

Влияние вязкости расплавов полиэтиленов на кинетику их вспенивания азодикарбонамидом

Influence of viscosity of polyethylene melts on the kinetics of their foaming with azodicarbonamide

A.B. МАРКОВ, МИЛАД АЛИ, К.Д. ВОРОНОВА, Ю.В. МАСАЛОВА

A.V. MARKOV, MELAD ALI, K.D. VORONOVA, JU.V. MASALOVA

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва, Россия

MIREA – Russian Technological University (Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia
markovan@bk.ru

Целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания полимерных композиций с кинетикой разложения порофора и вязкостью вспениваемых расплавов.

Исследовано влияние вязкости расплавов на скорость роста кратности вспенивания полиэтиленовых композиций, содержащих порофор – азодикарбонамид.

Предложены математические модели, описывающие кинетику вспенивания порофорами полимерных расплавов с различной вязкостью, позволяющие оптимизировать технологические параметры их беспрессового и прессового вспенивания.

Ключевые слова: вспенивание, скорость вспенивания, полиэтилен, вязкость расплава, порофор, азодикарбонамид

The purpose of this work was to establish the relationship between the kinetics of the process of foaming polymer compositions with the kinetics of decomposition of the foaming agent and the viscosity of the foamed melts.

The influence of the melt viscosity on the growth rate of the foaming coefficient of polyethylene compositions containing the foaming agent azodicarbonamide has been studied.

Mathematical models are proposed that describe the kinetics of foaming polymer melts with different viscosities by blowing agents, which make it possible to optimize the technological parameters of their non-press and press foaming.

Keywords: foaming, foaming rate, polyethylene, melt viscosity, foaming agent, azodicarbonamide

DOI: 10.35164/0554-2901-2023-7-8-37-40

Введение

Для оптимизации временных параметров технологического процесса вспенивания полимерных расплавов порофорами необходимо знание кинетики пенообразования, на которую влияет не только скорость разложения вспенивающего агента, но и вязкость вспениваемого расплава. Ранее исследование этого влияния было проведено нами для пластифицированных поливинилхлоридных композиций, вспениваемых азодикарбонамидом [1]. Было показано, что кинетика вспенивания исследованных полимерных расплавов определяется кинетикой разложения азодикарбонамида (АДК) с поправкой на замедление вспенивания, усиливающееся с ростом вязкости расплавов. В свою очередь было показано, что кинетика газовыделения при разложении порофора АДК, приведенная на рис. 1 [2], может быть описана экспоненциальным уравнением [1]:

$$q = Q(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_g - \tau_i})) = Q(1 - \exp(-\frac{\tau}{\Delta\tau_g})) \quad (1)$$

где q – объем газов, выделяющихся к моменту времени τ (с) из 1 кг порофора в процессе разложения порофора ($\text{м}^3/\text{кг}$), приведенный к нормальным условиям; Q – газовое число порофора, предельный объем газа q , выделяющийся при полном разложении порофора ($\text{м}^3/\text{кг}$); $\Delta\tau_g$ – временной параметр процесса газовыделения порофора, характеризующий скорость процесса газовыделения (с); τ_i – продолжительность индукционного периода разложения порофора (с) на рис. 1.

Штриховой линией обозначено время индукционного периода (τ_i) при 210°C.

Временной параметр τ_g рассчитывается, как котангенс угла наклона линии функции $\ln(Q/(Q - q)) = f(\tau)$. Проверка показала, что уравнение хорошо описывает кинетику газовыделения

других порофоров, данные о которых приведены в монографии [3]. Уравнение (1) для удобства описания процесса вспенивания можно записать в виде [1]:

$$v_\tau = V_m(1 - \exp(-\frac{\tau - \tau_i}{\tau_g - \tau_i})) = v_\tau = V_m(1 - \exp(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g})) \quad (2)$$

где v_τ – приведенный к нормальным условиям объем выделяющегося газа за время τ вспенивания образца, отнесенный к исходному объему этого образца ($\text{м}^3/\text{м}^3$), при этом исходный объем не вспененного испытуемого образца с плотностью ρ при нормальных условиях равен $V_0 = M/\rho$; V_m – предельное значение v_τ при завершении процесса разложения порофора, соответствующее его газовому числу (Q). Величины $v_\tau \sim q$ и $V_m \sim Q$, их можно рассчитать, зная параметры разложения порофора [1]:

$$v_\tau = q\omega\rho \text{ и } V_m = Q\omega\rho \quad (3)$$

где ω – массовая доля порофора в композиции ($\text{кг}/\text{кг}$); ρ – начальная плотность полимера ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Однако на экспериментально полученные при исследовании процесса вспенивания поливинилхлоридных композиций с АДК результаты оказывало влияние появление в них при температурах вспенивания хлористого водорода, а также наличие в их составе технологических добавок, ускоряющих процесс разложения порофора [1, 4–6]. Это не позволило выявить общих закономерностей влияния на кинетику вспенивания порофорами вязкости полимерных расплавов. Для этого необходимо исследование вспенивания инертных по отношению к порофору полимеров, например, полиэтиленов с различной вязкостью.

