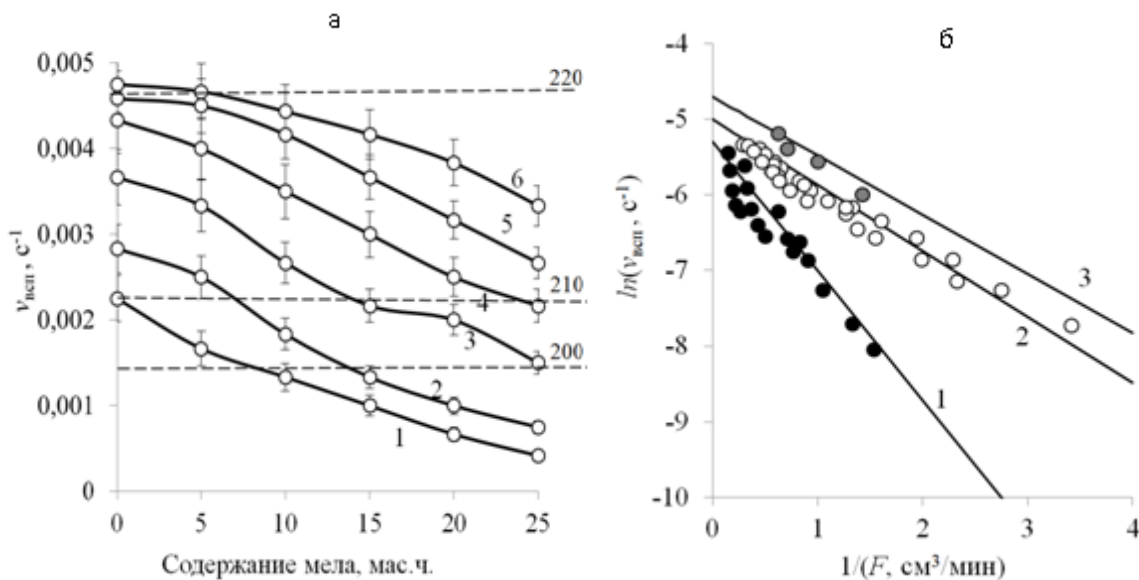


Рис. 31 Зависимости усредненных скоростей вспенивания ($v_{всп}$) наполненных мелом ПВХ композиций, модифицированных ДОФ от содержания мела (а) и от текучести расплава F (б) Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 1; 3 – 5; 4 – 10; 5 – 15; 6 – 20 масс.ч.. Штриховые линии обозначают уровни $v_{всп}$, соответствующие значениям исходной композиции без мела и ДОФ при различных температурах (числа у кривых)

Из этого рисунка видно, что описанная ранее температурно-концентрационная аналогия соблюдается и в случае зависимостей $v_{всп}$ от состава. Была сделана попытка универсальным математическим соотношением (аналогичным уравнения (3) в раздел 2.2.5) описать связь скорости вспенивания с текучестью различных по составу композиций, объединив данные рис. 29б и 31а, 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 уравнения (14), для всех исследованных составов и температур приведены на рис. 31б.

$$\ln(v_{всп}) = A - b/F = \ln(v) - b/F \quad (14)$$

где F – показатель текучести ПВХ композиции (см³/мин); A , b , v – константы уравнения (14).

Это уравнение можно представить в более удобном для анализа виде:

$$v_{всп} = v_0 \exp(-b/F) \quad (15)$$

где v_0 – предельная скорость вспенивания (с⁻¹). F – показатель текучести ПВХ композиции (см³/мин); b – константа ($b = A \exp(E_b/RT)$) (мин/см³).

В таблице 27 приведены значения v_0 , определенные с использованием данных рис. 31б, как $v_{всп}$ при $1/F = 0$, то есть при отсутствие вязкого сопротивления росту пузырьков.

Оказалось, что энергия коэффициент E_b близок по величине к энергии активации разложения АДКА (около 70 кДж/моль). Одновременно коэффициент v_0 близок по величине

к соответствующему коэффициенту $v_{\text{АДКА}}$, рассчитанной по формуле (9), исходя из скорости выделения газа при разложении АДКА (например, ниже для пунктирной кривой на рис. 14а).

То есть точки на оси ординат рис. 31б при $F \rightarrow \infty$ («нулевой» вязкости расплава) связаны с разложением порофора, но с увеличением вязкости расплава все в большей степени начинает превалировать реологический фактор. Снижение v_0 относительно $v_{\text{АДКА}}$ при высоких температурах можно объяснить влиянием термодеструкции и структурирования ПВХ.

Таблица - 27 Коэффициенты b и v_0 уравнения (15) и значения скоростей разложения АДКА

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

Если пренебречь входовыми потерями при определении G и допустить, что вязкость расплава при вспенивании $\eta \approx 1/F$, можно преобразовать уравнение (15) в уравнение подобное известному экспоненциальному уравнению 3 (раздел 2.2.5):

$$v_{\text{всп}} \approx v_0 \exp(-c\eta) \quad (16)$$

Уравнения (3) и (16) различаются по форме, но дают схожие по физическому смыслу результаты. Однако уравнение (15) применимо именно к вспенивающимся композициям с химическими газообразователями. Кроме того оно позволяет прогнозировать, хотя и неидеально, результаты вспенивания различных по составу композиций, объединив уравнения 15 и уравнения 6 (раздел 3.1). Оказалось, что 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). То есть вспенивание пластифицированного ПВХ имеет характер, отличный от вспенивания жесткого. Для жестких ПВХ композиций реологический фактор становится основным. То есть именно реологическая характеристика F (или, в более общем виде, ПТР*) определяет кинетику вспенивания жестких ПВХ композиций.

