УДК 678.743.22:678.027.968

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ДОБАВОК НА ВСПЕНИВАНИЕ ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ АЗОДИКАРБОНАМИДОМ

А.В. Марков^{1,*}, профессор, Тахсин А. Саки^{1,2}, аспирант

¹кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
²кафедра Химии, Басра Университет, Басра, Ирак
*Автор для переписки, e-mail: markovan@bk.ru

сследован процесс вспенивания жестких ПВХ-композиций с использованием азодикарбонамида в присутствии различных модифицирующих и технологических добавок, обычно входящих в состав этих композиций. Выявлены добавки, повышающие и снижающие скорость и кратность вспенивания жесткого ПВХ, и рассмотрены причины этого влияния.

Ключевые слова: жесткие ПВХ-композиции, вспенивание, азодикарбонамид, технологические добавки, модификаторы, стабилизаторы, лубриканты, наполнители.

Введение

Несмотря на рост потребления поливинилхлоридных (ПВХ) материалов в технике, строительстве, сельском хозяйстве и быту [1], ПВХ-пенопласты по объемам производства значительно отстают от пенополиуретанов, пенополистиролов, пенополиолефинов [2]. При основная доля ПВХ-пеноматериалов ЭТОМ изготавливается на основе пластикатов и пластизолей. Экструзионные пеноматериалы на основе жесткого ПВХ с плотностью до 400 кг/м³ сравнительно редкое направление технологии ПВХ-материалов. Но это направление быстро развивается в связи с появлением новых видов отделочных материалов, например, ламинатов на основе вспененных древопластов [3, 4]. вспенивания таких ПВХ-композиций целесообразно использовать химические порофоры, наиболее эффективным из которых является азодикарбонамид (АДК). К известным проблемам переработки высоковязких с невысокой термостабильностью жестких ПВХкомпозиций при вспенивании добавляются дополнительные проблемы. Установлено, что термодеструкции ПВХ влияет на процесс разложения АДК, а продукты разложения АДК ускоряют процесс структурирования ПВХ. Это сказывается на характере и кинетике вспенивания жестких ПВХ-композиций [5]. Кроме порофора жесткие ПВХ-композиции содержат массу других добавок [6, 7], способных тем или иным образом влиять на процесс вспенивания [8]: различных видов стабилизаторов, активаторов, внешних и внутренних технологических смазок, модификаторов перерабатываемости, текучести и ударной прочности, пигментов и наполнителей 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). Кинетика процесса вспенивания высоковязких

полимерных композиций определяется не только кинетикой разложения порофора, но и вязкостью полимерного расплава [9,10]. Выделение газа создает условия для возникновения и роста пузырьков. Сам рост (вспенивание материала) происходит вследствие деформирования их оболочек, поэтому скорость роста пузырьков зависит от вязкости расплава [11, 12]:

$$R_{\tau} = R_{\infty} \left(1 - \exp\left(\frac{P\tau}{\eta}\right)\right) \tag{1}$$

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

Наиболее подробно исследовано влияние на кинетику вспенивания активаторов разложения АДК (кикеров): оксидов и солей металлов, например, [13, 14]. Достаточно подробно исследовано влияние на процесс вспенивания наполнителей и пластификаторов. Показано, что введение наполнителей снижает кратность вспенивания [15, 16], а пластификаторы при больших содержаниях 10-40 мас. ч. Увеличивают скорость вспенивания пластикатов ПВХ [16, 17]. Менее подробно исследовано влияние внутренних и внешних смазок, лубрикантов [18-20], отмечено улучшение структуры пеноматериалов. Однако исследовалась не кинетика вспенивания, а непосредственно процесс экструзии, при котором действие этих добавок начинается на конечных стадиях формования в формующей щели экструзионной головки [20]. Замечено отрицательное влияние на вспенивание модификаторов ударной прочности, показано, что акрилатные модификаторы и модификаторы на основе хлорированного полиэтилена отрицательно влияют на структуру вспененного ПВХ [21]. Однако это ухудшение связывается не с изменением кинетики вспенивания, а с изменением диффузионных свойств полимерной матрицы. Для более четкого выделения роли кинетики вспенивания модифицированных жестких ПВХ композиций необходимо проведение в одинаковых статических условиях исследований образцов, содержащих не комплекс, а отдельные технологичные добавки.