Таким образом, целью данной работы являлось установление связи кинетики процесса вспенивания с кинетикой разложения порофора и вязкостью вспениваемых расплавов.

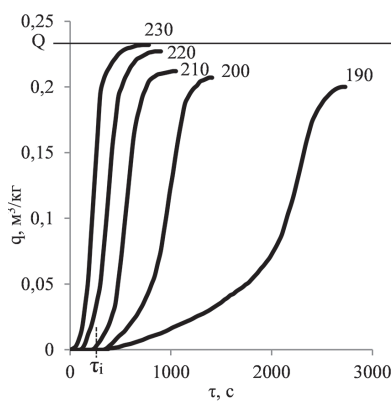


Рис. 1. Кинетические зависимости газовыделения при разложении АДК (q) от времени нагревания (τ) [2] при различных температурах (числа у кривых в °C).

Экспериментальная часть

Объектами исследования являлись полиэтилены низкой плотности с различными молекулярными массами и поэтому различающимися вязкостями расплавов:

- линейный полиэтилен низкой плотности ЛПЭНП Sabic 318BE (SABIC Petrochemicals BV, Нидерланды), с плотностью 918 кг/м³ и показателем текучести расплава 2,83 г/мин (далее ЛПЭНП);
- полиэтилен низкой плотности ПЭНП 10803-020 (ОАО «Казаньоргсинтез», Россия) с плотностью 921 кг/м³ и показателем текучести расплава, ПТР 1,81 г/мин (далее ПЭНП).

В качестве вспенивающего агента использовали азодикарбонамид (АДК) марки Azobul (Arkema, Франция), содержание которого составляло 1 мас.%, как рекомендовано в [4].

Композиции приготавливали на лабораторных вальцах ВК-6 при температуре валков 140–150 °C в течение 10 мин. Исследование кинетики вспенивания проводили с образцами массой (M) не менее 3 г на приборе ИИРТ-2 (ГОСТ 11645-73), снабженном устройством для регистрации вертикального перемещения штока, как описано в работе [1]. Во время вспенивания фиксировалось текущее значение вертикального перемещения штока прибора ИИРТ (h). Приращение объема образца за счет вспенивания с учетом реальных температур (T) и давлений (P) в канале прибора равно $V_{TP} = \rho h D^2/4$, где D – внутренний диаметр рабочего канала прибора [1]. Величины V_{TP} , измеренные при различных температурах и давлениях, пересчитывали в V при нормальных условиях ($P_0 = 0,1$ Па и $T_0 = 298$ К). Кратность вспенивания (k) указывает на то, во сколько раз увеличивается объем образца (и соответственно уменьшается его плотность), k рассчитывается по формуле:

$$k_\tau = \frac{V + V_0}{V_0} = \frac{V}{V_0} + 1 \quad (4)$$

где V_0 и V – объемы исходного образца и выделившихся при вспенивании газов, приведенные к нормальным условиям. Это означает, что k_τ и v_τ в уравнении (2) связаны между собой соотношением:

$$k_\tau = v_\tau + 1, \quad (5)$$

где k_τ – текущее значение кратности вспенивания материала (м³/м³), которая при завершении вспенивания достигает предельного значения $K_m = V_m + 1 = Q\omega\rho + 1$.

Реологические испытания проводили с использованием капиллярного вискозиметра – прибора ИИРТ (ГОСТ 11645-73). Эффективную вязкость расплавов (η , Па·с) рассчитывали как отношение напряжения сдвига к скорости сдвига [7]. Испытания проводили в области скоростей сдвига g от 0,1 до 10 с⁻¹ до достижения значений наибольшей ньютоновской вязкости (η_0). Погрешности соответствуют размеру точек на соответствующих графиках.

Результаты и их обсуждение

Исследования полиэтиленовых композиций были начаты с экспериментальной оценки скоростей увеличения кратностей вспенивания при различных температурах. На рис. 2 приведены результаты этих исследований.