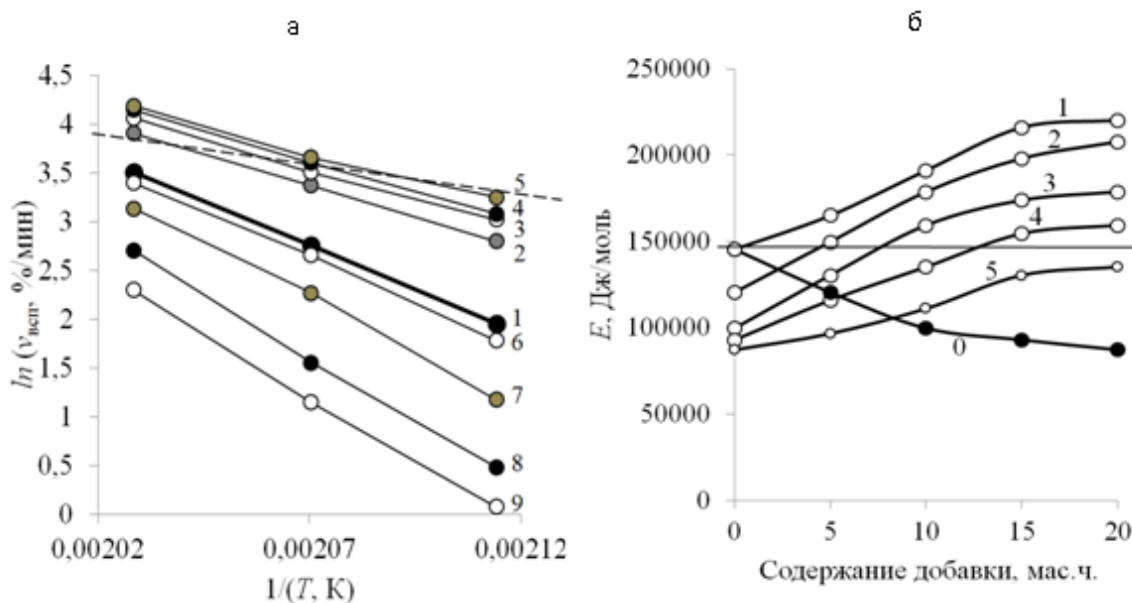


Рис. 32 Графическая интерпретация уравнения (7 в раздел 3.1) для ПВХ композиций (а) и рассчитанные на его основе величины энергии активации (E) процесса вспенивания (б) Содержание ДОФ: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20 мас.ч.. Содержание мела: 1 – 0; 6 – 5; 7 – 10; 8 – 15; 9 – 20 мас.ч.. Штриховая линия, относится к процессу разложения АДКА

Появляется возможность оценить $K_{всп}$, если известны их G (или F) и $\tau_{стр}$:

$$K_{всп} \approx 1 + v_{адка} (\tau - \tau_{инд}) \exp(-b/F) \quad \text{и} \quad K_{макс} \approx 1 + v_{адка} (\tau_{стр} - \tau_{инд}) \exp(-b/F) \quad (17)$$

где τ – время процесса вспенивания при беспрессовой технологии (мин). При $\tau \rightarrow \tau_{стр}$, $K_{всп} = K_{макс}$. Результаты обработки представлены на рис. 32а. Коэффициент $\tau_{инд}$ определяется продолжительностью индукционного периода разложения АДКА, и в этом заключается связь процесса вспенивания жестких ПВХ композиций и разложения АДКА.

Оказалось, что величина $\ln(D)$ у исходной ненаполненной композиции составляет около 40, что соответствует $v_{всп} \approx 5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$. При наполнении, она возрастет, а при введении ДОФ снижается, что можно связать с соответствующими изменениями подвижности макромолекул ПВХ при наполнении и пластификации. Значения расчетных величин E приведены на рис. 32б. У исходной ПВХ композиции E существенно превышает энергию активации разложения АДКА, но близка к величине энергии активации вязкого течения ПВХ. Аналогичный результат был получен при сопоставлении E вспенивания АДКА композиций на основе ПЭВП с энергией активации вязкого течения ПЭ (табл. 22 раздел 3.1).

3.5 ХАРАКТЕРИСТИКИ ВСПЕНЕННЫХ ПВХ МАТЕРИАЛОВ

Основная цель данной части работы – продемонстрировать возможность получения при помощи простой технологии, подобной технологии компрессионного формования, вспененных материалов с переменной плотностью по толщине образца (получение вспененных композиций с градиентом плотности). В частности представлены результаты исследования влияния температуры нагреваемой поверхности и времени выдержки материала на распределение плотности и механические свойства конечных материалов. 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).

Получение вспененных материалов с использованием технологии компрессионного формования, заключается в предварительном смешении полимерных порошков и порошкообразного вспенивателя, которое производится чаще всего с использованием экструдера, с последующим размещением материала между двумя нагретыми подложками (пластинами) – рис. 33. Повышенное давление, создаваемое в зазоре между пластинами, определяет форму конечного материала, а высокая температура необходима для активации процесса разложения вспенивающего агента, который разлагается с выделением газа.

Давление снижается через несколько минут после начала обработки, при этом сброс давления осуществляется скачкообразно, что создает условия для нуклеации газовых пузырьков и их дальнейшего роста. На конечной стадии процесса материал охлаждается чаще всего с использованием холодной воды в качестве хладагента.

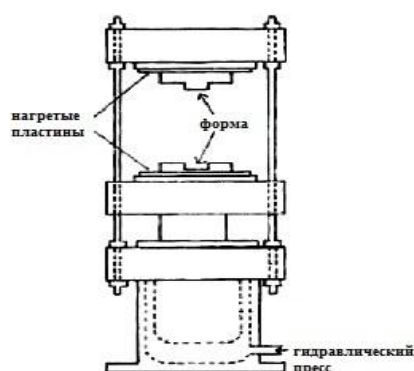


Рис.33 Схематическое изображение технологического процесса компрессионного формования

Правильный выбор температурного режима позволяет контролировать среднюю плотность образцов и распределение газовых ячеек по толщине и размерам за счет регулирования таких параметров как вязкость расплава, степень и кинетика газовыделения и скорость диффузии газа. Для успешного протекания процесса необходимо задавать

температуру в диапазоне от минимальной, достаточно для обеспечения требуемых значений вязкости (подвижности) композиции, достаточных для обеспечения возможности формирования и роста газовых пузырьков, до максимальной, выше которой могут протекать нежелательные процессы разрушения газовых пузырьков [8].