Целью данного исследования являлось выявление влияния на кинетику вспенивания жестких ПВХ композиций различных технологических и модифицирующих добавок.

Объекты и методы исследования

В работе исследовались вспенивающиеся композиции на основе ПВХ С-6359 (ЗАО «Каустик». Россия). В качестве порофора использовали азодикарбонамид (АДК) Azobul («Arkema», Франция) в количестве 1 мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ. Кроме того, все ПВХ-композиции содержали от 4 мас. ч. основного термостабилизатора ПВХ трехосновного сульфата свинца ТОСС, Akstab PB KLSS («Akdeniz», Турция). Композиция этого состава в работе обозначается как «исходная». Выбор природы и содержания дополнительных добавок осуществляли в соответствии с рекомендациями для производства экструзионных изделий из жестких ПВХ композиций: оконный профиль, панели, сайдинг и т.п. Исследовались ПВХкомпозиции, содержащие основные внутренние и внешние технологические смазки: моностеарат глицерина («Fine Organics», Индия), диоктилфталат (ЗАО «Русхимсеть», Россия), амидный Baerolub L-AK и сложноэфирный Baerolub L-CD воск («Baerlocher», Германия), стеарат кальция Akstab CA 3 CA-3 («Akdeniz». Турция). стеариновую кислоту (SA-5518, Малайзия), окисленный полиэтиленовый воск, Luwax OA2, («BASF», Германия), полиэтиленовый воск ПВ-300, ТУ РБ 300041455.024-2002 (ОАО «Полимир», Беларусь). Также исследовали добавки дополнительных стабилизаторов: фенольного стабилизатора Ирганокс-1010 («Ciba», Швейцария), кремнийорганического олигомерного гидрида КОГ [22]. Кроме того, исследовали композиции с акрилатным модификатором перерабатываемости PRO-40 («Akdeniz», Турция) и модификатором ударной прочности *DMA-600* («Akdeniz», Турция). Наполненная композиция содержала гидрофобизированный мел М90Т, ТУ 5743-001-22242270.2002 (ЗАО «Руслайм», Россия). В качестве активатора (кикера) использовали оксид цинка марки «ч.», ГОСТ 10262-73 (ООО «Челябинский химический завод «Оксид»), а в качестве белого пигмента – диоксид титана SumTitan R-202, TV V 24.1-05766356-054.2005 (ПАО «Сумыхимпром», Украина). Все смеси предварительно пластицировали в пластографе «Брабендер» с размером рабочей камеры 30 мл и температурой 170–175 °C, а затем гомогенизировали в течение 3 мин.

Показатель текучести расплавов (ПТР) ПВХ композиций определяли в соответствии с ГОСТ 11645-73 на капиллярном приборе ИИРТ-2 с грузом 21.6 кг при температурах 200-220°C с сокращенным временем прогрева (3-4 мин). Параллельно по изменению объемной скорости истечения оценивали термостабильность расплавов ПВХ-композиций. За время термостабильности расплава (τ_T) принимали время прогрева расплава до снижения ПТР на 15% от установившегося значения. Именно с этого момента начинается структурирование ПВХ и нарастание вязкости расплава, препятствующее вспениванию материала. Процесс вспенивания при различных температурах исследовали, фиксируя увеличение объемов предварительно изготовленных таблеток из исследуемых композиций в приборе ИИРТ при 200-220°C. Увеличение высоты (объема) таблетки фиксировалось по величине вертикального смещения штока прибора ИИРТ. Для исключения влияния трения штока и таблетки о стенки канала прибора их смазывали полидиметилсилоксановой смазкой. Утечки газа и расплава предотвращали фторопластовыми прокладками толщиной 3 мм. Для удобства сопоставления результатов экспериментов, полученных при различных температурах (T) и давлениях (P), кратность вспенивания материала ($K_{\text{всп}}$) рассчитывали с учетом приведения объема выделившихся газов к нормальным условиям (0.1 МПа и 298 К) [9]:

$$K_{\text{BCII}} = \frac{V_0 + v_0}{V_0} = 1 + \frac{hT_0M}{HTSP_0},$$
 (2)

