

## Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций

### The effect of the decomposition of porophore azodicarbonamide on the foaming process of polymer compositions

*A.B. MARKOV<sup>1</sup>, TAHSEEN A. SAKI<sup>1,2</sup>, E.V. TOKAREVA<sup>1</sup>*

*A. V. MARKOV<sup>1</sup>, TAHSEEN A. SAKI<sup>1,2</sup>, E. V. TOKAREVA<sup>1</sup>*

<sup>1</sup> МИРЭА – Российский технологический университет, Москва (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова)

<sup>2</sup> Басра университет, Басра, Ирак

<sup>1</sup> MIREA – Russian Technological University, Moscow (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies)

<sup>2</sup> University of Basrah, Basrah, Iraq

markovan@bk.ru

Исследованы и сопоставлены процессы разложения порофора (азодикарбонамида) и вспенивания с его использованием поливинилхлоридных композиций с различной вязкостью расплава. Изменение вязкости ПВХ расплавов в диапазоне от 5000 до 70000 Па·с осуществляли наполнением (мелом) и пластификацией (диоктилфталатом). Разработана общая математическая модель, описывающая и связывающая кинетику процессов газовой выделенности при разложении порофора и вспенивания полимерных расплавов с различной вязкостью.

*Ключевые слова:* вспенивание, поливинилхлорид, азодикарбонамид, вязкость расплава, скорость вспенивания, мел, диоктилфталат

The processes of decomposition of a porophore (azodicarbonamide) and foaming with its use of polyvinyl chloride compositions with different melt viscosities have been investigated and compared. The change in the viscosity of the PVC melts in the range from 5000 to 70,000 Pa·s was carried out by filling (with chalk) and plasticization (with dioctylphthalate). A general mathematical model that describes and relates the kinetics of gas evolution during the decomposition of porophore and foaming of polymer melts with different viscosities has been developed.

*Keywords:* foaming, polyvinylchloride, azodicarbonamide, foaming rate, melt viscosity, dioctylphthalate, chalk

DOI: 10.35164/0554-2901-2020-9-10-35-39

#### *Введение*

Процесс вспенивания полимерных материалов делает их использование высокоэффективным, поэтому объем производства пенопластов из различных полимеров постоянно растет [1]. При этом в настоящее время основные объемы полимерных пен производятся с использованием физических порообразователей (низкокипящих жидкостей и газов). Однако значительные объемы пеноматериалов на основе жесткого и пластифицированного поливинилхлорида, полиэтилена и сополимеров этилена с винилацетатом, каучуков вспенивают с использованием химических порообразователей (порофоров), среди которых основным является азодикарбонамид (ADC) [1, 2]. Следует отметить, что после принятия ряда мер по ограничению использования озоноразрушающих и парниковых физических порообразователей (под эти ограничения попадают практически все основные порообразователи, включая фреоны, углеводороды и углекислый газ) [3] значение азодикарбонамида должно возрасти. Его использование при вспенивании высоковязких полимерных расплавов, к которым относятся расплавы ПВХ, связано с определенными трудностями.

При повышении вязкости расплавов ПВХ-композиций процесс роста пузырьков подавляется, что становится особенно заметным при вспенивании наполненных ПВХ-композиций [4]. Этот недостаток можно устранить введением во вспениваемые ПВХ-композиции лубрикантов и пластификаторов (обычно диоктилфталата) [6, 7]. Известно, что введение пластификаторов в состав композиций позволяет снизить вязкость и плотность вспененного ПВХ [8]. Однако технологические добавки в зависимости от своей природы могут по-разному влиять на процесс разложения азодикарбонамида [2, 8–11], что влияет на процесс вспенивания полимеров. Кроме

того, на его разложение могут оказывать влияние продукты термодеструкции ПВХ и некоторых других полимеров [13], что затрудняет прогнозирование результатов процесса вспенивания таких композиций.

Целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания расплавов поливинилхлоридных композиций с различной вязкостью и кинетики разложения азодикарбонамида.

#### *Объекты и методы исследования*

Объектами исследования являлись полимерные композиции, приготовленные на основе суспензионного поливинилхлорида ПВХ С-6359, ГОСТ 14332-78 (ЗАО «Каустик», Россия). ПВХ-композиции стабилизировали трехосновным сульфатом свинца ТОСС марки Akstab PB KLSS (Akdeniz, Турция), который был ранее использован при вспенивании жестких ПВХ-композиций [3, 5], в количестве 4 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ (далее сокращенно «мас.ч.»).