Для проведения экспериментов в настоящей работе была выбрана композиция на основе ПВХ, содержащая ТОСС и продукт *Irganox1035* в качестве термостабилизаторов, АДКА в качестве химического вспенивателя, а также *Ca/Zn* стеарат в качестве активатора разложения порообразователя. Помимо этого в композиции использовался окисленный полиэтиленовый воск в качестве добавки для снижения внутреннего трения, пластификатор диоктилфталат (ДОФ), а также тонкодисперсный карбонат кальция (мел) в качестве агента, способствующего нуклеации газовых пузырьков (Таб. 28).

Таблица 28. Состав вспениваемой композиции на основе ПВХ

Компонент	ПВХ	ТОСС	АДКА	<i>Irganox-1035</i>	<i>Ca/Zn</i> стеарат	ПЭ Воск	ДОФ	Мел
Содержание (масс. ч.)	100	4	1	1	1	3	4	10

Плотность вспененных материалов в настоящей работе оценивалась по отношению массы к объему образца известной формы согласно стандартной методике (*ASTMD1622 Standard*). На рис. 34. Приведены кинетические зависимости средней плотности образцов при различных температурах вспенивания. Как видно из представленных данных полученные зависимости имеют экстремальный характер: плотность пены снижается до определенного уровня за счет интенсификации процесса разложения газообразователя, после чего увеличивается вследствие увеличения вязкости расплава на фоне повышения вязкости матрицы ПВХ и снижения содержания газа в материале.

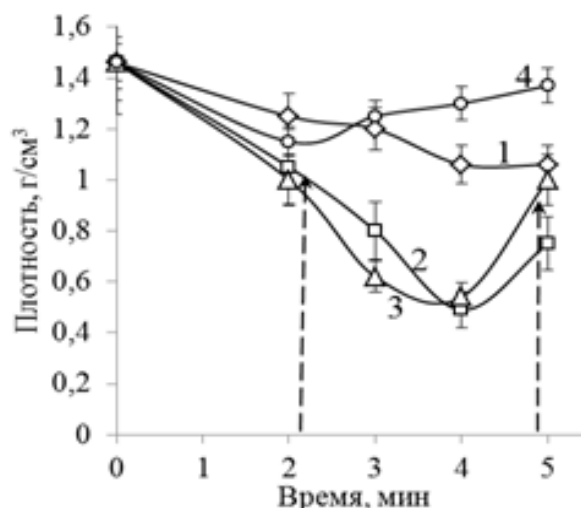


Рис.34 Влияние времени выдержки под давлением (10 МПа) при прессовании на плотность образцов из жесткой ПВХ композиции, T : 1 – 190; 2 – 200; 3 – 210; 4 – 220 °C. Штриховые границы относятся к 210°C

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 °C, как и ранее, приближаются к 3,0. Это позволяет использовать для прогнозирования результата вспенивания предложенные выше уравнения, приняв $\tau_{инд}=0$. Согласно представленным данным в качестве оптимальных условий синтеза жестких вспененных композиций на основе ПВХ можно указать время выдержки в диапазоне 2,3-4,8 мин при температуре порядка 210°C (пунктирная линия на рис. 34).

Методом оптической микроскопии с использованием портативного цифровой USB микроскоп *DIGIMICROMINI* были получены микрофотографии образцов при оптимальных параметрах процесса. Изображения обрабатывались с использованием программного обеспечения *Digi.Miniver*. 3.1. На рис. 35 представлены увеличенные изображения объемного и поверхностного слоя вспененной композиции. Как видно из рисунка численная концентрация газовых пузырьков и их распределение по размерам существенно зависят от положения выбранного для съемки участка поверхности.

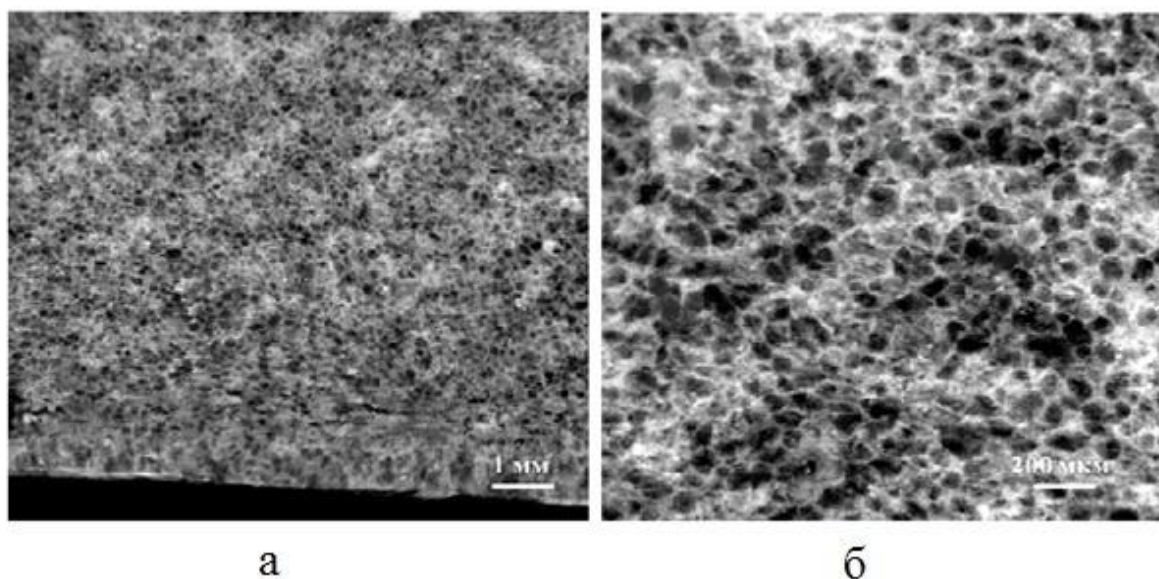


Рис.35 Микрофотографии образца вспененного ПВХ (увеличение x40). а – участок вблизи поверхности, б – объемный участок.

В таблице 29 представлены некоторые физико-механические показатели вспененных композиций, различающихся конечной плотностью композиции.

Таблица 29. Некоторые физические и физико-механические свойства вспененных композиций выбранного состава с различной плотностью пены.