где V_0 – начальный объем таблетки, v_0 – приращение объема таблетки за счет выделения газа при разложении порофора, приведенное к нормальным условиям, Н - исходная высота таблетки, S – поперечное сечение таблетки (сечение рабочей цилиндрической камеры прибора ИИРТ), h - измеренное приращение высоты таблетки за счет выделения газа при разложении порофора при условиях проведения опыта, M – масса таблетки (около 0.001 кг), P_0 – давление 0.1 МПа ($P=P_0+M/S$), T_0 – температура 298 К. Важной характеристикой процесса вспенивания является время завершения вспенивания ($au_{\text{всп}}$), которая соответствует моменту перехода от стадии нарастания $K_{\rm BCH}$ к ее стабилизации на уровне $K_{\text{макс}}$. Кинетика выделения газов разложения порофора АДК (азота (62%), оксида углерода (35%) и других) известна. На рис. 1 представлены кинетические зависимости (от производителей АДК [23]) изменения объемов газов, приведенных к нор-

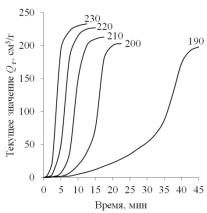


Рис. 1. Изменение объема газов, выделяющихся при постоянной температуре при разложении 1 г АДК, Q_{τ} от времени наблюдения (τ). Числа у кривых – температуры опыта в °C.

нормальным условиям (Q_{τ}), выделяющихся при постоянных температурах от 190 до 230°C.

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 рассчитывали из данных рис. 1:

$$K_{\text{IIDEJ}} = \rho_T / \rho + Q_{\tau} \varphi \rho , \qquad (3)$$

где Q_{τ} – выделяющийся из 1 кг порофора объем газов в м³, приведенный к нормальным условиям (предельное Q_{τ} – газовое число АДКА равно 0.200–0.220 $\text{м}^3/\text{кг}$), φ – массовая доля АДКА в композиции, ρ – плотность материала 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 и штока были проведены дилатометрические исследования для композиций, не содержащих порофор. Было установлено, что в исследованном температурном диапазоне $\rho_T/\rho = 0.95 - 1.05$. Исходя из уравнения (3) при температурах 200-220°C максимальные (при полном разложении 1 мас. ч. АДК на 100 мас. ч. ПВХ) кратности вспенивания не содержащих активаторов жестких ПВХ-композиций $K_{\text{макс}}$ (вспенивающий потенциал АДК) не могут превышать 3.9-4.0.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Исследование процесса вспенивания жестких ПВХ-композиций, модифицированных различ-ными технологическими добавками, показало, что эти добавки оказывают существенное влияние на процесс вспенивания ПВХ-композиций. На рис. 2 приведены кинетические кривые вспенивания различных ПВХ-композиций при 210°С. При других температурах характер зависимостей аналогичен.

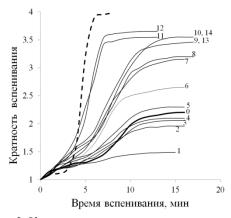


Рис. 2. Кинетические кривые вспенивания жестких ПВХ-композиций, содержащих различные технологические и модифицирующие добавки, при 210° C(обозначения кривых в табл. 1). Штриховая линия соответствует предельно достижимым значениям $K_{\text{всп}}$ при содержании АДК 1.0 мас.ч. на 100 мас. ч. ПВХ.

На этом рисунке штриховая линия описывает зависимость, рассчитанную с использованием данных рис. 1 по уравнению (3). 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 АДК не является лимитирующей стадией процесса вспенивания
- на начальном этапе реальное вспенивание всех ПВХ-композиций происходит более активно, чем оно должно происходить с учетом только разложения АДК;
- на заключительной стадии вспенивания всех ПВХ-композиций происходит менее активно, чем оно должно происходить с учетом разложения АДК.