За исключением начальных участков (до k_T), обусловленных термическим расширением образцов при их прогреве до заданных температур, эти кривые по своему характеру аналогичны кривым, описывающим газовыделение при разложении порофора. После

индукционного периода с началом газовыделения при разложении порофора вследствие появления пузырьков начинается ускоренное увеличение объема образцов. В момент завершения разложения порофора рост объема пузырьков продолжается, но увеличение объема образца замедляется, хотя и не прекращается полностью в течение длительного времени. Значения кратностей растут, постепенно приближаясь при высоких температурах к предельным значениям.

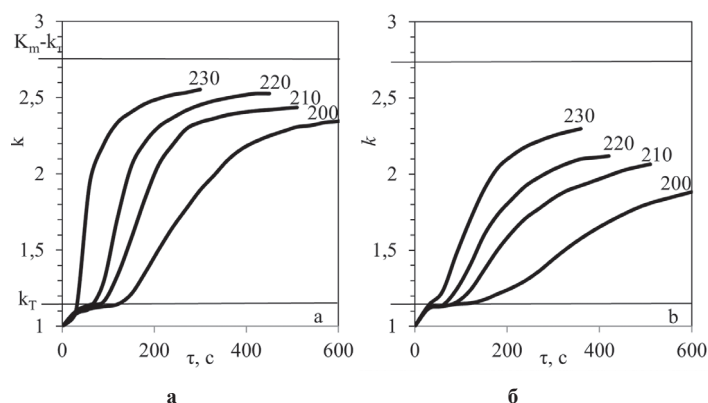


Рис. 2. Зависимости кратностей изменения объемов полиэтиленовых образцов (а – ЛПЭНП, б – ПЭНП) при их вспенивании от времени (числа соответствуют температурам в °C).

Важно отметить, что при повышении вязкости расплавов при переходе от менее вязкого ЛПЭНП к более вязкому ПЭНП процесс пенообразования замедляется, и процесс достижения предельных расчетных величин K_m требует большего времени (так же, как и при снижении температуры вспенивания). Времена индукционных периодов вспенивания (начала пенообразования) у обоих полиэтиленов имеют несколько меньшие значения индукционных периодов начала разложения порофора АДК на рис. 1. Это связано с термическим воздействием на порофор в процессе приготовления вспениваемых композиций.

На рис. 3 приведены результаты обработки экспериментальных кинетических кривых, представленных на рис. 2, без учета термического расширения ($k_\tau = k - k_T$) с использованием уравнений (2) и (5). Кинетические кривые в координатах: $-\ln(V_m/V_m - v_m) = f(\Delta\tau)$, преобразуются в прямые линии, различающиеся углами наклона к оси ординат. Это позволяет рассчитать котангенсы углов наклона $\Delta\tau_e$ (с) в уравнении (2), характеризующие скорость пенообразования (чем они больше, тем медленнее протекает процесс вспенивания). Их можно определить как абсциссу точки пересечения анализируемой линии (например, линии 3 на рисунках) с горизонтальной линией с ординатой «1» [1].

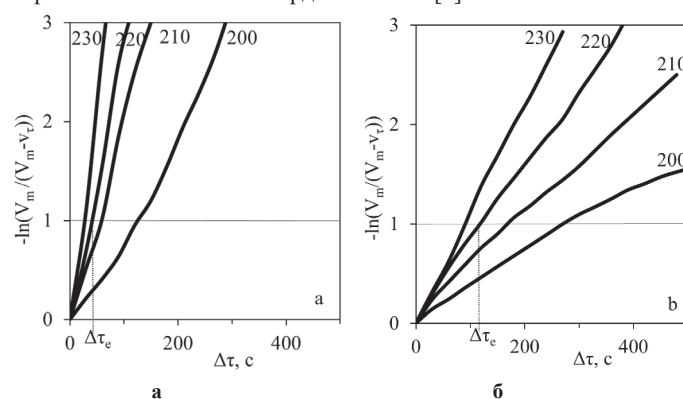


Рис. 3. Зависимости, представленные на рис. 2 (а – ЛПЭНП, б – ПЭНП), обработанные в соответствии с уравнением (2). Числа у кривых соответствуют температурам в °C.

На рис. 4 представлены зависимости определенных временных параметров $\Delta\tau_e$ вспенивания полиэтиленовых композиций от обратных значений температуры, позволяющие проанализировать механизм процессов, рассчитав их энергии активации. Для сравнения на этом рисунке приведены значения параметров $\Delta\tau_g$, характеризующих скорость разложения порофора АДК. Можно отметить тенденцию к снижению величины временного параметра $\Delta\tau_e$ с ростом ПТР, то есть с падением вязкости расплава полиэтилена.