В качестве наполнителя, повышающего вязкость расплавов ПВХ-композиции [6, 7], использовали порошок природного обогащенного мела марки ММОР, ГОСТ 12085-88 (ОАО «Щебекинский меловой завод») в количествах 5, 10, 20 мас.ч.

В качестве пластификатора, снижающего вязкость расплава ПВХ-композиции, использовали диоктилфталат (ДОФ) ГОСТ 8728-88 (ЗАО «Русхимсеть», Россия) в количествах 1, 5, 10, 15, 20 мас.ч.

В качестве химического порообразователя (порофора) использовали азодикарбонамид (ADC) [2] марки Azobul (Arkema, Франция) в количестве 1 мас.ч., так как при таком содержании ADC используется наиболее эффективно [12, 14].

Смеси приготавливали в пластографе Брабендер при 170°C в течение 3 минут после гомогенизации композиции. Это позволяет

считать, что процессы изготовления образцов для испытаний не повлияли на вспенивающую способность ADC, имеющего температуру начала разложения выше 180°C. Исследование кинетики вспенивания проводили на приборе ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73), снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [12]. Образец исследуемой ПВХ-композиции в виде предварительно сформованной таблетки вспенивался в разогретом рабочем канале прибора (предварительно обработанном силиконовой жидкостью, инертной по отношению к ADC [8]) между двумя фторопластовыми прокладками. Во время вспенивания фиксировалось текущее значение вертикального перемещения штока прибора ИИРТ ( $h$ ). Приращение объема образца за счет вспенивания, равно  $V_{\text{ТР}} = \pi h D^2 / 4$ , где  $D$  – внутренний диаметр рабочего канала прибора.

Для обеспечения сопоставимости экспериментов по вспениванию, проводимых при различных температурах и давлениях, результаты вспенивания материала пересчитывали с целью приведения измеренных  $V_{\text{ТР}}$  к нормальным условиям ( $P_0 = 0,1$  Па и  $T_0 = 298$  К):

$$V_g = V_{\text{ТР}} \frac{T_0 P}{P_0 T} \quad (1)$$

где  $V_g$  – приращение объема таблетки за счет вспенивания при выделении газа, приведенное к нормальным условиям;  $V_{\text{ТР}}$  – измеренное приращение объема ( $\text{м}^3$ ) таблетки за счет выделения газа порофором при температуре ( $T$ , К) и давлении ( $P$ , Па) испытания.

Для учета разницы в массах и объемах испытуемых образцов объемы  $V_g$  дополнительно приводили к единице исходного объема образца:

$$v = \frac{V_g}{V_p} = \frac{V_g}{\rho_p m_p} \quad (2)$$

$v$  – «приведенный» объем вспенивания образца – объем выделяющегося газа, приведенный к нормальным условиям и единице объема полимерной композиции ( $\text{м}^3/\text{м}^3$ );  $m_p$  и  $V_p$  – масса (кг) и объем ( $\text{м}^3$ ) таблетки из исследуемой полимерной композиции до вспенивания;  $\rho_p$  – плотность полимерной композиции ( $\text{м}^3$ ). Следует отметить, что, зная величину  $v$ , можно рассчитать такую важную характеристику процесса вспенивания, определяющую плотность пеноматериала [14], как кратность вспенивания материала ( $K$ ):

$$K = \frac{V_p + V_g}{V_p} = 1 + v \quad (3)$$

где  $K$  – отношение объема вспененного материала к объему заготовки до вспенивания.

Кинетика разложения ADC является основным фактором, влияющим на скорость вспенивания исследуемых полимерных композиций. На рис. 1 приведены кинетические зависимости выделения газов при разложении ADC, предоставленные его производителем [15]. Величины  $q$  (в  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) – это объемы газов, выделяющихся при разложении 1 кг ADC, приведенные к нормальным условиям. Далее эти данные использовали при анализе процесса вспенивания.

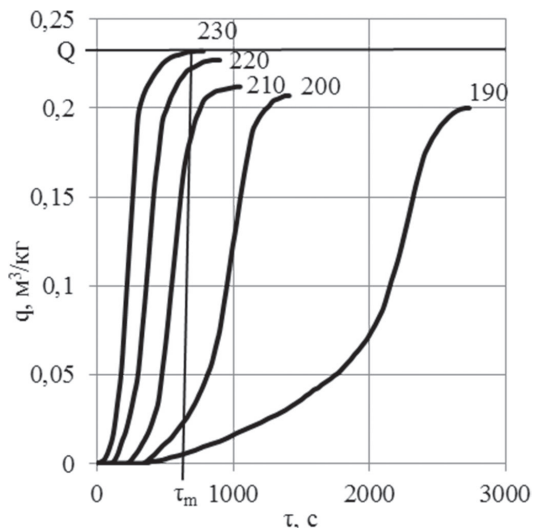


Рис. 1. Кинетические зависимости газовой выделенности ( $q$ ) от времени нагрева ( $\tau$ ), представленные его производителем [15] (числа у кривых соответствуют температурам разложения в °C).