Ускорение вспенивания ПВХ-композиций азодикарбонамидом за счет выделения при термодеструкции ПВХ *HCl* отмечалось ранее [9]. Радикальные продукты разложения АДК ускоряют структурирование и повышение вязкости расплавов. Это снижает максимальные величины $K_{\text{макс}}$ ПВХ-композиций. Несмотря на это часть модифицированных ПВХ-композиций по величинам $K_{\text{макс}}$ приближается к предельным расчетным значениям $K_{\text{пред}}$ (к штриховой линии). Остальные кривые, включая кривую 0 исходной композиции, располагаются значительно ниже. Отметим, что, как и ожидалось, активаторы разложения АДК (оксид цинка и стеарат кальция) смещают кривые вспенивания (11 и 12) в область меньших времен, при этом уменьшаются времена вспенивания ($\tau_{\text{всп}}$) и увеличивается скорость вспенивания. Наиболее разнообразными по своему влиянию кинетику вспенивания являются технологические смазки (лубриканты). Сотрудниками фирмы

Baerlocher предложена классификация технологических смазок с учетом их совместимости с ПВХ [24]. 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 9 и 10). Вспенивание модифицированных ими композиций характеризуется максимальными скоростями и кратностями K_{make} . Полиэтиленовый практически несовместимый с ПВХ, мало влияют на вязкость расплавов и практически не влияет на кинетику вспенивания (кривая 5). Его назначение заключается в том, чтобы мигрируя на поверхность, обеспечивать проскальзывание расплава по поверхности фильеры, стабилизировать режим течения и снижать давление формования высоковязкого расплава. повышает однородность структуры и качество поверхности пеноматериалов [20]. Близкими по механизму действия к внешним смазкам являяются высокомолекулярные акрилатные модификаторы перерабатываемости и текучести. Ограниченно, но хорошо совместимые с ПВХ смазки: стеарат кальция, эфирные и амидные воска (кривые 11, 13, 14), являются универсальными, но близкими к внутренним смазкам. Также универсальными, но менее близкими к внутренним смазкам являются окисленный полиэтиленовый воск и стеариновая кислота (кривые 6 и 8), еще менее совместимые с ПВХ.

Из таблицы видно, что при введении в ПВХ внутренних смазок вязкость расплавов снижается наиболее заметно (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 (3.4–3.6) и близки к предельным величинам ($K_{\text{пред}} \approx 4$). Таким образом, низкие вязкости расплавов способствуют более полной реализации вспенивающего потенциала порофора АДК.

Характеристики модифицированных жестких ПВХ-композиций с различными технологическими и модифицирующими добавками при 210°C

| | | Тип и содержание добавки, на 100 мас.ч. ПВХ | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|--|--------------------------------------|---|--|---------------------------------------|------------------------------------|-------------------------|---|-------------------------------|--|--------------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| Характеристик и ПВХ- композиций | Исходная композиция и композиция с диоксидом титана, 1 мас.ч. | Кремнийорганич. олигомерный гидрид (КОГ), 1 мас.ч. | Мел гидрофобизированный, 5 мас.ч. | Модификатор ударной прочности (МУ), 5 мас.ч. | Модификатор перерабатываемости (МП), 1 мас.ч. | Полиэтиленовый воск (ПВ), 1 мас.ч. | Кислота стеариновая (КС), 1 мас.ч. | Ирганокс 1010, 1 мас.ч. | Окисленный полиэтиленовый воск (ПВО), 1 мас.ч. | Диоктилфталат (ДОФ), 1 мас.ч. | Моностеарат глицерина (МСГ), 1 мас.ч. | Стеарат калыция (СК), 1 мас.ч. | Оксид цинка (ЦО),1 мас.ч. | Воск полиамидный, (ВПА), 1 мас.ч. | Воск полиэфирный, (ВПА), 1 мас.ч. | Средн. квадратичное отклонение |
| Номера на рис. 2 и 3 | 0 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | - |
| Кратность вспенивания $K_{\text{макс}}$ | 2.2 | 1.5 | 1.8 | 2.0 | 2.1 | 2.3 | 2.6 | 3.1 | 3.2 | 3.5 | 3.6 | 3.5 | 3.4 | 3.5 | 3.6 | 0.2 |
| ПТР (210°С, 21.6 кг) г/10мин | 5.1 | 7.5 | 4.5 | 4.5 | 8.5 | 8.1 | 7.3 | 6.8 | 8.5 | 10.5 | 10.2 | 8.7 | 6.0 | 10.0 | 10.0 | 0.4 |
| Время вспенивания $\tau_{\text{всп}}$, мин | 10.5 | 8.5 | 11.0 | 11.0 | 10.0 | 10.5 | 9.5 | 10 | 11.5 | 11.0 | 11.0 | 7.5 | 7.5 | 10.0 | 10.5 | 1.0 |
| Время термо- стабильности τ_{T} , мин | 5.5 | 6.9 | 5.2 | 5.6 | 5.4 | 5.5 | 5.4 | 6.7 | 5.3 | 5.6 | 5.5 | 5.5 | 5.4 | 5.4 | 5.5 | 0.5 |

