

Изобретение относится к композициям для получения вспененных поливинилхлоридных (ПВХ) материалов, используемых в качестве фильтров, вибро-, звуко-, акусто-, теплозащитных материалов в строительстве, автомобиле- и судостроении, авиационной и других отраслях промышленности, а также для производства различных изделий бытового назначения, и к способам их получения.

Известно, что вспененные ПВХ материалы с улучшенными физико-механическими свойствами, например, высокими прочностью и термостабильностью, чаще всего представляют собой многокомпонентные системы, включающие ряд целевых добавок - вспенивателей, стабилизаторов, сшивающих агентов, наполнителей, смазок и пр.

Известна шестикомпонентная композиция для получения вспененного ПВХ материала (патент США № 4434251, С 08 J 9/10, опубл.1984), состоящая из ПВХ, пластификатора (диоктилфталат), стабилизаторов (трехосновный и двухосновный стеарат свинца), агента образования зародышей пузырьков (карбонат кальция), сшивающего агента (триаллилизоцианурат), вспенивателя (азодикарбонамид).

Из этого же источника информации известен способ получения вспененного ПВХ материала путем перемешивания на вальцах ПВХ, диоктилфталата, стеаратов свинца, карбоната кальция, три-аллилизоцианурата и азодикарбонамида, прессования смеси при температуре 150°C с получением листового материала толщиной 1 мм, облучения его потоком электронов с дозой 6-10 МРад и последующего

нагревания на проволочной сетке при температуре 220°C. Полученный по этому способу материал имеет кажущуюся плотность 0,10-0,12 г/куб.см и содержание геля 28-35 %.

Известна шестикомпонентная композиция для получения вспененного ПВХ материала (заявка Японии N 58-1729, С 08 J 9/06, опубл.1983), состоящая из ПВХ, пластификатора (эфир фталевой кислоты, фосфорной кислоты), стабилизатора (органические производные олова), сшивающего агента (триметилпропантриакрилат, триаллилизоцианурат), вспенивателя (азодикарбонамид), наполнителя (мел, окись магния, тальк).

Из этого же источника информации известен способ получения вспененного ПВХ материала путем перемешивания на вальцах при 140-165°C ПВХ, пластификатора, стабилизатора, сшивающего агента, вспенивателя и наполнителя, прессования смеси при температуре 150°C с получением листового материала толщиной 1 мм, облучения его потоком электронов с дозой 8-10 МРад и последующего нагревания на проволочной сетке горячим воздухом при температуре 220°C. Полученный по этому способу материал имеет кажущуюся плотность менее 0,3 г/куб.см и содержание геля 20-60%.

Ближайшим к предложенной композиции по технической сущности является известная двухкомпонентная композиция для получения вспененного ПВХ материала, состоящая из 100 мас.ч. эмульсионного ПВХ и 5-30 мас.ч. полярной органической жидкости, в частности, смеси диметилформамида с этиленгликолем (патент Великобритании № 1549949, СЗС, опубл. 1979).

Из этого же источника информации известен способ, являющийся ближайшим к предложенному способу по технической сущности. Этот известный способ включает получение вспененного ПВХ материала путем перемешивания порошкообразного эмульсионного ПВХ с добавкой полярной жидкости (смеси диметилформамида с этиленгликолем) в количестве 5-30 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ, формования под давлением 1-25 МПа и нагревания в высокочастотном поле со скоростью 190°C/мин в течение 40 с. Полученный по этому способу материал имеет кажущуюся плотность 0,9-1,0 г/куб.см, прочность при сжатии 8-13 МПа (без указания, к каким пределам деформации относятся эти величины). Воспроизведение этого способа показало, что материал характеризуется отсутствием нерастворимой фракции, при 50%-ной деформации сжатия материал разрушается; скорость деструкции материала в вакууме при 175°C, характеризующая его термостабильность, равна $1,25 \cdot 10^{-6}$ мг HCl/г ПВХ.с.

