

УДК 691.175

## ХИМИЧЕСКИЕ ВСПЕНИВАЮЩИЕ АГЕНТЫ, ПРИМЕНЯЕМЫЕ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ПЕНОПЛАСТОВ

*Аракелян А.Г., Паламарчук А.А., Шишакина О.А., Кочуров Д.В.*

*Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых (600000, г. Владимир, ул. Горького, 87)*

**Аннотация:** Производство пенопластов - одна из самых молодых и быстро развивающихся отраслей промышленности пластических масс. Не смотря на то, что мощности по производству пенопластов начали осваиваться только в сороковых годах, выпуск этих материалов в настоящее время достиг значительных размеров. Это объясняется тем, что развитие ряда ведущих отраслей техники, таких как авиастроение, судостроение, холодильная промышленность и т.д. требовало создания специальных материалов, имеющих низкий объемный вес, высокую прочность, хорошие тепло- и электроизоляционные свойства, стойкость к влаге и агрессивным средам. Большие требования предъявляет к новым материалам и строительная индустрия, являющаяся в настоящее время одним из основных потребителей пенопластов. Широкое применение пенопласты нашли также в автомобилостроении, рыбной промышленности и других важнейших отраслях техники. Легкие, прочные и гигиеничные материалы получили широкое распространение и для изготовления предметов быта. К настоящему времени создано большое количество марок пенопластов. На основе большинства высокомолекулярных соединений можно тем или иным способом получить пенопласт. Однако наибольшее распространение получили пенопласты на основе полистирола, поливинилхлорида, полиуретана, а также полиэтилена, полипропилена и других материалов. С помощью разнообразных методов получают жесткие пенопласты (пенополистирол, пенополивинилхлорид, пенополиуретан, пенэпоксиды, пенофенолы и т.д.), эластичные и полужесткие пенопласты (пенополиуретан, пенополивинилхлорид, пенополиэтилен, полипропилен и другие).

**Ключевые слова:** *полимеры, пенопласт, вспенивающие агенты, химический порообразователь, химический газобразователь.*

## CHEMICAL EXPANSION AGENTS USED IN THE MANUFACTURE OF FOAMS

*Arakelyan A.G., Palamarchuk A.A., Shishakina O.A., Kochurov D.V.*

*Vladimir State University. A.G. and N.G. Stoletovs (600000, Vladimir, Gorky St., 87)*

**Annotation:** Foam production is one of the youngest and fastest growing plastics industries. Despite the fact that the production of foam began to be mastered only in the forties, the production of these materials has now reached a considerable size. This is explained by the fact that the development of a number of leading branches of technology, such as aircraft manufacturing, shipbuilding, the refrigeration industry, etc. required the creation of special materials having a low volumetric weight, high strength, good heat and electrical insulation properties, resistance to moisture and aggressive media. The construction industry, which is currently one of the main consumers of foams, also makes big demands on new materials. Foams are also widely used in the automotive industry, the fishing industry and other important branches of engineering. Lightweight, durable and hygienic materials are widely used for the manufacture of household items. To date, created a large number of brands of foam. On the basis of the majority of high-molecular compounds, foam can be obtained by this or that method. However, polystyrene, polyvinyl chloride, polyurethane, as well as polyethylene, polypropylene and other materials are most widely used. With the help of various methods, rigid foams (polystyrene foam, polyvinyl chloride chloride, polyurethane foam, foam epoxides, foam phenols, etc.), elastic and semi-elastic foam plastics (polyurethane foam, polyvinyl chloride foam, polyethylene foam, polypropylene and others) will be obtained.

**Key words:** *polymers, foam, foaming agents, blowing agent, chemical blowing agent.*

### Введение

Вспенивающие агенты или порообразователи перемешиваются с полимерной композицией на стадии ее приготовления, а во время ее переработки в изделие порообразователи разлагаются при нагревании и образуют газообразную дисперсную

фазу, формируя пористую структуру изделия [2]. Химическими вспенивающими агентами являются вещества, термодеструкция которых проявляется в выделении одного или нескольких газов, которые обуславливают протекания вспенивания.

В первых патентах, выданных в Англии в 1846 г., были описаны, способы получения губчатой резины с использованием карбоната аммония и жидкостей с низкой температурой кипения.

В последние сорок лет были предложены более тысячи химических соединений, однако в настоящее время доказана целесообразность применения только десяти из указанных соединений [1].

### **Требования к вспенивающим агентам**

Экспериментальные исследования, проведенные за последние годы, позволили выявить наиболее важные характеристики вспенивающих агентов, которые должны лечь в основу анализа новых вспенивающих агентов.