Наполнение мелом повышает вязкость расплава, что приводит к снижению $K_{\text{макс}}$ наполненных ПВХ-композиций [26]. Отметим, что при достижении τ_T процесс вспенивания не прекращается, так как в этот момент рост вязкости расплава ПВХ-композиции только начинается. Поэтому в таблице значения $\tau_{\text{всп}}$ во

всех случаях превышают τ_T , но чем меньше разница между ними, тем в большей степени реализуется вспенивающий потенциал порофора. Это может происходить либо за счет увеличения τ_T при использовании дополнительных стабилизаторов, либо за счет уменьшения $\tau_{\text{всп}}$ при использовании активаторов.

В обобщенном виде результаты исследований связи $K_{\text{макс}}$ с ПТР представлены на рис. 3. 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 соответствует исходной композиции. Содержание белого пигмента диоксида титана в исследованной окрашенной композиции было невелико (в отличие от наполненной мелом, т. 2), и эта добавка практически не повлияла на характеристики исходной ПВХ-композиции.

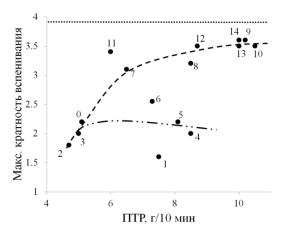


Рис. 3. Зависимости величин максимальных кратностей вспенивания от ПТР расплавов модифицированных жестких ПВХ-композиций при 210° С (обозначения композиций в табл. 1) Пунктирная линия соответствует предельному значению $K_{\text{пред}}$, рассчитанному с использованием данных рис. 1.

Штриховая линия фактически описывает связь кратностей вспенивания и вязкости расплавов ПВХ-композиций. Вязкости расплавов снижаются от максимальных величин у композиций, наполненных мелом (т. 2) до минимальных значений у композиций внутренними смазками. Наполнение мелом (т. 2), как известно [26], повышает вязкость расплава жестких ПВХ-композиций. Введение хорошо совместимых с ПВХ добавок (т. 9, 10), наоборот, приводит к снижению вязкости расплава, что в соответствии с уравнением (1) экспоненциально ускоряет рост пузырьков и сокращает время вспенивания. За счет этого до начала структурирования и повышения вязкости расплава ПВХ, кратности вспенивания достигают больших значений $K_{\rm make}$. При этом величины $K_{\text{макс}}$ монотонно возрастают с уменьшением вязкости, приближаясь к предельным расчетным значениям. К лубрикантам, близким к внутренним смазкам, можно отнести стеарат кальция, амидный и эфирный воска (т. 12-14).

Их влияние на процесс вспенивания также связано со снижением вязкости ПВХ-композиций. Интересно, что используемый в жестких ПВХ-композициях дополнительный стабилизатор-антиоксидант Ирганокс-1010 (т. 7) не является внутренней смазкой, но он увеличивает время начала ускоренного структурирования ΠBX (τ_T) и фактически снижает вязкость расплава ПВХ-композиции на поздних стадиях вспенивания. Это также позволяет более полно реализовать вспенивающий потенциал АДК. В свою очередь активатор разложения АДК оксид цинка (т. 11), сокращая время вспенивания, снижает вредное влияние повышения вязкости расплава при структурировании ПВХ. Поэтому кратности вспенивания содержащих оксид цинка ПВХ-композиции достигают максимальных значений.