Условно можно разделить  $s$ -образную зависимость  $q = f(\tau)$  на три участка (периода): «индукционный» период без газовой выделенности в течение времени  $\tau_i$ ; период медленного роста объема  $q$  с ускорением и период вспенивания с замедлением до постоянного значения  $q = Q$  за время  $\tau_m$  (на рис. 1 показаны  $Q$  и  $\tau_m$  при 230°C). Величина  $Q$  (0,20–0,23  $\text{м}^3/\text{кг}$ ) называется газовым числом порофора. С понижением температуры становится все более заметной незавершенность процесса последнего этапа разложения. Для завершения разложения ADC и достижения  $Q$  требуется все большее время. Следует отметить, что и продолжительность «индукционного» периода при низких температурах точно зафиксировать становится сложнее.

Значения  $q$  можно пересчитать в приведенные к единице объема полимерной композиции с содержанием порофора объема ( $v_{\text{ADC}}$ ), соразмерные со значениями  $v$  в уравнении (2):

$$v_{\text{ADC}} = q \rho_p \omega \quad (4)$$

где  $q$  – выделяющийся из 1 кг порофора объем газов ( $\text{м}^3/\text{кг}$ ), приведенный к нормальным условиям;  $\omega$  – массовая доля порофора в композиции;  $\rho_p$  – плотность полимерной композиции до вспенивания ( $\text{кг}/\text{м}^3$ ), измеренная в соответствии с ГОСТ 15139-69 (3). Величины  $v_{\text{ADC}}$  соответствуют  $v$  в «идеальном» случае, когда полимерная матрица не оказывает никакого влияния на процесс вспенивания и определяется только кинетикой разложения ADC.

Показатели текучести расплавов композиций (ПТР) в г/10 мин (ГОСТ 11645-73) и объемные расходы при течении ( $j$ ) в  $\text{м}^3/\text{с}$  измеряли при массе груза  $M = 21,6$  кг и температуре  $T = 210^\circ\text{C}$ , но с сокращенным временем фиксации объема вытекающего расплава в пределах времени термостабильности ПВХ. Эффективную вязкость расплавов ( $\eta$ , Па·с) рассчитывали как отношение напряжений сдвига ( $\tau_\eta$ , Па) к скорости сдвига ( $\dot{\gamma}_\eta$ ,  $1/\text{с}$ ), которые, в свою очередь, рассчитывали по формулам [19]:

$$\tau_\eta = \frac{PD}{2l} \quad \text{и} \quad \dot{\gamma}_\eta = \frac{j}{\pi r^3}, \quad \text{где} \quad P = 4M/\pi D^2 \quad \text{и} \quad j = \pi H D^2 / 4 \quad (5)$$

где  $P$  – давление на расплав в рабочем канале прибора при течении (Па);  $D$  – диаметр рабочего канала прибора (м);  $l$  и  $r$  – длина и радиус канала капилляра ( $l = 0/008$  м,  $r = 0/002$  м);  $M$  – масса груза (кг);  $H$  – перемещение штока при течении расплава через капилляр (м).

#### Результаты эксперимента и их обсуждение

##### Кинетика разложения азодикарбонамида

В нашем случае выделяющиеся при разложении порофора газы вспенивают расплавы с различной вязкостью, поэтому нужно предусмотреть, чтобы описывающее процесс вспенивания уравнение  $v = f(\tau)$  учитывало влияние вязкости вспениваемого полимерного расплава. Для описания процесса вспенивания жидких сред обычно используется такое уравнение, предложенное Букановым С.П. и др. [13 с. 63]:

$$R_\tau = R_m \left( 1 - \exp\left(-\frac{P\tau}{\eta}\right) \right) \quad (6)$$

где  $R_\tau$  и  $R_m$  – текущее в момент времени  $t$  (с) и конечное равновесное значения радиуса растущего пузырька (м) соответственно;  $P$  – давление газов в пузырьке (Па);  $\eta$  – вязкость вспениваемой жидкой среды (Па·с).