В основу изобретения положена задача создания вспененного ПВХ материала с повышенной прочностью и термостабильностью, получаемого на основе простой композиции.

Для решения этой задачи предложена композиция для получения вспененного поливинилхлоридного материала, состоящая из поливинилхлорида и добавки полярного соединения, отличающаяся тем, что она содержит в качестве поливинилхлорида суспензионный или массовый поливинилхлорид, а в качестве добавки алкилсульфонат натрия при следующем соотношении компонентов, мас.ч.:

поливинилхлорид	100
алкилсульфонат натрия	0,5-5,

а также способ получения вспененного поливинилхлоридного материала путем перемешивания порошкообразного поливинилхлорида с добавкой полярного соединения, формования смеси и последующего нагревания, отличающийся тем, что перемешивают суспензионный или массовый поливинилхлорид с алкилсульфонатом натрия, взятым в количестве 0,5-5 мас.ч. на 100 мас.ч. поливинилхлорида, формуют, а затем нагревают в свободном состоянии при 190-300°C в течение 3-20 мин.

Техническим результатом изобретения являются новые свойства полученных ПВХ материалов - их повышенные прочность и термостабильность: получаемый материал имеет ячеистую пористую структуру, характеризуется кажущейся плотностью 0,20-1,0 г/куб.см, степенью сшивки 5-85%, отсутствием разрушающего напряжения при сжатии, отношением напряжения при 50%-ной деформации сжатия к кажущейся плотности 13,5-52 МПа.куб.см/г, скоростью деструкции в вакууме при 175°C $(0,20-0,80) \cdot 10^{-6}$ мг HCl/г ПВХ.с.

Из уровня техники не известны сшитые вспененные ПВХ материалы ячеистой структуры, получаемые на основе двухкомпонентных композиций.

Использование в композиции алкилсульфоната натрия в количестве менее 0,5 мас.ч. на 100 мас.ч. ПВХ не обеспечивает создания сшитой структуры и, следовательно, получения прочного материала. Вве-

дение в композицию более 5 мас.ч. алкилсульфоната натрия на 100 мас.ч. ПВХ ухудшает вспенивание ПВХ и приводит к получению материала с высокой кажущейся плотностью.

В зависимости от того, какие изделия предполагается изготавливать из предложенной композиции по предложенному способу, возможны различные условия формования композиции.

В случае, когда композиция предназначена для изготовления изделий заданной формы, предпочтительно выполнять формование композиции при давлении 0,5-400 МПа и температуре 20-170°C до достижения плотности 0,72-1,28 г/куб.см с последующим нагреванием в замкнутом объеме до 140-150°C, после чего формованную композицию подвергают нагреванию для вспенивания.

Осуществление формования в этом варианте способа при давлении выше 400 МПа или температуре ниже 20°C не оказывает влияния на свойства материала, но требует дополнительных затрат энергии. При давлении формования ниже 0,5 МПа или температуре формования выше 170°C, либо без нагревания в замкнутом объеме, не образуется пористый материал, пригодный для использования. Формование композиции до плотности менее 0,72 г/куб.см или более 1,28 г/куб.см либо не позволяет получить целостный материал, либо приводит к получению материала с высокой кажущейся плотностью и низкой степенью сшивки.

Нагревание формованной композиции для вспенивания осуществляют в этом варианте способа при 190-300°C в течение 3-15 мин, причем, как правило, с увеличением температуры нагрева сокращается необходимая его продолжительность. При меньших температуре и времени нагрева образуется не сшитый материал с высокой кажущейся плотностью. Осуществление способа при более высоких, чем указано, температуре и времени нагрева не приводит к получению материала, пригодного для использования.

Для получения изделий с фактурированной поверхностью или длинномерных изделий предпочтительным является такое выполнение предложенного способа, в котором композицию формуют в свободном состоянии в виде слоя высотой 2-16 мм, после чего формованную композицию подвергают нагреванию для вспенивания.