При этом величины $\Delta\tau_e$, характерные для газовыделения при разложении порофора, минимальны (вязкость воздушной среды можно считать нулевой). Это позволяет предположить, что величины $\Delta\tau_e$ на рис. 4 являются суммой двух слагаемых:

$$\Delta\tau_e = \Delta\tau_g + \Delta\tau_f \quad (6)$$

где $\Delta\tau_g$ и $\Delta\tau_f$ – временные параметры газовыделения при разложении порофора и пенообразования расплава.

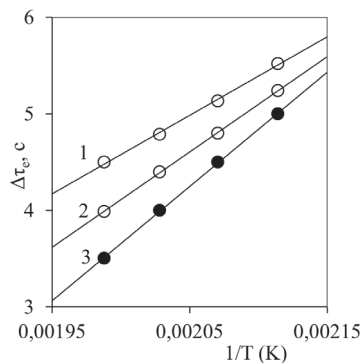


Рис. 4. Зависимости расчетных временных параметров τ_e вспенивания полиэтиленовых композиций (линии 1 – ПЭНП и 2 – ЛПЭНП) и газовыделения при разложении АДК (линия 3) от температуры.

Тогда уравнение (3) детализируется:

$$v_\tau = V_m (1 - \exp(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \Delta\tau_f})) \quad (7)$$

Для описания процесса вспенивания жидкостей ранее было предложено уравнение [8]:

$$r_\tau = R_m (1 - \exp(-\frac{P\tau}{\eta})) \quad (8)$$

где r_τ и R_m – текущее в момент времени τ (с) и конечное равновесное значения радиуса растущего пузырька (м) соответственно; P – избыточное давление газов в пузырьке (Па); η – вязкость вспениваемой жидкой среды (Па·с) [8].

Для ньютоновских жидкостей вопрос определения вязкости решается однозначно – это постоянная при данной температуре наибольшая ньютоновская вязкость. Вязкость псевдопластичных полимерных расплавов при вспенивании может зависеть от сложно определяемой скорости деформирования (двухосного растяжения) стенок растущих пор. Однако при малых скоростях деформирования также можно использовать значение постоянной наибольшей ньютоновской вязкости расплава (η_0). Отметим, что при увеличении диаметра пузырька его стенки подвергаются деформации двухосного растяжения (η_s), которая прямо пропорциональна величине η_0 [7]:

$$\eta_0 = 6\eta_s \quad (9)$$

Оказалось, что температурные зависимости $\Delta\tau_f$ исследованных полиэтиленов аналогичны температурным зависимостям их вязкостей. Рисунки 5а и 5б наглядно указывают на симбатность изменения величин $\Delta\tau_f$ и η_0 полиэтиленов с изменением температуры.

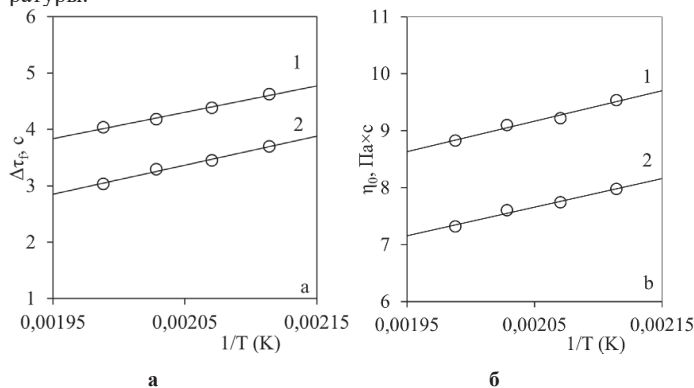


Рис. 5. Зависимости логарифмов $\Delta\tau_f$ и η_0 от обратной температуры $1/T$ (К).

Влияние температуры на временные параметры химических (например, реакции разложения АДК) и физических процессов пенообразования можно описать экспоненциальными уравнением, содержащим энергии активации:

$$\Delta\tau_e = \tau_0 \exp(\frac{E_e}{RT}) \quad (10)$$

где E_g , E_f и E_η – энергии активации процессов газовыделения, пенообразования и вязкого течения расплава (Дж/моль); T – температура (К); R – универсальная газовая постоянная 8,31 Дж/(К·моль); τ_0 – временная константа (10^{-12} с).

В таблице 1 приведены результаты расчетов энергий активации процессов, протекающих при вспенивании.

Таблица 1. Энергии активации процессов, кДж/мол.

Компоненты	E_g	E_f	E_η
АДК	96,6	–	–
ЛПЭНП + АДК	–	42,3	41,6
ПЭНП + АДК	–	41,6	40,1

Близость значений энергий активаций пенообразования и вязкого течения расплавов исследованных полиэтиленов указывает на то, что вязкое течение является общим механизмом этих процессов. Для уточнения связи между $\Delta\tau_f$ и η все полученные результаты (для обоих полиэтиленов и всех температур) были представлены в виде обобщенной зависимости на рис. 6.