Характеристики "идеальных" химических вспенивающих агентов:

1. Термодеструкция в ограниченной температурной области.
2. Высокая и регулируемая скорость деструкции.
3. Отсутствие коррозионного действия продуктов термодеструкции.
4. Отсутствие окрашивания остаточными продуктами и отсутствие запаха.
5. Стабильность свойств вспенивающих агентов при их хранении.
6. Отсутствие токсичности вспенивающих агентов и остаточных продуктов.
7. Отсутствие экзотермичности реакции термодеструкции.
8. Отсутствие влияния остаточных продуктов на характеристики литого изделия.
9. Совместимость остаточных продуктов с полимерным материалом [3].

### **Химические вспенивающие агенты.**

В области литья под давлением вспенивающихся термопластов химические вспенивающие агенты занимают ведущее место, несмотря на то, что физические вспенивающие агенты недавно стали использоваться для некоторых сфер применения [4].

Химические вспенивающие агенты, вводимые в гранулы согласно способу с использованием смесительного барабана, разлагаются под действием температуры с образованием одного или нескольких газов. В случае органических соединений указанный процесс в основном является обратимым и носит экзотермический характер, тогда как при использовании неорганических соединений указанный процесс является необратимым и в большинстве случаев носит эндотермический характер [5].

Температурная область деструкции имеет решающее значение, так как вспенивающий агент должен обладать характеристиками, соответствующими температуре

переработки вспениваемого термопласта.

Азодикарбамид или же азобисформамид является в настоящее время одним из соединений, характеристики которого в большей степени приближаются к требуемым характеристикам "идеального" вспенивающего агента.

Перечень продуктов термической деструкции азодикарбамида приводятся в табл.1.

До настоящего времени не удалось достаточно ясно выявить механизм реакции, и в литературных данных приводятся некоторые попытки различного объяснения указанного механизма.

Таблица 1 - Продукты разложения азодикарбамида

Газообразные продукты, содержание 32 вес. %	Твёрдые продукты, содержание 68 вес. %
Азот 65% Двуокись углерода 32% Окись углерода 3%	Циануровая кислота 25% Гидразобисформамид 52% Уразол 23%

В чистом виде азодикарбамид имеет вид желтых или оранжевых кристаллов.

Величина выхода летучих продуктов термодеструкции имеет достаточно высокое значение (около 220 мл/г), однако исходя из анализа данных, представленных в работе 1, можно сделать вывод о том, что имеется возможность повышения выхода за счет введения добавок. Действительно, при введении бензолсульфонгидразида наблюдается более полная деструкция, протекающая за меньший промежуток времени. Температура деструкции азодикарбамида составляет около 230°C и изменяется в узкой температурной области в зависимости от гранулометрического состава [8].

Со снижением размера частиц указанная температура уменьшается. Однако размер частиц в основном обеспечивает регулирование скорости выделения газов, которая зависит непосредственно от удельной поверхности. Кроме того, снижение температуры деструкции возможно под действием активаторов (которые в основном называют "kickers"): солей или оксидов свинца, цинка или кадмия, кислот или органических оснований [6] (см. табл.2).

Таблица 2 - Активаторы обычного типа

Вещество	Температура деструкции, °C		Особенности деструкции
	Начало	Конец	
Окись цинка	155	156	Быстрое начало реакции
Стеарат цинка	151	163	Медленное начало реакции
Стеарат кальция	189	198	Медленное начало реакции

При использовании указанных активаторов не удается оценить отдельно характер действия вспенивающего агента; указанное действие следует рассматривать совместно с действием ускорителей и других добавок.

Таким образом становится возможным использовать различные марки азодикарбамида, предлагаемые потребителям, при температурах переработки, равных 165 - 220°C. Поэтому азодикарбамид можно применять для вспенивания таких термопластов, как полистирол, полифениленоксид, полиэтилен высокой плотности и полипропилен.

Его применение в упаковке, используемой в пищевой промышленности, разрешено управлением по контролю за качеством пищевых продуктов, медикаментов и косметических средств (при министерстве торговли США).

Производные гидразина и гидразин образуют другую важную группу соединений, обеспечивающих образование азота и используемых для вспенивания термопластов. Так, например, для полиацеталей, в частности, рекомендуется использовать дифенокси-4,4-цисульфо-гидразид. В данном случае выход газообразных продуктов можно повысить введением малых количеств азодикарбамида и двууглекислого натрия.

Тригидразинотриазин, отличающийся более высокой температурой деструкции (235°C), целесообразно использовать для вспенивания акрилонитрилбутадиенстирольного пластика, поликарбоната и полиамида 6.

Из числа вспенивающих агентов с высокой температурой деструкции можно также назвать:

- п-толуолсульфонилсемикарбазид, который рекомендуется применять для полиэтилена высокой плотности, полипропилена, акрилонитрил-бутадиенстирольных пластиков и для полиамидов.

- 5-фенилтетразол рекомендуется использовать для линейных полиэфигов и поликарбонатов [7].