Так как изменение объема материала при вспенивании обусловлено суммарным изменением размеров всех газовых пузырьков, от этого уравнения можно перейти к уравнению для описания процесса газовой выделенности:

$$v^{1/3} = V_m^{1/3} (1 - \exp(-A\tau)) \quad (7)$$

где  $v$  – приведенный объем выделяющегося газа за время  $\tau$  (с) при данной температуре;  $V_m$  – предельное значение  $v$  при завершении процесса;  $\eta$  – вязкость вспениваемого расплава (Па·с);  $A$  – постоянная, зависящая от вязкости вспениваемой среды, которую при разложении ADC (при нормальных условиях в воздушной среде на рис. 1) можно принять равной 0 (Па).

Однако предварительный анализ показал, что уравнение с  $v^{1/3}$  плохо описывает данные, приведенные на рис. 1. Адекватно описывающим зависимости  $v = f(\tau)$  разложения ADC оказалось уравнение:

$$v = V_m (1 - \exp(-A\tau)), \quad \text{где} \quad v = 0 \quad \text{при} \quad \tau = 0 \quad \text{и} \quad v = V_m \quad \text{при} \quad \tau_m \quad (8)$$

Помимо указанных выше уравнений  $v = f(\tau)$  в [6, 7] для описания зависимости скорости вспенивания от вязкости вспениваемого расплава предлагается использовать уравнение:

$$v_{\text{всп}} = v_0 \exp(-c\eta) \quad (9)$$

где  $v_{\text{всп}} = dv/dt$  – скорость увеличения объема расплава при вспенивании (в м<sup>3</sup>/с);  $\eta$  – вязкость вспенивания расплава (Па·с);  $c$  – постоянная, измеряемая в 1/(Па·с);  $v_0$  – величина  $v_{\text{всп}}$  при  $\eta$  расплава равной 0. Было установлено [4, 6], что величина  $v_0$ , получаемая экстраполяцией зависимости, при  $\eta \rightarrow 0$  приближается к скорости выделения газов порофором. То есть при  $\eta = 0$  уравнение (9) описывает процесс газовой выделению при разложении порофора. По аналогии с этим уравнением для изменения объемов газовой выделению можно использовать уравнения:

$$v = V_m \exp\left(-\frac{C}{\tau}\right) \text{ или } v = V_m \exp\left(-\frac{1}{B\tau}\right), \quad (10)$$

где  $v = 0$  при  $\tau = 0$  и  $v = V_m$  при  $\tau_m$ .

Для дальнейшего описания процесса газовой выделению при разложении порофора были выбраны уравнения, аналогичные уравнениям (8, 10). При этом было учтено, что разложение ADC начинается не сразу, а по окончании индукционного периода  $\tau_i$  (рис. 1), поэтому далее исследовались уравнения:

$$v = V_m (1 - \exp(-A(\tau - \tau_i))) \text{ или } -\ln\left(1 - \frac{v}{V_m}\right) = -\ln\left(1 - \frac{q}{Q}\right) = A(\tau - \tau_i) \quad (11)$$

$$v = V_m \exp\left(-\frac{1}{B(\tau - \tau_i)}\right) \text{ или } -1/\ln\frac{v}{V_m} = -1/\ln\frac{q}{Q} = B(\tau - \tau_i) \quad (12)$$

где  $v$  – приведенный объем выделяющегося газа за время  $\tau$  от начала выдержки ADC при заданной температуре ( $q \sim v$ );  $V_m$  – предельное значение  $v$  при завершении процесса разложения ADC, соответствующее газовому числу ADC ( $Q \sim V_m$ );  $A$  и  $B$  – постоянные (1/с).

Далее было проведено сравнение адекватности этих двух математических моделей реальному процессу газовой выделению на рис. 1. На рис. 2а и 2б приведены кривые, описывающие эти реальные зависимости газовой выделению ADC в соответствующих уравнениям (11) и (12) координатах. Анализ полученных результатов показал, что обе расчетные зависимости имеют протяженные линейные участки, для которых были рассчитаны коэффициенты уравнений (11) и (12):  $A$  и  $B$  (тангенсы углов наклона касательных к линейным участкам соответствующих кривых) и величины  $\tau_i$  (в точках на этих касательных при  $q = 0$ ), последние практически совпадают в обоих случаях.

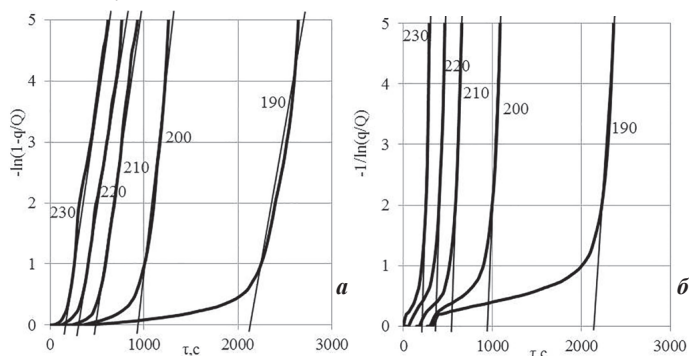


Рис. 2. Обработанные в соответствии с уравнениями (11) на 2а и (12) на 2б результаты, представленные на рис. 1.