Осуществление формования при толщине слоя менее 2 мм приводит к получению материала с высокой кажущейся плотностью, а при толщине слоя более 16 мм - к получению материала, непригодного для использования.

Слой смеси после формования может быть подвергнут уплотнению, например, путем прикатки гладким формующим валиком или иным известным способом. Это позволяет при прочих равных условиях получать более легкий материал (в указанных выше пределах кажущейся плотности).

Нагревание формованной композиции в этом варианте способа осуществляют при 220-300°C в течение 3-20 мин. Здесь, так же, как и в первом варианте, с увеличением температуры нагрева сокращается необходимая его продолжительность; при температуре и времени нагрева ниже указанных образуется не сшитый материал с высокой кажущейся плотностью, а при температуре и времени нагрева выше указанных не образуется материал, пригодный для использования.

Несмотря на указания о предпочтительности применения вариантов способа, оба они могут быть использованы для изготовления как штучных, так и длинномерных изделий.

Необходимые для конкретного потребителя свойства материала в приведенных выше интервалах достигаются благодаря выбору варианта и параметров способа его получения в заявляемых пределах.

Сущность изобретения иллюстрируется приведенными ниже примерами. Примеры 1-11 описывают выполнение способа, предусматривающее формование под давлением, пример 12 является сравнительными, примеры 13-29 описывают выполнение способа, предусматривающее формование в свободном состоянии.

Пример 1.

К 100 мас.ч. суспензионного ПВХ (ГОСТ 14332-78) добавляют 0,5 мас.ч. алкилсульфоната натрия, композицию перемешивают и прессуют при давлении $P_n = 150$ МПа и температуре $T_n = 20^\circ\text{C}$ до плотности заготовки (ρ_n) 1,25 г/куб.см, нагревают в замкнутом объеме до температуры ($T_{нз}$) 140°C, а затем нагревают в свободном состоянии при температуре ($T_{но}$) 250°C в течение 7 мин ($t_{но}$). Методом гидростатического взвешивания определяют кажущуюся плотность вспененного материала ρ_m . Степень сшивки как содержание нерастворимой фракции ($P_{нф}$) определяют путем растворения в тетрагидрофуране в течение 24 ч при 30°C. Определяют напряжение сжатия при 50%-ной деформации (ГОСТ 23206-78) и рассчитывают отношение этого показателя к кажущейся плотности материала (ρ_b/ρ_m). Определить предел прочности при сжатии не представилось возможным, так как при испытании на сжатие по стандартному методу материал деформируется, не разрушаясь. Скорость термодеструкции (V_{HCl}) определяют как количество HCl, выделяющегося при 175°C в вакууме на единицу массы ПВХ в единицу времени. Состав композиции, условия получения и свойства материала по этому примеру и последующим примерам 2-12 приведены в таблице 1.

Примеры 2-11.

Осуществляют аналогично примеру 1, изменяя состав композиции и условия способа. В примерах 2-3 и 5-11 используют суспензионный ПВХ (ГОСТ 14332-78), а в примере 4 - массовый ПВХ (ТУ 6-01-678-86).

Пример 12 (сравнительный, по способу патента Великобритании № 1549949).

Эмульсионный ПВХ - 100 мас.ч., диметилформамид - 10 мас.ч., этиленгликоль - 10 мас.ч. перемешивают в течение 0,5 ч в смесителе, композицию прессуют под давлением 1,5 МПа в течение 3 мин в таблетки диаметром 100 мм и толщиной 30 мм. Проводят термообработку в высокочастотном поле в течение 40 с при скорости нагрева 190°C/мин и определяют свойства.

Пример 13.

100 мас.ч. порошкообразного суспензионного ПВХ (ГОСТ 14332-78) смешивают с 0,5 мас.ч. алкилсульфоната натрия, насыпают слоем толщиной 6 мм и нагревают при температуре печи 250°C в течение

12 мин. Получают вспененный ПВХ материал и определяют его свойства аналогично примеру 1. Состав композиции, условия получения и свойства материала по этому и последующим примерам приведены в таблице 2.