В табл.3 приводятся характеристики указанных вспенивающих агентов.

Таблица 3 - Химические вспенивающие агенты, используемые для литья термопластичных пеноматериалов.

Вещество	Температура деструкции, °С	Выход газа, мл/г	Применение	Концентрация, %	Примечание
Азодикарбамид (включая модифицированные соединения)	165 - 220	220	Полистирол, АБС пластик, полифениленоксид, полиэтилен высокой плотности, полипропилен	0,2 - 1	При литье АБС пластиков необходима предварительная сушка.
п-	200 - 270	150	полиэтилен высокой	0,2 - 2	

толуолсульфони лсемикарбазид			плотности, полипропилен, АБС пластик, полиацеталь		
5-фенилтетразол	240 - 250	190	Полиэфир, поликарбонат	0,2 - 0,5	
Дифенокси-4,4- дисульфогираз ид (при необходимости модифицирован ный введением азодикарбонами да и двууглекислого натрия)	140	200	Полиметиленоксид	0,5 - 2	
Тригидразинотр иазин	250 - 330	220	АБС пластик, поликарбонат, полиамид 6	0,2 - 1	Продукты разложения содержат аммиак
Бикарбонат натрия (при необходимости в смеси азодикарбонами дом и лимонной кислотой)	100-140	267	Полиэтилен, полиамид 6	1 - 2	Выделение углекислого газа и воды, выход газообразных продуктов включает пары воды.

Если, кроме того, обратиться к требованиям характеристик "идеального" химического вспенивающего агента, то из их анализа становится очевидным, что "идеальное" сочетание вспенивающего агента с термопластом следует определить экспериментальным путем. Действительно, трудно прогнозировать характер влияния продуктов реакции, образующихся в присутствии, например, остаточных количеств катализатора, фракций инициатора или остаточных мономеров. Указанные продукты часто обуславливают протекание побочных реакций, которые нежелательны и способствуют коррозии литьевых форм, а также выделяют неприятные запахи и изменяют окраску готовых изделий.

Коррозия может быть вызвана за счет действия аммиака и (или) металлорганических соединений, образующихся при взаимодействии циануровой кислоты со сталью, из которой выполнены формы. Аммиак также вызывает неприятный запах, в то время как изменение окраски - следствие протекания побочных реакций инициаторов полимеризации с эластомерными соединениями, красителями, и, например, с изоциануровой кислотой.

Действительно, только двууглекислый натрий может представлять определенный практический интерес, хотя его применение ограничено (см. табл.3). Другие соединения, например, соли аммония, гидриды, оксалаты или перекиси, которые использовались ранее, в настоящее время не применяются, несмотря на их низкую стоимость [9].

В области химических вспенивающих агентов наблюдаются в основном три следующие тенденции:

1. Расширение и улучшение существующих композиций, подобных маточной смеси;
2. Разработка специальных составов для полимерных материалов конструкционного назначения;
3. Способы введения агентов в гранулят, обеспечивающие решение всех имеющихся в настоящее время проблем.

### **Области применения**

В основном химические вспенивающие агенты используются для переработки поливинилхлорида (более 50% потребления азодикарбонамида), эластомеров и полиолефинов. Использование вспененных конструкционных термопластов в настоящий момент невелико, но исследователи предсказывают существенный рост использования таких материалов, особенно при вторичной переработке конструкционных пластмасс.

Также начинает увеличиваться применение химических вспенивателей в полистироле. Процесс проводится на стандартном оборудовании для увеличения выхода готовой продукции на единицу массы полимера. Применение вспенивающих агентов в полистироле позволяет получать интересные декоративные эффекты, например, «под дерево». Такие материалы широко используются для изготовления рамок картин [10]. Вспененные листы из полистирола широко применяются для изготовления пищевой упаковки методом термоформования.

Жесткие полиуретановые пены в основном используются для теплоизоляции, например в холодильниках, морозильных камерах, теплоизоляции зданий, грузовиках-рефрижераторах с продукцией, водонагревателях, термосах и т. д. Следовательно, жесткие полиуретаны вносят большой вклад в энергосбережение. Полиуретановые пены с высокой плотностью с закрытыми ячейками являются влагостойкими, и могут использоваться для увеличения плавучести морских судов. Преимущество состоит в том, что пена не будет разрушаться при проколе и сохранит свою плавучесть даже после многих циклов загрузки-выгрузки судна [11].

Большая часть гибкой полиуретановой пены производится для амортизации, это включает мебель, упаковку и транспортировку. В интерьере используется полиуретановая пена для подкладки ковра, постельных принадлежностей, домашней мебели.