С использованием этих коэффициентов были построены расчетные штриховые кривые  $v = f(\tau)$  (показаны на рис. 3а и 3б). Эти кривые наложены на сплошные кривые реальных зависимостей газовой выделению  $v_{\text{ADC}}$ .

Оказалось, что предложенные для расчета  $v = f(\tau)$  уравнения (каждое в отдельности) не описывают реальные зависимости целиком. Уравнение (11) хорошо работает при временах, превышающих время периода индукции, а уравнение (12) – при временах, близких к нему. В протяженной средней части кривых (при устойчивом росте газовой выделению) обе расчетные кривые совпадают как между собой, так и с кривыми, описывающими реальные зависимости.

Таким образом, предлагаемые уравнения описывают процесс газовой выделению при разложении ADC только совместно. Однако

для прогнозирования результатов вспенивания описание начальной стадии процессов не представляет существенного интереса, что позволяет ограничиться лишь знанием времени индукционного периода  $\tau_i$ . Поэтому предпочтительно использовать уравнение (11), немного упростив описание первых минут процесса, включающих период индукции, но хорошо описывающее основной период газовой выделению. Поэтому далее основное внимание было сконцентрировано на этой математической модели.

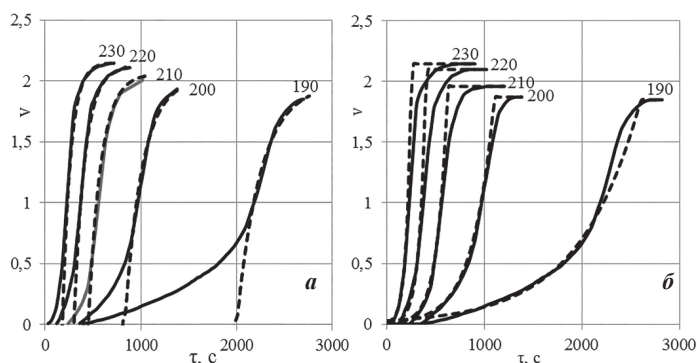


Рис. 3. Сопоставление реальных (сплошные линии) и расчетных (штриховые линии) в соответствии с уравнениями (11) на 3а и (12) на 3б зависимостей  $v = f(\tau)$ .

Обозначим как  $F$  текущие значения ординаты на рис. 2а и 3а  $-\ln(1 - v/V_m) = -\ln(1 - q/Q)$ . Тогда  $1 - q/Q = 1/e^F$  ( $e$  – основание натурального логарифма), из чего следует, что  $q = (1 - 1/e^F)/Q$ . Это позволяет наглядно охарактеризовать экспоненциальный рост  $v$ . Например, на рис. 2а значение  $F = 2,3$  соответствует  $q = 0,90Q$  (90% от  $V_m$ ), а  $F = 4,6$  соответствует  $q = 0,99Q$  (99% от  $V_m$ ). Тангенсы углов к временной оси линейных участков кривых на рис. 2а (коэффициенты  $A$ ) рассчитывались как отношение  $\Delta F/\Delta \tau$ . Так как величина ординаты  $F$  равна 0 при  $\tau_i$  и достигает 1 при времени, которое можно обозначить как  $\tau_e$  (при  $F = 1$ ,  $(1 - q/Q) = e^{-1}$ ), тогда коэффициент  $A$ , характеризующий скорость процесса, можно рассчитать как:

$$A = \frac{\Delta F}{\Delta \tau} = \frac{1 - 0}{\tau_e - \tau_i} = \frac{1}{\Delta \tau_e} \quad (13)$$

где  $A$  – характеристика скорости газовой выделению при разложении порофора (1/с);  $\tau_e$  – это время (с), при котором  $q$  достигает  $(1 - 1/e)/Q = 0,63Q$  или (63% от  $V_m$ ). Тогда уравнения (11) можно записать в следующем виде:

$$q = Q(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_e - \tau_i})) \text{ или } v = V_m(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_e - \tau_i})) \quad (14)$$

где  $\tau_e - \tau_i = 1/A$  (с). Отметим, что уравнение (14) может быть использовано и для других порофоров после определения значений кинетических параметров  $Q$ ,  $\tau_i$  и  $\tau_e$  с использованием зависимостей их разложения, имеющих в литературе, например, в [16].