Плотность (кажущаяся)	Характеристика	Единица изм.	Значение	Отклонение	ГОСТ
750 кг/м ³	Содержание газовой фазы	%	48	-	$(\rho_0 - \rho) / \rho_0$
	Прочность при статическом изгибе	МПа	29	±2,5	ГОСТ 4648-71
	Ударная вязкость по Шарпи (без надреза)	кДж/м ²	7,0	±0,5	ГОСТ 4647-80
	Твердость по Бринеллю	Н/мм ²	53	±2,5	ГОСТ 4670-91
500 кг/м ³	Содержание газовой фазы	%	66	-	$(\rho_0 - \rho) / \rho_0$
	Прочность при статическом изгибе	МПа	23,0	±2,5	ГОСТ 4648-71
	Ударная вязкость по Шарпи (без надреза)	кДж/м ²	4,0	±0,5	ГОСТ 4647-80
	Твердость по Бринеллю	Н/мм ²	25	±2,0	ГОСТ 4670-91

Как видно из представленных данных, прочностные свойства материала существенно зависят от средней плотности: прочность, твердость и ударная вязкость закономерно снижаются при увеличении пористости. Подобная резкая зависимость прочностных свойств материала от плотности однозначно подразумевает существенное влияние получаемого распределения пор по толщине образца на свойства материалов с градиентом пористости, что требует проведения дополнительных исследований. Использование в аналогичной ПВХ композиции 30%-ного концентрата АДКА в матрице сэвилена 11607-040 (ТУ 6-05-1636-78) позволило получить наполненные мелом экструзионные образцы с плотностью менее 450 кг/м³.

4. 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 ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ

- ПВХ – поливинилхлорид
ПЭВП – полиэтилен высокой плотности
ФВА- физические вспенивающие агенты
ХВА- химическиевспенивающие агенты
ТОСС – трехосновой сульфат свинца
АДКА- азодикарбонамид
МУ - модификатор ударной прочности
МП- модификатор перерабатываемости
ПВ- полиэтиленовый воск
ПВО- окисленный ПЭ воск
ДОФ- диоктилфталат
СК - стеариновая кислота
МСГ- моностеарат глицерина
ВПА- воск полиамидный
ВПЭ- воск полиэфирный
ДСК- дифференциальной сканирующей калориметрии

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения: Моногр./ ВГУ. Владимир, 2003. 5 С.
2. Sahin E., Mahlicli F.Y., Yetgin S., Balkoёse D.. Preparation and characterization of Flexible poly(vinyl chloride) foam films// J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P.1448–1455.
3. Lee S.T.. Foam extrusion: Principles and Practice. CRC Press LLC.2000. USA.
4. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В.. Газонаполненные пластмассы: учеб. пособие – Владимир: Изд-во ВГУ. 2008. 152 С. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров – М.: Наука, 1980, 504 С.
5. Клемпнер Д., Сендиджаревич В.. Полимерные пены и технология вспенивания // перевод с англ. под ред. А. Чеботаря – Спб.: Профессия. 2009.
6. Grossman R.F.. Hand book of vinyl formulating, Second Edition. Copyright 2008 John Wiley & Sons, Inc, 531
7. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч.. Поливинилхлорид. Пер. сангл. Под ред. Г.Е. Заикова. СПб, издательство “Профессия”, 2007. 728 С.
8. Eaves D.. Handbook of polymer foams, Rapra Technology Limited, 2004 , UK, P.123.
- 9- Володин В. П.. Экструзия профильных изделий из термопластов, «Профессия» Санкт-Петербург , 2005. 266 С.
10. Matuana L. M., Mengeloglu F.. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/ wood - flour composites// J. Vinyl & Addit. Techno. 2001. V. 7. N. 2. P.67-69.
- 11- Matuana L.M., Park C.B., Balatinecz J.J.. Processing and cell morphology relationships for microcellular foamed PVC/wood-fiber composites// Polym. Eng. & Sci. 1997. V.37. N.7. P.1137-1147.
- 12- Kim K.U., Kim B.C., Hong S.M., Park S.K.. Foam processing with rigid poly(vinyl chloride)// International Polymer Processing. 1989. V. 4. N. 4. P. 225–231.
- 13- Schipper P.S., Black J., Dymek T.. Foamed rigid vinyl for building products //J. Vinyl Addit. Techno. 1996. V. 2. N.4. P. 304-309.
- 14- Thomas N.L. // Prog. Rubber Plast. Technol. 1998. V.14, N. 3. P. 129.
15. Thomas N.L, R Harvey .J.. Statistical experimental design to optimize formulations for foam vinyl applications// J.Vinyl & Additi Techno. 1999. V.5. N. 2. P.63-70.
16. Patterson J., Szamborski G.. Expanding PVC as a building material// J. Vinyl Additi. Techno. 1995. V. 1. N. 3. P. 148-154.
17. Collington K.. Chemical expansion systems// Proceedings of Cellular Polymers I. 1991, N.22, Rapra Technology Ltd., Shrewsbury, UK.

18. Douibi A., Gouisse L., Guessoum M., Benachour D.. Effect of PVC resin and its additives on the decomposition temperature of a chemical blowing agent (Azobisformamide)// *Inter. J. Eng. & Techno.* 2014. V. 14. N. 2. P. 60- 64.
19. Wight F. R.. Thermal decomposition of azobisformamide in high-density polyethylene and poly(vinyl chloride)// *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1977. V. 16. N. 4. P.481-482.
20. Demir H., Sipahioglu M., Balkose D., Ulku S.. Effect of additives on flexible PVC foam formation// *J. Mater. Process. Techno.* 2008. V.195. P. 144–153.
21. Wang M., Li H., Tang X., Huang X.. Effect of calcium stearates and zinc stearates on polyene formation of poly(vinyl chloride) under degradation// *J. Elast. & Plast.* 2012. V.45. N. 2. P.173–186.
22. Bensemra N., Tran V.H., Michel A., Bartholin M., Guyot A.. Thermal dehydrochlorination and stabilization of poly (vinyl chloride) in solution. III: -Zn Ca stearates as stabilizers// *Polym. Degrad. Stab.* 1989. V. 24. P. 33–50.
23. Stipanelov V.N., Klaric I., Roje U.. Effect of Ca/Zn stabiliser on thermal degradation of poly (vinyl chloride)/chlorinated polyethylene blends// *Polym. Degrad. Stab.* 2001. V.74. P. 203–211.
24. Abbas K. B., Sorvik E.M.. Heat stabilizers for poly (vinyl chloride). I. Synergistic systems based on calcium/zinc stearate// *J. Vinyl Addi. Techno.* 1980. V. 2. P. 87–94.
25. Balkose D., Gokcel H.I., Goktepe S.E.. Synergism of Ca/Zn soaps in poly (vinyl chloride) thermal stability// *Eur. Polym. J.* 2001. V. 37. P. 1191–1197.
26. Thomas N.L. Calcium/zinc stabilisers for PVC pressure pipe// *Plast. Rubber Compos. Process Appl.* 1993. V. 19. P. 263–271.
27. Wang M., Xu J.Y., Wu H., Guo S.Y.. Effect of pentaery thritol and organic tin with calcium/zinc stearates on the stabilization of poly (vinyl chloride)// *Polym. Degrad. Stab.* 2006. V. 91. P. 2101–2109.
28. Mckensey M.W., Willis H.A., Owen R.C., Michel A.. An infra-red spectroscopic study of the stabilization of poly (vinyl chloride) by zinc and calcium stearates// *Eur. Polym. J.* 1983. V. 19. P. 511–515.
29. Benavides R., Edge M., Allen N.S.. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). I. Influence of pre-heating on melt complexation// *Polym. Degrad. Stab.* 1994. V. 44. P. 375–378.
30. Benavides R., Edge M., Allen N.S.. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly (vinyl chloride): II. Influence of pre-heating on induction times and carbonyl formation// *Polym. Degrad. Stab.* 1995. V. 49. P. 205–211.

31. Benavides R., Edge M., Allen N.S., Shah M., Tellez M.M.. The mode of action of metal stearate stabilisers in poly(vinyl chloride). III: Influence of pre-heating on polyene formation and secondary reactions// *Polym. Degrad. Stab.* 1995. V. 48. P. 377–385.
32. Xu J.Y., Guo S.Y.. Study on the formation of complex of CaSt₂-ZnSt₂ and its effect on the thermal stability of PVC// *Polym. Mater. Sci. Technol.* (In Chinese). 2005. V. 2. P. 241–244.
33. Tu C.F.. Gas evolution characteristics of blowing agent/stabilizer systems for semi-rigid expandable PVC// *SPE Technical Papers*. 1977. V. 20. P. 211.
34. Wang M., Li H., Huang X., Yi L.. Zinc maleate and calcium stearate as a complex thermal stabilizer for poly(vinyl chloride)// *J. Vinyl & Addi. Techno.* 2014. V. 20. N. 1, P. 1–9.
35. Thomas N.L.. Cellular PVC-U: Current Technology and Future Challenges// *J. Cell. Plast.* 2007. V. 43. P. 237-255.
36. Eaves D.. *Polymer Foams – Trends in Use and Technology*, Rapra Technology Limited, UK. 2001, P.114.
37. Kovařík P., Klein E., Valko L.. Kinetic study of action of additives in poly(vinyl chloride) stabilizer systems I. sterically hindered phenolic antioxidants// *Chem. Papers*. 1997. V. 51. N. 5. P.245-251.
38. Renshaw J.T., Cannon J.A.. Antioxidant- associated color problem in vinyl foam// *Polym. Eng. Sci.* 1974. V. 14. N. 6. P.473-477.
39. Latocha C., Uhniat M.. Interaction of the thermal decomposition products of azodicarbonamide with some antioxidants in polyethylene// *Polym. Degrad. Stab.* 1989. V. 23. P. 193-199.
40. Hurnik H.. *Plastics additives handbook*. Gaechter R. and Mueller H. 1985/ Hanser/ Munich / P. 619
41. Thomas N.L., Eastup R.P., Quirk J.P.. Aspects of formulation technology of rigid poly(vinyl chloride) foam// *Plastics, Rubber and Composites: Processing and Applications*. 1997. V. 26. N. 2. P. 47-54.
42. Thomas N.L., Harvey R.J.. Statistical experimental design to optimize formulations for foam vinyl applications, *Foamplas'98*, 1998. P. 55.
43. Kim K.U., Park T.S., Kim B.C. // *J. Polym. Eng.* 1986. V. 7. N.1. P.5.
44. Douibi A., Benachour D., Hellati A.. Synergic effect of a combined use of two chemical blowing agents on the foaming efficiency of an extruded rigid PVC compound// *Inter. J. Eng. & Techn.* 2014. V. 14. N. 1. P.135-141.
45. Bledzki A.K., Faruk O.. Injection molded microcellular wood fiber–polypropylene composites// *Compos Pt A-Appl. Sci. Manuf.* 2006. V.37. P.1358–1367.
46. Ханс Цвайфель, Ральф Д. Майер, Михаэлла Шиллер. Добавки к полимерам (справочник).6-е издание. Издательство “Профессия”, Спб, 2010-1142с. (H. Zweifel, R.D.

- Maier, M. Schiller, *Plastics Additives Handbook*, 6th Edition, Hanser, 2009).
47. Reyes-Labarta J.A., Marcilla A.. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide// *J. Appl. Polym. Sci.* 2008. V. 107. P. 339–346.
48. Garcia J.C., Marcilla A.. Rheological study of the influence of the plasticizer concentration in the gelation and fusion processes of PVC plastisols// *Polymer*. 1998. V. 39. N. 15. P.3507- 3514.
49. Petchwattana N., Bledzki S.C.. Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull // *Mater. & Desi.* 2011. V. 32. P. 2844–2850.
50. Xu X., Chen Si. , Tang W. , Q. Yingjun, W. Xu. Synthesis and application of uracil derivatives as novel thermal stabilizers for rigid poly(vinyl chloride)// *Polym. Degra. and Stab.* 2013. V. 98. P. 659-665.
51. Bhatti A.S., Dollimore D.. The thermal decomposition of azodicarbonamide// *Thermochemica Acta.* 1984. V. 76. P.63-77.
52. Химические добавки к полимерам :Справ. 2-е изд., перераб. и доп. /Под ред. И.П. Масловой. - М.: Химия, 1981. - 272 с.
53. Villamizar C.A., Han C.D.. On bubble dynamics in structural foam injection molding , *Soc. Plast. Eng.: 35th Annu. Techn. Conf. Montreal.* 1977. P. 220-222.
54. Han C.D., Yoo H.. Control of the bubble growth in structural foam processing, *37th Annu. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng, New Orleans, 1979. Greenwich, Conn., 1978.* P.470 - 472.
55. Пат. 441076 Австралия. Gas producing compositions containing azodicarbonamide /Takahashi Toshimasa. Заявл. 08.07.69. Оpubл. 03.10.73.
56. Пат. 4259453 США. Activation of blowing agents /Uniroyal Inc. Заявл. 04.06.80. Оpubл. 31.03.81
57. Заявка 55-22971 Япония. Стабильные белые пенополиолефины / ЯмагутаТоёси, Сасама Аицо. Заявл. 09.08.78. Оpubл. 19.02.80.
58. Пат. 70682 СРР. Agent de expandarepentrumase plastice /Manca Gheorghe. Заявл. 04.11.76. Оpubл. 10.06.80.
59. Заявка 53-50277 Япония. Пенополиэтилен с однородной микро-ячеистой структурой /Ямамото Хироаки, Мияхару Масару, Хисано Дзюньити и др. Заявл. 18.10.76. Оpubл. 08.05.78.
60. Mabguarnera S.C., Manisali A.. The effects of processing parameters on the tensile properties of weld lines in injection molded thermoplastics// *Polym. Eng. andSci.* 1981. V. 21. N 10. P.596 - 593.
61. Маслова И.П., Пугачева Л.А.. Получение и применение вспенивающих агентов для полимерных материалов в СССР и за рубежом // *Сопоставительные обзоры по отдельным производствам химической промышленности. Вып. 3.* - М.: НИИТЭИ, 1968, 49 - 115 С.

62. А. с. 526631 СССР. Композиция для получения вспененного полиолефина //Ларионов А.И., Матюхина Г.Н., Покровский Л.К. Заявл. 19.03.74. Опубл. 06.01.77. Бюл. № 1.
63. Васин А.Я., Макаров Г.В., Маринина Л.К. и др. Кинетика термического разложения азосоединений // Известия вузов. Химия и хим. технология. 1980, Т. 23, № 9, 1070 - 1074 С..
64. Pastusakova V., Rychla L., Svoboda J., Simone k J Studium kinetikurozkladu azodikarbonamidu metodou DSC, TERMANAL – 1982: 9 Celoslat, konf. term. anal. Bratislava, 1982. S. 191 - 192, 274.
65. Гмызина Р.Н., Мишина И.М., Пугачева Л.А., Вспенивающие агенты для поливинилхлоридных пенопластов. – М.: НИИТЭХИМ, 1984. 42 С. (Химикаты для полимерных материалов).
66. Gachter R., Muller H.. Handbook of synthetic additives, Carl Hanser Verlag. 1979 Munich
67. Witco Chem. Corp., Mark – 1501, //Plast. Eng. 1981. V. 37. N. 3. P. 1-57.
68. Prispeverk A.S.. k studiu tvorby lehcenych plastu. Zkoumani aktivovane horozkladu azodikarbonamidu (AZDA) termogravimetrickou analysou //Plasty a Kauc. 1982, V. 19. № 10. S. 325 - 328.
69. Reyes-Labarta J.A., Olaya M.M., Marcilla A.. DSC study of transitions involved in thermal treatment of foamable mixtures of PE and EVA copolymer with azodicarbonamide// J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 102. N. 3. P. 2015–2025.
70. Reyes-Labarta J.A., Marcilla A.. Kinetic study of the decompositions involved in the thermal degradation of commercial azodicarbonamide// J. Appl. Polym. Sci. 2008. V.107. N.1. P.339–346.
71. Zoller A., Marcilla A.. DSC study of foamable poly (vinyl chloride-co-vinyl acetate) plastisols of different commercial plasticizers// J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P. 3314–3321.
72. Velickovic S.J., Stojkov D., Popovic W.G., Brankov K., Cvorkov L.. The effects of plasticizers on the properties of poly(vinyl chloride) foams// J. Vinyl. & Addi. Techno. 2002. V. 8. N. 2. P.159-165.
73. Kosuda T., Okada T., Nozaka S., Matsuzawa Y., Shimizu T., Hamanaka S., Mishima S., Characteristics and mechanism of low temperature dehydrochlorination of poly(vinyl chloride) in the presence of zinc(II) oxide// Polym. Degrad. Stab. 2012. V. 97. P.584-591.
74. Минскер К.С., Федосеева Г.Т.. Деструкция и стабилизация поливинилхлорида. – М.: Химия, 1982. 196 С.
75. Малкин А.Я., Вольфсон С.А., Кулезнев В.Н.. Полистирол. Физико-химические основы получения и переработки. М.: Химия, 1973. 190 С..
76. S. F. Erfahrungen uber die Herstellung von Profilen aus PVC hart-Struktur schaumstoff //Plastverarbeiter. 1975, Bd. 26, № 10. S. 588 – 592.
77. Singleton C., Isner J., Gezovich D.M., Tsou P.K.C., Geil P. H., Collins E.A.. Processing,

- Morphology, Property studies of poly(vinyl chloride)// Polym. Eng. and Sci. 1974. V. 14. N. 5. P. 371- 381.
78. Гузеев В.В., Борт Д.Н., Передерева С.И.. Электронно-микроскопическое изучение распределения аэросила в пластифицированном поливинилхлориде //Коллоидный журнал. 1971. Т. 33. № 3. 349- 351 С..
79. Козлов В.П., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. – М.: Химия, 1982. 222 С..
80. Съвместно Г.Т.. Действие на различни пластификатори върку свойствата на поливинилхлоридни композиции // Годишин. Висш. хим.-технол. институт. 1972. Т.19. № 13, 177- 192 С..
81. Freemott J.H.. Liquid colorants they have a lot going for them// J. Plast. Eng. and Sci. 1974. V.34. N. 8. P.40– 41.
82. Deanin R.D., Kapasi V.C., Copoulos C.N., Picard R.S.. Structure and properties of flexible vinyl foam// Polym. Eng. And Sci. 1974. V. 14. N. 3. P. 193- 201.
83. Тагер А.А.. Физикохимия Полимеров. 3-е изд., перераб. - М.: Химия, 1978, 544 С..
84. Пат. 4152495 США., Foamed thermoplastic resin composition containing multiple stage polymeric modifiers /Labar Russell A. Заявл. 06.04.76. Опубл. 01.05.79.
85. Seers J.K., Darby J.R., The technology of plasticizers, John Wiley and Sons, New, 1982, P. 152.
86. Titow W.V., PVC Plastics, Elsevier Applied Science, 1990, London.
87. Titow W.V., PVC Plastics: Properties, Processing and Applications, Elsevier Applied Science, New York, 1990.
88. Matuana L.M., Park C.B., Balatinecz J.J.. Characterization of microcellular foamed pvc/cellulosic-fibre composites// J. Cell. Plast. 1996. V. 32. P. 449-469.
89. Wang C., Leung S.N., Bussmann M., Zhai W.T., Park C.B.. Numerical investigation of nucleating-agent-enhanced heterogeneous nucleation// Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V.49. P.12783– 12792.
90. Leung S.N.S.. Mechanism of cell nucleation, growth, and coarsening in plastic foaming: theory, simulation, and experiment, Ph.D. Thesis, University of Toronto. Available at: https://tspace.library.utoronto.ca/.../Leung_Siu_NS_200911_PhD_thesis.pdf
91. Daniels P.H.. Optimization of plastisol processes by dynamic mechanical analysis// J. Vinyl Addi. Techno. 2007. V. 13. N. 3. P.151-154.
92. Tu C. F., Dynamic heat stability of expandable semi-rigid PVC// J. Cell. Plast. 1978. V.14. P. 92
93. Zoller A., Marcilla A.. Soft PVC foams: study of the gelation, fusion and foaming processes. III. mixed phthalate ester plasticizers// J. Appl. Polym. Sci. 2012, V. 124, P. 2691–2701.

94. Zoller A. , Marcilla A.. Soft PVC foams: study of the gelation, fusion, and foaming processes. I. phthalate ester plasticizers// J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P.1495–1505.
95. Kaewkraisorn K., Phattanarudee S.. Influence of environmentally friendly plasticizers on cellular morphology and mechanical properties of flexible PVC foam// Sci. J. UBU. 2010. V. 1. N. 1. P. 58-66.
96. Марков А.В., Технология ориентированных многокомпонентных полимерных пленок : дис. д-ра техн. наук. – М., 2006.
97. Пат. 3810964 США. Process for extruding a foamed closedcell polyolefin extrudate substantially free from cell collapse by use of a barrier material. / Ehrenfreund Herbert A. Заявл. 20.09.71. Оpubл. 14.05.74.
98. Decker R.W.. The role of lubricants in rigid PVC foam processing// J. Vinyl and Addi. Techno. 1996. V. 2. N. 2. P. 121- 124.
99. Минскер К.С., Карнагаева Л.Н.. Классификация смазок для ПВХ// Пластические Массы. 1977. №1, 29-31 С..
100. Лапутько Б.Н.. Оценка эффективности и выбор оптимального количества смазок для переработки непластифицированных композиций ПВХ// Пластические Массы. 1991. №7. 43-45 С..
101. Минскер К.С., Федосеева Г.Т.. Деструкция и Стабилизация Поливинилхлорида - М.: Химия, 1979, 424 С..
102. Марна Л.А.. Металл содержащие лубриканты для ПВХ-композиций, диссертация кандидата химических наук, Казань, 2008.
103. King L.F., Noel F.. Characterization of lubricants for polyvinyl chloride// Polym. Eng. and Sci. 1972, V. 12, N. 2. P. 112-119.
104. Treffler B.. Impact of lubricants on processing behavior of U-PVC// Plastics, Rubbers and Composites. 2005, V. 34, N. 3, P.143-147.
105. Заявка 3002753 ФРГ. Lusatstoff in Granuldtform fur Thermoplaste /Nicalaus Manfred. Заявл. 24.01.80. Оpubл. 30.07.81.
106. Pedersen T.C.. Process and material considerations in the industrial application of lubricants in rigid pvc extrusion external// J. Vinyl Techno. 1984. V. 6. N. 3. P. 104-109.
107. Chen C.H., Lo Yu.W.. Influences of chlorinated polyethylene and oxidized polyethylene on the fusion of rigid poly(vinyl chloride) compounds// J. Appl. Polym. Sci. 1999. V.74. P. 699–705.
108. Page I.B. / SPE ANTEC Tech. Papers. 1994. N. 40. P. 3485-3488.
109. Szamborski G., Pfennig J.. Formulating technology for rigid cellular PVC sheet// J. Vinyl Technol., 1992. V. 14. N. 2, P.105-109.
110. Ide F., Okano K.. Effects of blending acrylic polymers on the physical properties and processing behaviour of poly(vinyl chloride)// Pure & Appl. Chem. 1981. V.53 P. 489-499.