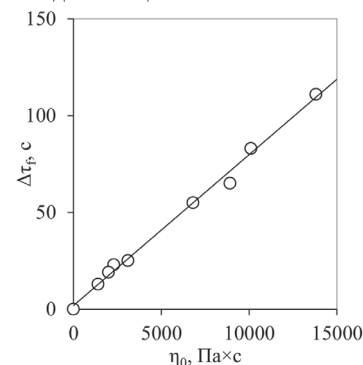


Рис. 6. Обобщенная зависимость временного параметра пенообразования (τ_f) от вязкости (η_0) расплавов полиэтиленов

Линейность зависимости $\Delta\tau_f$ от вязкости на рис. 6 позволяет использовать простую формулу для расчета этого временного параметра пенообразования:

$$\Delta\tau_f = \eta_0/p, \quad (11)$$

где коэффициент p имеет размерность давления (Па), и его величина (в нашем случае $p = 125$ Па) связана с избыточным давлением в растущих при вспенивании пузырьках. В рамках данной работы конкретизировать эту связь затруднительно, так как требуются дополнительные исследования. Можно предположить, что на величину коэффициента должны влиять содержание и газовое число порофора.

Полученные математические модели позволяют прогнозировать процессы вспенивания полиэтиленовых композиций с азодикарбонамидом и другими порофорами. Так, для беспрессового способа вспенивания (при вспенивании без предварительного растворения газов в расплаве под высоким давлением) [9] после завершения индукционных периодов разложения порофора (см. рис. 1) увеличение объема материалов при вспенивании будет проходить в соответствии с уравнением:

$$v_\tau = V_m (1 - \exp(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \eta/p})) \quad (12)$$

Это позволяет, используя это уравнение и значения вязкостей расплавов полимеров, построить технологические графики зависимостей кратностей их вспенивания от времени (аналогичные графикам на рис. 2):

$$k_\tau = 1 + Q\omega p (1 - \exp(-\frac{\Delta\tau}{\Delta\tau_g + \eta/p})) \quad (13)$$

При прессовом способе вспенивания на первой стадии процесса разложение порофора происходит при высоком давлении, обеспечивающем растворение образующихся газов в расплаве полимера, а вспенивание происходит на второй стадии после сброса давления [9]. Поэтому продолжительность первой стадии прессового вспенивания можно определить, используя данные, представленные на рис. 1, и уравнение (1). После завершения разложения порофора и сброса давления начинается время вспенивания, которое зависит только от вязкости расплава полимера:

$$v_\tau = V_m (1 - \exp(-\frac{\tau}{\eta/p})) = V_m (1 - \exp(-\frac{p\tau}{\eta})) \quad (14)$$

Показательно, что это уравнение аналогично уравнению (9) [7]. В этом случае технологические графики зависимостей кратностей вспенивания расплавов от времени описываются уравнением:

$$k = 1 + Q\omega\rho(1 - \exp(-\frac{\rho\tau}{\eta})) \quad (15)$$

Следует учитывать, что снижение вязкости расплавов не только ускоряет процесс вспенивания, но и может привести к формированию неоднородной ячеистой структуры вспененного материала [9].

Заключение

В результате исследования кинетики процессов вспенивания полиэтиленовых расплавов порофором – азодикарбонамидом была установлена количественная связь скорости их вспенивания со скоростью процесса разложения порофора и величиной вязкости вспениваемого расплава.

Разработаны математические модели, описывающие кинетику вспенивания полимерных расплавов с различной вязкостью порофорами, позволяющие оптимизировать технологические параметры их беспрессового и прессового вспенивания.

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской инициативной темой 150-ИТХТ.

Литература

1. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Токарева Е.В. Влияние процесса разложения порофора азодикарбонамида на процесс вспенивания полимерных композиций // Пластические массы. – 2020. – №9–10. – С. 35–39.

2. 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
3. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд. ВГУ. – 2003. – 176 с.
4. Марков А.В., Тахсин А.Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. – 2013. – Т. 8. – №6. – С. 103–107.
5. 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.
6. Марков А.В., Тахсин А.Саки. Влияние технологических добавок на вспенивание жестких поливинилхлоридных композиций // Вестник МИТХТ. – 2014. – Т. 9. – №3. – С. 79–85.
7. Han Ch.D. Rheology in Polymer Processing . New York: Academic Press. – 1976. – P. 367.
8. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров – М.: Наука, 1980. 504 С.
9. 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.