Примеры 14-27.

Осуществляют аналогично примеру 13, изменяя состав композиции и условия получения материала, причем в примерах 14-20 используют суспензионный ПВХ (ГОСТ 14332-78), а в примерах 21-27 - массовый ПВХ (ТУ 6-01-678-86).

Пример 28.

Осуществляют аналогично примеру 14, причем слой порошка формуют на металлической ленте гладким валиком.

Пример 29.

Осуществляют аналогично примеру 22, причем слой порошка формуют на металлической ленте гладким валиком.

Таблица 1

Условия получения и свойства вспененного ПВХ материала

№ примера	Количество алкилсульфоната натрия, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ	Условия прессования			Условия нагрева			Свойства материала			
		Давление, МПа	Температура, °С	r_n , г/куб.см	$T_{нз}$, °С	$T_{но}$, °С	$t_{но}$, мин	r_m , г/куб.см	$P_{нф}$, %	p_b/r_m , МПа.куб.см/г	V_{HCl} , $\frac{мгHCl \cdot 10^6}{гПВХ \cdot с}$
1	0,5	150	20	1,25	140	250	7	0,38	31	14,3	0,50
2	2,5	150	20	1,25	140	250	7	0,39	48	15,2	0,50
3	5	150	20	1,25	140	250	7	0,40	71	18,0	0,50
4	2,5	150	20	1,28	140	250	8	0,20	54	13,5	0,70
5	5	0,5	80	0,72	140	240	7	0,53	36	23,8	0,40
6	5	400	20	1,25	140	250	7,5	0,30	80	13,8	0,50
7	5	0,5	170	1,21	140	250	6	0,41	41	22,3	0,40
8	5	150	20	1,25	150	250	6	0,35	48	20,4	0,50
9	5	50	100	1,25	140	190	15	0,62	26	47,1	0,45
10	5	50	90	1,23	140	300	3	0,38	37	13,9	0,50
11	5	2	80	1,20	145	200	7	1,00	20	52,0	0,20
12 (сравнит.)	-	1,5	20	0,98	-	135	0,7	0,9-1,0	0	разрушение	1,25

Таблица 2

Условия получения и свойства вспененного ПВХ материала

№ при- мера	Количество алкилсульфоната натрия, мас. ч. на 100 мас. ч. ПВХ	Толщина слоя, мм	Условия нагревания		Свойства материала			
			T _{нз} , °C	t _{нз} , мин	г _{мб} , г/куб.см	P _{нфз} , %	p _б /г _{мб} , МПа.куб. см/г	V _{НСl} , $\frac{мгHCl \cdot 10^3}{гПВХ \cdot c}$
13	0,5	6	250	12	0,30	48	13,2	0,50
14	1,5	4	250	11	0,36	42	16,2	0,50
15	5	4	250	15	0,24	85	13,4	0,55

16	1,5	2	250	4	0,49	18	14,8	0,40
17	1,5	8	250	16	0,20	84	13,5	0,80
18	1,5	16	250	18	0,28	70	13,9	0,50
19	1,5	2	220	20	0,97	5	31,0	0,20
20	0,5	2	300	3	1,00	5	32,0	0,20
21	0,5	7	250	13	0,31	48	14,6	0,50
22	1,5	5	250	12	0,35	42	17,1	0,50
23	5	5	250	10	0,75	13	24,3	0,20
24	1,5	2	250	5	0,50	18	18,7	0,40
25	1,5	16	250	17	0,22	76	13,5	0,75
26	1,5	2	220	20	0,96	5	29,4	0,20
27	1,5	3	300	3	1,00	5	31,6	0,20
28	1,5	4	250	11	0,25	78	16,2	0,70
29	1,5	5	250	12	0,24	77	17,2	0,70

Тираж 50 екз.

Відкрите акціонерне товариство «Патент»
Україна, 88000, м. Ужгород, вул. Гагаріна, 101
(03122) 3 – 72 – 89 (03122) 2 – 57 – 03