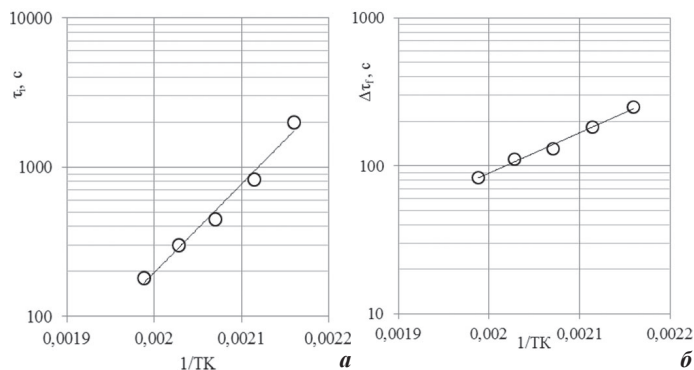


Рис. 4. Температурные зависимости величин  $\tau_i$  (а) и  $\Delta \tau_e$  (б), использованные для расчета коэффициентов уравнений Аррениуса.

Влияние температуры на временные параметры химических процессов (в нашем случае это реакции без выделения газов, протекающие в индукционный период, и реакции разложения ADC с выделением газов) можно описать известным уравнением Аррениуса:

$$\tau_T = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (15)$$

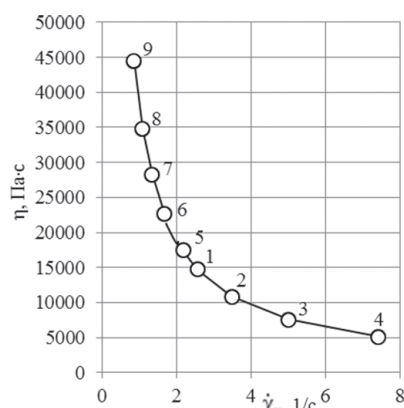
где  $\tau_T$  – временной параметр (с),  $E$  – энергия активации процесса (Дж/моль);  $T$  – температура (К);  $R$  – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(К·моль),  $\tau_0$  – временная константа (с).

Расчеты этих коэффициентов проводились с использованием результатов, представленных на рис. 4. Энергии активации соответствующих процессов разложения ADC составляют:  $E_1 = 117 \pm 3$  кДж/моль (рис. 4а) и  $E_c = 52 \pm 1$  кДж/моль (рис. 4б), что закономерно.

**Кинетика вспенивания**

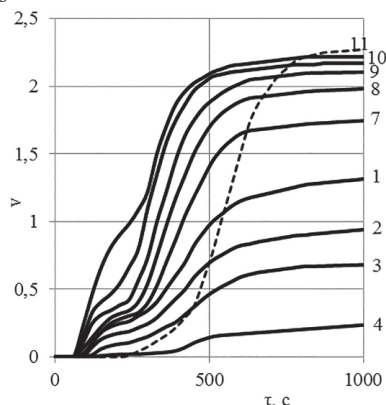
Существует оптимальное значение вязкости расплава, обеспечивающее наилучшие условия для вспенивания. Пластификация, понижая вязкость расплава, ускоряет процесс вспенивания, но может сделать его неоднородным. Высокие вязкости наполненных полимеров замедляют процесс вспенивания, снижая достигаемые кратности вспенивания и даже подавляя процесс [4, 6]. У поливинилхлоридных расплавов вследствие особенностей их надмолекулярной структуры эти тенденции проявляются особенно заметно [17, 18]. Это хорошо иллюстрируют приведенные в табл. 1 и на рис. 5 величины ПТР и вязкости ( $\eta$ ).

Изменение величины  $\eta$  почти на порядок делает результаты данных исследований более объективными и позволяет распространить сделанные заключения на большее число объектов.



**Рис. 5.** Зависимости эффективной вязкости ( $\eta$ ) расплавов исследованных композиций при 210°C от скорости сдвига при течении (числа у точек – номера композиций из табл. 1).

Следует отметить, что эксперимент по определению вязкости проводился при малых скоростях сдвига, поэтому с определенной степенью достоверности можно считать, что значения  $\eta$  при сдвиговом течении, приведенные на рис. 5, соответствуют наибольшим ньютоновским вязкостям или близки к ним. Это позволяет далее связать их простым соотношением с величинами продольных вязкостей при двухосном растяжении ( $\eta_s$ ) стенок пузырьков при вспенивании:  $\eta = 6\eta_s$ .