Нижняя граница (штрихпунктирная линия) описывает поведение ПВХ-композиций, содержащих типичные внешние смазки (например, полиэтиленовый воск, т. 5). При осуществлении процесса вспенивания таблетки в приборе ИИРТ «смазывающая» эффективность внешних смазок мало влияла на конечный результат. С изменением совместимости этих смазок с ПВХ становится более заметным их влияние на кинетику вспенивания. Так, введение стеариновой кислоты, ограниченно совместимой с ПВХ, увеличивает $K_{\text{макс}}$ до 2.6 (т. 6), а значение $K_{\text{макс}}$ при введении окисленного полиэтиленового воска приближается к значениям, достигаемым при использовании внутренних смазок – 3.2 (т. 8). Неожиданными оказались аномально низкие кратности вспенивания композиций, содержащих кремнийорганический гидрид (т. 1). Эта добавка в ПВХ-композициях считается внешней смазкой, но одновременно она является антиоксидантом и обладает способностью предотвращать дегидрохлорирование ПВХ (связывать НСІ) [22, 25], что должно было бы способствовать, как и в случае использования антиоксиданта Ирганокс-1010, активизации процесса вспенивания жестких ПВХ-композиций. Однако этого не происходит. Вероятно, способность КОГ активно ингибировать радикальные процессы может снижать выход газообразных продуктов разложения АДК.

Из приведенных выше экспериментальных данных следует, что при оптимальном составе вспенивающейся жесткой ПВХ-композиции, позволяющем наиболее полно использовать вспенивающий потенциал 1 мас.ч. АДК, максимальное содержание газовой фазы в жестком ПВХ может приближаться к 75–80 об.%. Минимальные плотности таких пено-материалов могут достигать 300–350 кг/м³. Однако следует учитывать, что в процессах экструзии или литья под давлением реальные кратности вспенивания и плотности пено-материалов

зависят не только от кинетики вспенивания, но и от возможных потерь газа, особенно при больших содержаниях АДК [9, 10]. Поэтому даже такие мало влияющие на кинетику вспенивания добавки, как внешние смазки, наполнителинуклеаторы и другие, необходимы для получения качественных пено-материалов.

Заключение

Было установлено, что кинетика разложения порофора АДК не лимитирует скорость процесса вспенивания обычных жестких ПВХ-

композиций. Основным фактором, ограничивающим вспенивание этих композиций, является их высокая вязкость и возможное термоструктурирование при повышенных температурах, активируемое продуктами разложения порофора АДК. Поэтому наиболее эффективными добавками, позволяющими наиболее полно использовать вспенивающий потенциал АДК, являются внутренние смазки, термостабилизаторы-антиоксиданты и, конечно, активаторы.

ЛИТЕРАТУРА:

- 1. Чалая Н.М. Производство продукции из ПВХ реальность и перспективы // Пластические массы. 2006. № 1. С. 4–7.
- 2. Мировой рынок вспенивающегося полистирола. Обзор B2B-рынков. 2006. http://b2blogger.com/articles/review/135.html
- 3. FFCTM Foaning Granules material. Composite material consisting of thermoplastic resins and natural fibers. 2012. 4 C.

http://www.schall-virtuell.de/sixcms/media.php/388/scheda%20tecnica granules eng.pdf