Транспортная индустрия использует его в сидениях для самолётов, поездов, велосипедов и автомобилей. Он также используется для других применений в автомобилях, таких как звукоизоляция и вибрационное уплотнение. Другие применения включают одежду, игрушки, электронику и другие применения для защиты или смягчения ударных нагрузок.

Наиболее известным применением полистирольной пены являются белые полистирольные чашки, которые идеально подходит для горячих напитков из-за хороших теплоизоляционных свойств пены. Пенополистирол также используется для целей упаковки, в основном для пищевых контейнеров, одноразовых блюд и картонных коробок. Ударопрочный полистирол может также использоваться в конструкционных приборах вместо жестких материалов, таких как дерево и металл. Широкое применение вспененные материалы находят и в строительной отрасли [14].

Наиболее эффективно применение вспенивающих агентов для повышения производительности процесса производства пенопластов. Одним из самых передовых направлений в создании эффективных непрерывные процессы производства пенопластов является использование в технологических линиях такого высокопроизводительного оборудования как экструдеры, литьевые машины, каландры. Это оборудование успешно работает в промышленности пластических масс и перерабатывает основную долю всех выпускаемых термопластов. Очевидно, что применение указанного оборудования при производстве пенопластов откроет широкие перспективы для развития этой отрасли промышленности. Особенно больше возможности открываются при использовании для производства пенопластов экструзионного оборудования. Экструдеры наиболее производительные и широко применяемые машины при производстве самых разнообразных изделий из термопластов, таких как пленки, листы, трубы, профильные и кабельные изделия, волокна и т. д. Они устанавливаются в технологические линии с высокой степенью автоматизации, обеспечивая непрерывность и высокую эффективность процесса. Кроме того, во многих случаях конструкция экструзионного оборудования может обеспечить проведение процессов, необходимых для получения пенопластов.

В настоящее время в нашей стране и за рубежом имеется лишь малый опыт использования экструдеров для производства тех или иных видов пенопластов. Однако, следует отметить, что широкий размах исследовательских работ, ведущихся в этом направлении, а также их результаты позволяют утверждать, что экструдеры получают широкое распространение в технологических линиях для производства изделий из этих материалов. Некоторые фирмы приступили к серийному изготовлению экструзионного оборудования, специально предназначенного для производства определенных видов изделий из пенопластов [13].

Рассматривая множество способов переработки вспененных материалов, следует отметить, что правильный выбор вспенивателя можно сделать только после внимательного рассмотрения всех предъявляемых к нему требований. В процессе переработки необходимо учитывать скорость разложения вспенивателя, время пребывания материала в экструдере и зависимость вязкости полимера от температуры [12].

### **Список литературы**

1. В.Г. Микульский. Строительные материалы и изделия - Москва: АСВ, 2009. 520 с.
2. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С. Современные методы получения полимерных композиционных материалов и изделий из них // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №8. С. 123-129. - URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12378> (дата обращения 31.10.2018)
3. В.Г. Бортников. Теоретические основы и технологии переработки пластических масс - Москва: ИНФРА-М, 2015. 480 с.
4. И.Н. Бакирова, А.М. Кочнев. Лабораторный практикум по полимерным материалам: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2013. 84 с.
5. А.А. Мухутдинов, С.В. Степанова, О.А. Сольяшинова. Физико-химические методы очистки газов: лабораторный практикум - Казань: Издательство КНИТУ, 2012. 47 с.
6. Д.Р. Ерова. Технология склеивания изделий из композиционных материалов: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2014. 56 с.
7. В.Ю. Чухланов, Ю.Т. Панов, А.В. Синявин, Е.В. Ермолаева. Газонаполненные пластмассы: учебное пособие - Владимир: Издательство ВлГУ, 2008. 152 с.
8. И.А. Гришанова, Л.Н. Абуталипова. Переработка полимерных материалов в сфере обувного производства: учебное пособие - Казань: Издательство КНИТУ, 2014. 63 с.
9. Л.А. Алимов, В.В. Воронин. Строительные материалы: учебник для бакалавров - Москва: Академия, 2012. 320 с.
10. К.Н. Попов, М.Б. Каддо. Строительные материалы: учебник для вузов - Москва: Студент, 2012. 440 с.
11. Ю.И. Киреева. Строительные материалы: учебное пособие - Минск: Новое знание, 2005. 399 с.
12. Д.П. Клемпнер. Полимерные пены и технологии вспенивания - Санкт-петербург: Профессия, 2009. 599 с.

13. С.К. Дербиков Декоративные элементы для фасадов и внутренней отделки зданий  
// Строительство: новые технологии - новое оборудование. 2010. №2. С.41-44

14. Колосова А.С., Сокольская М.К., Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С.  
Современные полимерные композиционные материалы и их применение //  
Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2018. №5. С.  
245-256. - URL: <https://applied-research.ru/ru/article/view?id=12252> (дата обращения  
31.10.2018)