111. Haworth B., Chua L., Thomas N.L.. Elongational deformation and rupture of rigid PVC compounds for foam extrusion// *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. 1994, V.22, N.3, P.159-169.
112. Pfenning J.L., Ross M.// *PVC 90*. 1990, N.10, Brighton, UK.
113. Kitai K., Holsopple P., Okano K.. Selecting the proper process aid for the application// *J. Vinyl Techno*. 1992. V.14. N. 4. P. 211-217.
114. Diaz C.A., Matuana L.M.. Continuous extrusion production of microcellular rigid PVC// *J. Vinyl & Addi. Techno*. 2009. V.15. N. 4. P.211–218.
115. Mengeloglu F., Matuana L.M.. Foaming of rigid PVC/wood-flour composites through a continuous extrusion process// *J. Vinyl & Addi. Techno*. 2001. V. 7. N. 3. P. 142-148.
116. Szamborski G.. Formulating technology for rigid cellular PVC sheet. *SPE Vinyl RETEC 1991*.
117. Patterson J., Vinyl foam: Effect of Density on Physical Properties// *J. Vinyl & Addi. Techno*.1998. V. 4. N. 1. P.26-29.
118. Кулезнев В.Н., Гусева В.К.. Основы технологии переработки пластмасс, М.: Химия, 2004. 600 С..
119. Azimipour B., Marchand F., Effect of calcium carbonate particle size on PVC foam// *J. Vinyl & Addi. Techno*. 2006. V. 12. P. 55-57.
120. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ, Под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание Пер. сангл. подред. В.В. Гусеева 2009 г. С.480.(Richard F. Grossman //Handbook of Vinyl Formulating// Second Edition // 2008 by John Wiley & Sons, Inc. //Page: 419).
121. Jiang H., Kamdem D.P.. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites: A literature review// *J. Vinyl & Addi. Techno*. 2004. V. 10. N. 2. P. 59–69.
122. Matuana L.M., Park C.B., Balatinesc J.J.. Cell morphology and property relationships of microcellular foamed PVC/wood-fiber composites// *Polym. Eng. Sci*. 1998. V.38. N. 11. P.1862-1872.
123. Dey S.K., Jacob C., Xanthos M.. Inert-gas extrusion of rigid PVC foam// *J. Vinyl & Addi. Techno.*, 1996. V. 2.N.1. P.48-52.
124. Park C.B., Behravesh A.H., Venter R.D., Low density microcellular foam processing in extrusion using CO₂ // *Polym. Eng. Sci*. 1998.V. 38. N.11. P.1812–1823.
125. Pfterson J.. *SPE Vinyltec*, Philadelphia, 11-12, 2000.
126. Заявка 56-137938 Япония. Изготовление эластичного поливинилхлоридного пенопласта/ Имаи Киёсе, Сакагути Ёсициму, Мацумото Осаду. Заявл. 31.03.80. Опубл. 28.10.81.
127. Manea G., Constantin F.. Some facts about rigid PVC-foam's structure// *Mater. Plast*. 1979. V.16. N. 2. P.104- 108.

128. Throne J.L.. Effect of cellular structure and chemical foaming agents on resin properties in the almost solid region/ 37th Annu. Techn. Conf. Soc. Plast. Eng., New Orleans, La, Greenwich Conn., 1979. P.565- 571.
129. Kunststoffe H.B.. Fortschritte auf Marceten und fur Spezialitaten in kleinen Schritten //J. Chem. Ind. 1983. V. 29. № 6, S.41 – 46.
130. Марков А.В., Кулезнев В.Н., Власов С.В., Салман И.А., Завгородний В.В.. Исследование процесса вспенивания расплавов полимеров // Пластические массы. 1997. № 9, 37-40 С..
131. Exelby J.H., Puri R.R., Henshaw D.M.. 20 Blowing Agent // AZO Presentation ICOD Associates. 1991. P. 26. http://www.icodassociates.com/docs/AZO_Presentation.pdf
132. Марков А.В., Кулензнев В.Н., Власов С.В., Салман И.А., Завгородний В.В.. Исследование процесса вспенивания расплавов полимеров // Пластические массы. 1997. N. 9. 37-40 С..
132. Ушакова О.Б.. Лабораторный практикум по курсу ”Основы переработки пластмасс”. Часть 1 (учебно-методическое пособие). М.:МИТХТ, 2005. 76 С..
133. Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Володин В.П., Суриков П.В. [и др.]. Сило-скоростные и температурно-временные процессы течения расплава жестких ПВХ-композиций в экструзионной головке при высокоскоростном производстве профилей // Пластические массы. 2011. № 12. 59–64 С..
134. Thomas N.L., Eatsup R.P., Roberts T.. Plastics, Rubber and Composite. Processing and Applications, 1994. 22. P.115.
135. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Коробко Е.А., Рыбкина Е.И. // Пластическиемассы. 2000, N. 9, 14-15 С..
136. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В.. Основы технологии переработки пластмасс. Вспенивание. / Под ред. В.Н. Кулезнева и В.К. Гусева. М.: Химия. 2004. 225-242 С..
137. Дворников Д.Е.. Автореферат диссертации по химической технологии. Диссертация на тему: Особенности термического вспенивания и вулканизации резин на основе каучуков специального назначения. 2010. Санкт-Петербург.
138. Пат. 2220165 РФ, МПК7 C08L27/06. Стабилизатор-антиоксидант / К.С. Минскер, Ахметханов Р.М., Кадыров Р.Г., Иванова С.Р., Нагуманова Э.И., Хисматуллин С.Г., Дмитриев Ю.К., Муратов М.М., Нафикова Р.Ф., Биктимиров Ф.В., Муллахметов И.Н., Виноградов А.В.; заявитель и патентообладатель Стерлитамакское ЗАО «Каустик». – № 2002103628/04; заявл. 08.02.03; опубл. 27.12.03.
139. Панов Ю.Т. Влияние компонентов вспенивающихся композиций на разложение азодикарбонамида // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2008. № 3. 26 С.

140. Wells J.N.. Effect of activator on the density of extruded poly(vinyl chloride) foam// J. Cell. Plast. 1968.V.4. P.109-112.
141. Таничева Э.И., Гольдберг В.М., Дикерман Д.Н., Паверман Н.Г. Кинетические особенности термического распада порофора АДКА в матрице пластифицированного ПВХ // Высокомогл. соед. 1989, Т. А1, № 9, 1910-1914 С..
142. Baerlocher additives for PVC lubricants. 2007. P. 6
http://www.baerlocher.com/fileadmin/media/0.5_Service/0.5.1_brochures/PB_lubricants_2007_Internet.pdf
143. Kumar V., Weller J.E., Ma M., Montecillo R.. The effect of additives on microcellular PVC foams: part II. tensile behavior// Cell. Polym. 1998. V.17. N.5. P. 350-361.
144. Radovanović R, Jašo V., Pilić B., Stoiljković D. Effect of PVC plastisol composition and processing conditions on foam expansion and tear strength // Hemijska industrija. 2014. V.68. N.6. P. 701-707.
145. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование жестких ПВХ композиций с различными наполнителями // Пластические массы. 2012. №. 8. 46-49 С..
146. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование технологических свойств жестких ПВХ композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. №. 4. 101-106 С..
147. Liu P., Zhao M., Guo J.. Thermal stabilities of poly(vinyl chloride)/calcium carbonate (PVC/CaCO₃) composites// Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics. 2006, V. 45, N. 6, P. 1135-1140.
148. Guermazi N., Haddar N., Elleuch K., Ayedi H.F.. Effect of filler addition and weathering conditions on the performance of PVC/CaCO₃ composites// Polymer Composites 2015, V.10, P.1-13.