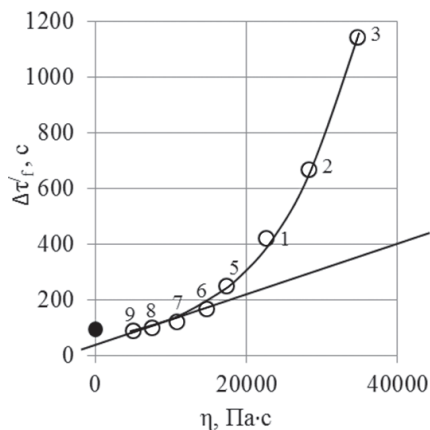
**Рис. 6.** Кинетические зависимости вспенивания при 210°C поливинилхлоридных композиций различного состава (числа у кривых соответствуют номерам композиций в табл. 1, а штриховая линия характеризует газовыделение ADC на рис. 1).

**Таблица 1.** Состав наполненных и пластифицированных ПВХ композиций.

№№ образцов	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Добавка к базовой ПВХ композиции	нет	мел			ДФО				
мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ	0	5	10	20	1	5	10	15	20
ПТР (210°C, 21,6 кг), г/10 мин	1,10	0,90	0,75	0,55	1,40	1,65	2,20	3,10	4,50

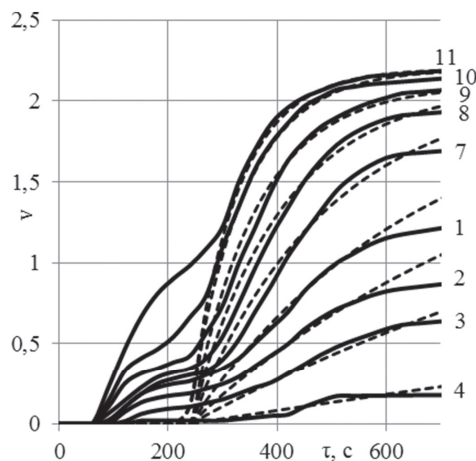
Результаты экспериментов по вспениванию расплавов ПВХ композиций, которые были проанализированы с использованием предлагаемых математических моделей, приведены на рис. 6.

Отметим, что в ПВХ композициях время индукции  $\tau'_i$  (~240 с) заметно ниже времени индукции разложения ADC (~450 с у штриховой линии). Это обусловлено каталитическим влиянием продуктов дегидрохлорирования ПВХ [5, 6]. С использованием уравнения (14) были рассчитаны параметры  $\Delta\tau'_e = (\tau_e - \tau'_i)$  процесса вспенивания исследованных полимерных расплавов с различной вязкостью. Результаты расчета  $\Delta\tau'_e = f(\eta)$  представлены на рис. 7.



**Рис. 7.** Зависимость величины  $\tau/f$  в уравнении (14) от вязкости ( $\eta$ ) расплавов исследованных композиций при 210°C (числа у точек – номера композиций из табл. 1, выделенная черным точка соответствует значению  $\Delta\tau'_e$  разложения ADC).

Коэффициент  $V_m$  сохранили без изменения. Подставив в уравнение (13) реальные значения коэффициента  $A = 1/\Delta\tau'_e$ , приведенные на рис. 6, и  $\tau'_i = 240$  с (с уменьшением  $\tau_i$  связано отклонение реальных значений при низких вязкостях от черной точки, полученной для ADC) получили расчетные штриховые кривые на рис. 8, которые при временах до 600 с неплохо описывают реальные кинетические зависимости  $v = f(\tau)$ .



**Рис. 8.** Кинетические зависимости вспенивания при 210°C поливинилхлоридных композиций различного состава (числа у сплошных линий соответствуют номерам композиций в табл. 1, а штриховые линии соответствуют расчетным зависимостям).

При больших временах вспенивания (как указывалось выше – более 600 с) рост реальных значений  $v$  начинает отставать от расчетных (штриховые линии) в связи с нарастающей вязкости расплавов при превышении времени термостабильности ПВХ [5, 6].

Анализ зависимости  $\Delta\tau_e = f(\eta)$  позволяет на рис. 7 выделить линейный участок при  $\eta < 20000$  Па·с. Следует отметить, что такие вязкости характерны для поливинилхлоридных пластикатов и пластизолов, а также для большинства крупнотоннажных термопластов. При этом зависимость  $v = f(\tau)$  может быть описана уравнением:

$$v = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{\tau - \tau'_i}{\Delta\tau'_e + \eta/b}\right)\right), \quad (16)$$

где  $\tau'_i$ ,  $\Delta\tau'_e$  – характеристики разложения порофора, коэффициент  $b = 120 \pm 2,5$  Па,  $V_m = 2,25$ , как и ранее, а  $\tau'_i$  снижается до  $240 \pm 5$ . Как указывалось выше, это уравнение описывает процесс вспенивания расплавов с вязкостью менее 20000 Па·с. Для наполненных композиций с большой вязкостью расплава, исходя из данных, представленных на рис. 7, можно использовать уравнение (16) со степенной зависимостью от вязкости  $\eta^n$  с  $n$  около 2.

Приведенные выше уравнения могут быть применены к беспрессовому методу вспенивания полимеров, при котором газ-выделение при разложении порофора приводит к «свободному» увеличению объема расплава при внешнем давлении  $\sim 0,1$  МПа. Беспрессовым методом вспенивают ПВХ-композиции на основе пластизолой при изготовлении линолеума, а также пенополиуретаны, пенополистирол, и другие полимерные пеноматериалы. При прессовом методе вспенивания термопластов, а также при одностадийной экструзии и литье процесс разложения порофора происходит при повышенном давлении (20–50 МПа), обеспечивающем полное растворение газов в расплаве полимеров. То есть процесс разложения порофора проходит при этом давлении без вспенивания, которое происходит только в момент сброса давления до атмосферного [13, 14].

В другом случае также можно использовать предлагаемые уравнения. Так, приняв в уравнении (16) равными 0 времена  $\tau_i$  и  $\tau_e$ , связанные с разложением порофора, можно написать уравнение для вспенивания расплавов газами:

$$v = V_m \left(1 - \exp\left(-\frac{b\tau}{\eta}\right)\right) \quad (17)$$

Важно отметить, что уравнение (17) аналогично процитированному в начале статьи уравнению (5).

#### Заключение

В результате исследования процессов разложения порофора (азодикарбонамида) и вспенивания с его использованием наполненных и пластифицированных поливинилхлоридных композиций разработаны математические модели, хорошо описывающие кинетику выделения газов при разложении азодикарбонамида и кинетику вызываемого этими газами вспенивания расплавов полимерных композиций с различной вязкостью расплава в диапазоне от 5000 до 70000 Па·с.

Исследование проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим», код проекта № 496332017/54 от 01.02.2017/БЧ.

#### Литература

1. Klemmner D., Sendjarevic V. Polymeric Foams and Foam Technology, 2nd edn – Munich: Hanser Publishers. 2004.
2. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В. Газонаполненные пластмассы. – Владимир: Изд-во ВГУ. 2008. 152 С.

3. Марков А.В., Гречищева Н.Ю., Мещеряков С.В., Есипов Ю.Л., Краснова О.Ю. Перспективы использования метилформиата в качестве вспенивающего агента при производстве пенополиуретана и других пенопластов // Пластические массы. 2014. № 5–6. С. 56–61.
4. Tahseen A.Saki, Markov A.V., Tokareva E.V., Vatskova E.Y. Study the influence of filling on foaming of rigid poly(vinyl chloride) compositions // Vestnik MITHT. 2015. V.10. N.2. P.78–82.
5. Simonov-Emelianov I.D., Markov A.V., Prokopov N.I., Gritskova I.A., Munkin N.I., Heksel L. Effect of self-heating during processing on the thermal stability of rigid and plasticized PVC // J. Polimery. 2013. № 9. С. 703–705.
6. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Токарева Е.В., Вацкова Е.Ю. Исследование процесса вспенивания наполненных поливинилхлоридных композиций, модифицированных диоктилфталатом // Пластические массы. 2015. № 9–10. С. 41–46.
7. 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 and Add. Tech. 2002. V. 8. N. 2. P. 159–165.
8. Марков А.В., Тахсин А.Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. №3. С. 79–85
9. 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.
10. 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.
11. Sahin E., Mahlicli F.Y., Yetgin S., Balkoese D.. Preparation and Characterization of Flexible Poly(vinyl chloride) Foam Films // J. Appl. Polym. Sci. 2012. V. 125. P.1448–1455.
12. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
13. Берлин А. А., Шутков Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров – М.: Наука, 1980. 504 С.
14. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В. Вспенивание пластмасс: Основы технологии переработки пластмасс: уч. пособие для вузов / под ред. В.Н. Кулезнева // М.: Химия.– 2004. С. 225–242.
15. 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](http://www.icodassociates.com/docs/AZO_Presentation.pdf)
16. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд. ВГУ. 2003. 176 С.
17. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование жестких ПВХ композиций с различными наполнителями // Пластические массы. 2012. №8. С. 46–49.
18. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И. и др. Исследование технологических свойств наполненных жестких ПВХ композиций // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. No 4. С. 101–106.
19. Han Ch.D. Rheology in Polymer Processing – New York: Academic Press. 1976. P. 367.