- 4. Jiang H., Kamdem H.D. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites. A literature review / J. Vinil & Additiv. Technol. 2004. V. 10. № 2. P. 59–69.
- 5. Марков А.В., Тахсин А. Саки, Угличева А.Ю. Особенности вспенивания жестких ПВХ-композиций азодикарбонамидом // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
- 6. Уилки Ч., Саммерс Дж., Даниэлс Ч. Поливинилхлорид. Получение, добавки и наполнители, сополимеры, свойства, переработка : пер. с англ. / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия, 2007. 728 с.
- 7. Цвайфель Х., Майер Р.Д., Шиллер Ш. Добавки к полимерам. Справочник : пер. с англ. / Под ред. В.Б. Узденского, А.О. Григорова. СПб.: Профессия, 2010. С. 382–566.
- 8. Панов Ю.Т. Влияние компонентов вспенивающихся композиций на разложение азодикарбонамида // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2008. № 3. С. 26–30.
- 9. Марков А.В., Кулезнев В.Н., Власов С.В., Салман И.А., Завгородний В.В. Исследование процесса вспенивания расплавов полимеров // Пластические массы. 1997. № 9. С. 37–40.
- 10. Симонов-Емельянов И.Д., Марков А.В. Основы технологии переработки пластмасс : учебник для вузов / Под ред. В.Н. Кулезнева. Гл.10. Вспенивание. М.: Химия, 2004. С. 225–242.
- 11. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высоко-полимеров. М.: Наука, 1980. 504 с.
- 12. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В.. Газонаполненные пластмассы : учеб. пособие. Владимир: Изд-во ВГУ, 2008. 152 с.
- 13. Панов Ю.Т. Научные основы создания пенопластов второго поколения. Владимир: Изд-во ВГУ, 2003. С. 104-128.
- 14. Navadon Petchwattana, Sirijutauatana Covavisaruch. Influences of particle sizes and contents of chemical blowing agents on foaming wood plastic composites prepared from poly(vinyl chloride) and rice hull // Materials & Design. 2011. № 32. P. 2844–2850.
- 15. Monte S.J. Titanate and zirconate coupling agents in foamed polymers // The 3-rd Int. Blowing Agents and Foaming Processes Conference-2001. 13-14 March, 2001. Frankfurt, Germany: Rapra Technology Ltd., 2001. Paper 3. P. 13–17.
- 16. Клемпнер Д., Сендиджаревич В. Полимерные пены и технология вспенивания : пер. с англ. / Под ред. А. Чеботаря. СПб.: Профессия, 2009. 604 с.
- 17. Таничева Э.И., Гольдберг В.М., Дикерман Д.Н., Паверман Н.Г. Кинетические особенности термического распада порофора АДК в матрице пластифицированного ПВХ // Высокомол. соед. А. 1989. Т. 1. № 9. С. 1910–1914.
 - 18. Matuana M., Park C. B., Balatinecz J. J. // J. Cellular Plast. 1996. № 32. P. 449–454.
 - 19. Page I.B. // SPE ANTEC Tech. Papers. 1994. № 40. P. 3485–3488.
- 20. Decker R.W. The role of lubricants in rigid PVC foam processing // J. Vinil & Additiv. Technol. 1996. V. 2. № 2. P. 121–124.
- 21. Matuana L.M., Mengeloglu F. Microcellular foaming of impact-modified rigid PVC/Wood-flour composites // J. Vinil & Additiv. Technol. 2001. V. 7. № 7. P. 67–69.
- 22. Прокопов Н.И., Маркузе И.Ю., Симонов-Емельянов И.Д., Персиц В. Г., Марков А.В., Иванов В.В., Ганиев Э.Ш., Марков В.А. Способ получения экструзионной ПВХ-композиции и

композиция, полученная указанным способом : пат. № 2495065 Рос. Федерация. № 2012110911/05; заявл. 22.03.2012; опубл. 10.10.2013, Бюл. № 28. 8 с.

- 23. 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
 - 24. 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
- 25. Алексеев А.А., Осипчик В.С., Коробко Е.А., Рыбкина Т.И. Модифицирование ПВХ-пластиката олигоэтилгидридсилоксаном // Пластические массы. 2000. № 9. С. 14–15.
- 26. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Аншин В.С., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 101–106.
- 27. Марков А.В., Власов С.В. Принципы выбора технологии переработки полимерных материалов в изделия // Полимерные материалы. Изделия, оборудование, технологии. 2005. № 1. С. 10.

THE INFLUENCE OF TECHNOLOGICAL ADDITIVES ON THE FOAMING PROCESS OF RIGID POLYVINYLCHLORIDE COMPOSITIONS WITH AZODICARBONAMIDE

A.V. Markov^{1,@}, Tahseen A. Saki²

¹M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

Foaming process of rigid PVC compositions with azodikarbonamid in the presence of different modifying and processing additives was studied. Additives which increase or decrease foaming coefficient of rigid PVC were identified and the reasons of observable phenomenon were examined.

Keywords: polyvinylchloride, rigid compositions, foaming, blowing agent, azodicarbonamide, modifiers, additives, stabilizers, lubricants, fillers.

²The University of Basrah, Iraq

[®] Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru