

ИННОВАЦИОННАЯ ОБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ПРОГРАММА



Проект 1: инновационная среда университета в регионе и эффективное управление

Цель: развитие инноваций и инновационных образовательных программ на основе интеграции образования, науки и бизнеса для организации подготовки и переподготовки кадров по широкому спектру специальностей и направлений.

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Владимирский государственный университет

В.Ю. ЧУХЛАНОВ Ю.Т. ПАНОВ
А.В. СИНЯВИН Е.В. ЕРМОЛАЕВА

ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Учебное пособие

Допущено Учебно-методическим объединением по образованию в области химической технологии и биотехнологии в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности «Технология переработки пластических масс и эластомеров»

Владимир 2008

УДК 678.5 (076)
ББК 24.7
Г13

Рецензенты:

Доктор химических наук, профессор зав. кафедрой
химии и технологии высокомолекулярных соединений
ректор Ивановского государственного химико-технологического университета
О.И. Койфман

Кандидат химических наук доцент кафедры
химии и технологии высокомолекулярных соединений
Ивановского государственного химико-технологического университета
Т.А. Агеева

Печатается по решению редакционного совета
Владимирского государственного университета

Чухланов, В.Ю.

Г13 Газонаполненные пластмассы : учеб. пособие / В. Ю. Чухланов, Ю. Т. Панов, А. В. Синявин, Е. В. Ермолаева ; Владим. гос. ун-т. – Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. – 152 с.
ISBN 5-89368-756-6

Включает теоретическую часть по дисциплине «Газонаполненные пластмассы», а также 13 лабораторных работ, содержащих описания установок и методик для исследования технологических и эксплуатационных характеристик газонаполненных полимерных материалов и композиций на их основе, задания, контрольные вопросы. Весь материал изложен с учетом новейших достижений в области переработки газонаполненных пластмасс, классификации и особенностей переработки некоторых газонаполненных полимерных материалов.

Предназначено для студентов 3 – 5-го курсов всех форм обучения специальности 240502 – технология переработки пластмасс и эластомеров, а также аспирантов.

Ил. 22. Табл. 17. Библиогр.: 18 назв.

УДК 678.5 (076)
ББК 24.7

ISBN 5-89368-756-6

© Владимирский государственный университет, 2008

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ	7
1.1. Классификация пенопластов.....	7
1.2. Морфология газонаполненных полимеров	10
1.3. Свойства газонаполненных полимеров	13
Лабораторная работа 1. Определение коэффициента теплопроводности пенопластов	20
Лабораторная работа 2. Определение коэффициента звукопоглощения пенопластов	22
Глава 2. ТЕОРИЯ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ.....	26
2.1. Термодинамические процессы при пенообразовании	26
2.2. Кинетика процессов пенообразования	28
2.3. Процессы стабилизации и разрушения пены.....	29
2.4. Компоненты газонаполненных пластмасс	34
Лабораторная работа 3. Исследование кинетики разложения порофора и определение газового числа	41
Глава 3. ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ	44
3.1. Особенности реологии расплавов газонаполненных термопластов.....	44
3.2. Механизм вспенивания термопластов.....	47
3.3. Способы получения пенотермопластов	48
3.4. Пенополиолефины	57
3.5. Пенополистирол	60
3.6. Пенополивинилхлорид	64
Лабораторная работа 4. Пенотермопласты, получаемые с помощью низкокипящих жидкостей.....	72

Глава 4. ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ.....	76
4.1. Особенности пенообразования в пеноматериалах на основе реакционноспособных олигомеров	76
4.2. Способы получения пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров	77
4.3. Пенополиуретаны.....	80
4.4. Феноло-формальдегидные пенопласты.....	89
4.5. Карбамидные пенопласты	93
4.6. Пенополивинилформаль.....	94
Лабораторная работа 5. Получение эластичных ППУ заливочным способом	95
Лабораторная работа 6. Получение жестких ППУ заливочным способом	98
Лабораторная работа 7. Получение пенополиэпоксидов заливочным способом	100
Лабораторная работа 8. Получение пенопластов на основе резольных феноло-формальдегидных олигомеров заливочным способом.....	104
Лабораторная работа 9. Получение пенопластов на основе феноло-формальдегидных олигомеров	106
Лабораторная работа 10. Получение пенополивинилформаль методом механического взбивания	107
Лабораторная работа 11. Получение карбамидоформальдегидного пенопласта методом механического взбивания	112
Глава 5. ПЕНОПЛАСТЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ	116
5.1. Синтактные пенопласты	116
5.2. Сотопласты	122
Лабораторная работа 12. Получение синтактных пенопластов	124
Лабораторная работа 13. Изготовление трехслойной панели с наполнителем из стеклосотопласта	126
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	134
Техника безопасности при работе в лаборатории	135
Приложение.....	137
Библиографический список	150

ВВЕДЕНИЕ

Газонаполненные пластические массы ячеистой структуры получили название «пенопласты». Пенопласты – это гетерогенные полимерные материалы, содержащие дисперсную или частично непрерывную газообразную фазу в полимерной матрице. Они имеют строение отвердевших пен.

К пенопластам можно относить любой газонаполненный полимер, полученный путём вспенивания и последующего отверждения первоначально жидкой или пластично-вязкой композиции. В производстве пенопластов газ диспергируют в полимерном полуфабрикате (растворе, расплаве, жидком олигомере, дисперсии) или создают условия для выделения газовой фазы непосредственно в объёме отверждаемого продукта. Используют различные технологические приёмы вспенивания: механическое перемешивание или барботирование в присутствии пенообразователей; введение газообразователей (веществ, разлагающихся с выделением газа) или веществ, взаимодействующих с образованием газообразных продуктов; насыщение исходной смеси газом под давлением с последующим снижением давления; введение жидкостей, быстро испаряющихся с повышением температуры. В зависимости от состава композиции и условий её отверждения получают материал с преимущественно открытыми или замкнутыми ячейками.

Пористые материалы можно получать также вымыванием из монолитной полимерной заготовки растворимого наполнителя, спеканием порошкообразных полимерных материалов, путём конденсационного структурообразования в растворах полимеров. Близки по свойствам к пенопластам газонаполненные пластмассы, полученные с применением полых наполнителей, например заполненных газом сферических микрокапсул.

Первый промышленный выпуск пенопластов на основе вулканизированного натурального каучука был осуществлен в Великобритании в 1922 г.

Пенопласты можно приготовить из большинства синтетических и многих природных полимеров. Однако пенопласты промышленного назначения выпускают главным образом на основе полистирола, поливинилхлорида, полиуретанов, полиэтилена, фенольных, эпоксидных, карбамидных и кремнийорганических смол. В качестве газообразователей применяют азосоединения, нитросоединения, карбонат аммония и другие; из легкокипящих жидкостей — изопентан, метилхлорид, фреоны. Промышленность выпускает жёсткие и эластичные пенопласты с размерами ячеек 0,02 – 2 мм (иногда до 3 – 5 мм). Они обладают чрезвычайно низкой кажущейся плотностью (20 – 500 кг/м³) и превосходными тепло- и звукоизоляционными свойствами. Водостойкость, механические и электрические характеристики пенопластов зависят от химической природы и рецептурного состава полимерной композиции, а также от особенностей структуры готового продукта.

Газонаполненные пластмассы широко применяют в аэрокосмической отрасли, судостроении, транспортном и химическом машиностроении, строительстве зданий и технических сооружений как тепло- и звукоизоляционный материал. Их используют при изготовлении многослойных конструкций, различных плавучих средств (понтонных, лёгких лодок, бакенов, спасательных поясов и др.). Прозрачность пенопластов для радиоволн и достаточно высокие диэлектрические и гидроизоляционные свойства обеспечивают этим материалам применение в радио- и электротехнике. Из пенопластов делают амортизирующие и демпфирующие прокладки, разнообразную тару для оптических приборов, электронной аппаратуры и других изделий. Эластичные пенопласты используют в производстве мягкой мебели и тёплой одежды.

Глава 1

КЛАССИФИКАЦИЯ И СВОЙСТВА ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Газонаполненные полимеры могут и формально, и по существу рассматриваться как наполненные полимерные композиции, где в качестве наполнителя используется воздух или какой-либо другой газ. В зависимости от доли наполнения отношение объемов газовой и полимерной фаз может колебаться в значительных пределах от 0,1:1 до 30:1. Введение в полимер значительного объема газовой фазы обуславливает резкое изменение его физических характеристик: кажущейся плотности, проницаемости для жидкостей и газов, плавучести и т.д.

1.1. Классификация пенопластов

В зависимости от условий формования, степени наполнения и типа морфологического строения изменяются свойства самой полимерной матрицы (ориентационные эффекты надмолекулярной структуры, стенок ребер, тяжелой ячеек). Газонаполнение полимеров приводит к тому, что различия в их физических свойствах вырождаются. Основной морфологической единицей, определяющей свойства газонаполненных полимеров, является не только сама ячейка (ее форма, размер), но и размер и конфигурация безъячеистого пространства, заполненного полимерной матрицей, т.е. стенки и ребра (тяжи) ячеек.

Единицей морфологии газонаполненных пластмасс служит газоструктурный элемент (ГСЭ). ГСЭ – первичная пространственная структура, состоящая из ячейки, ее стенок и ребер, т.е. тот элементар-

ный объем газовой и твердой фаз, который повторяется с определенной периодичностью и высокой степенью упорядоченности во всем пеноматериале и создает макроструктуру пенополимера в целом. ГСЭ характеризуется формой и размером, видом упаковки и определенным законом распределения в объеме пеноматериала.

Основываясь на понятии ГСЭ, все известные газонаполненные материалы делятся на 6 типов (рис. 1):

1. Ячеистые (или пенистые), содержащие изолированные ГСЭ.
2. Пористые, содержащие сообщающиеся ГСЭ.
3. Микробаллонные, или синтактные, пеноматериалы, ГСЭ которых представляют собой газовую фазу, заключенную в сферическую оболочку из полимерного материала, а твердая фаза состоит из этой оболочки (полимерной или минеральной природы) и межсферического пространства, заполненного полимером.
4. Сотовые пластики (сотопласты), ГСЭ которых состоит из газовой фазы, заключенной в объем правильного многогранника, а твердая фаза представлена двумя материалами: гранями из бумаги или ткани и полимерного связующего.
5. Капиллярные, или волокнистые, пластики, ГСЭ которых состоят из газовой фазы, заключенной в объем анизометрической формы и полимерного связующего.
6. Пеноматериалы со смешанным типом ГСЭ.

Пенопласты различают по методам получения, которые по образованию готовой фазы можно разделить на метод конденсации и метод дисперсии.

При применении первого метода газовая фаза образуется при генерации газа за счет испарения низкокипящих веществ, термического разложения порофоров, реакции полимеризации и т.д. При этом образующийся газ дает насыщенный, а затем перенасыщенный раствор и в конце концов образует новую фазу в виде индивидуальных пузырьков. При методе дисперсии газ вводят в жидкую фазу путем его захвата при перемешивании, т.е. газовая и полимерная фазы существуют с самого начала раздельно.

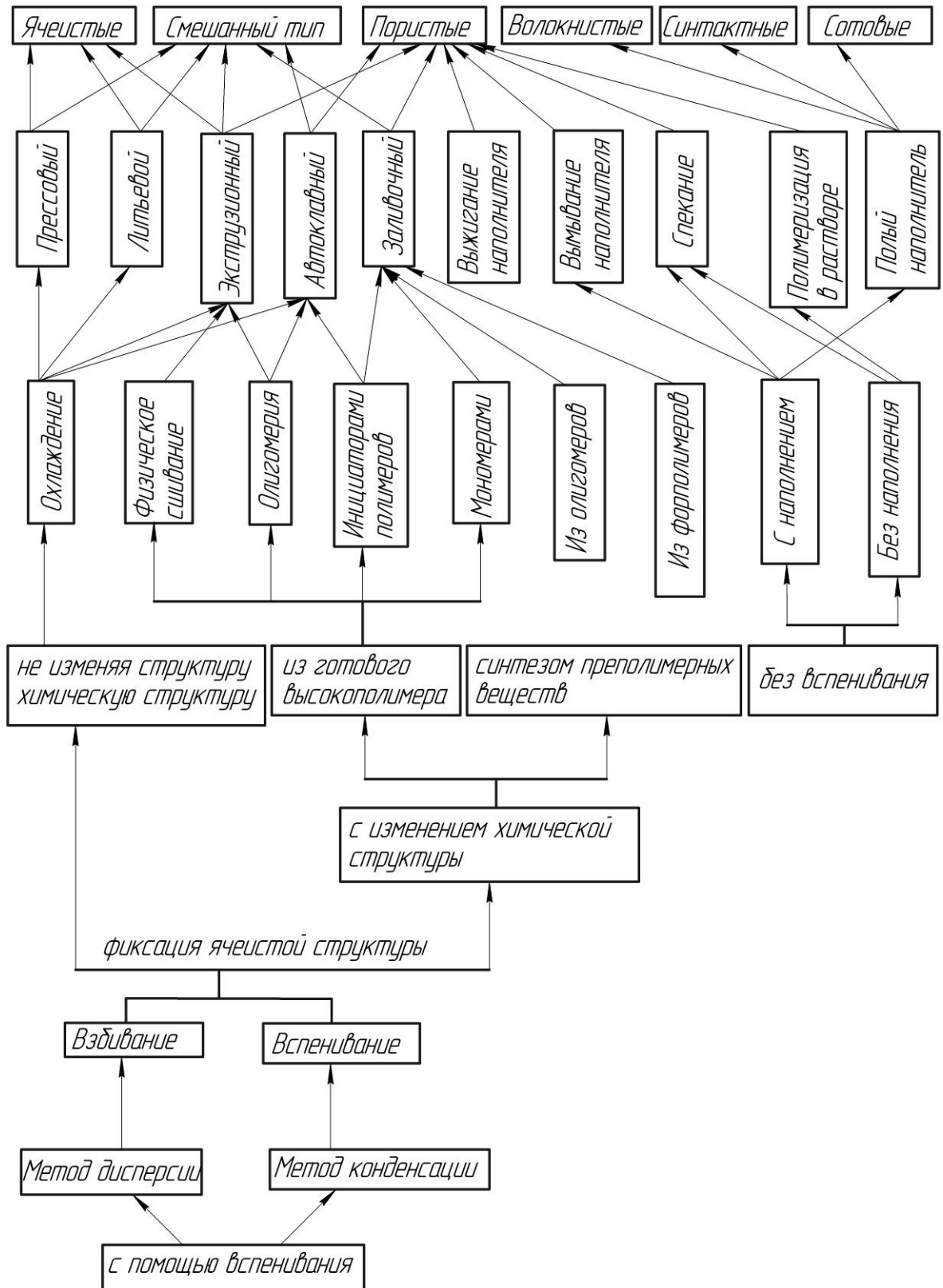


Рис. 1. Классификация методов получения пенопластов

1.2. Морфология газонаполненных полимеров

Основным морфологическим параметром пенопластов является величина кажущейся плотности γ , выражающая относительное содержание твердой и газообразной фаз в полимере. От кажущейся плотности зависят прочностные, теплофизические, электрические и другие свойства пеноматериала.

В общем случае кажущаяся плотность определяется по формуле

$$\gamma = \gamma_0 \cdot (1 - G) + \gamma_{\text{г}},$$

где γ_0 – плотность полимерной фазы, равная отношению массы материала к разности между объемом материала и объемом ячеек; $\gamma_{\text{г}}$ – плотность газа в ячейках; G – газонаполненность пены, равная отношению объема газа в ячейках к общему объему материала.

Если структура пенопласта сферическая, то γ определяется по формуле

$$\gamma = \frac{\pi \delta \gamma_0}{d}, \quad (1)$$

где δ – толщина ячейки; d – диаметр ячейки; γ_0 – плотность полимерной фазы. Формула (1) справедлива при $\delta = \text{const}$.

Практически кажущуюся плотность пенопластов вычисляют как отношение массы образца к его геометрическому объему:

$$\gamma = m/V,$$

где m – масса образца, кг; V – объем образца, м³.

В зависимости от величины кажущейся плотности пенопласты можно разделить на пять категорий: легчайшие ($\gamma = 5 - 50$ кг/м³); легкие ($\gamma = 50 - 150$ кг/м³); средние ($\gamma = 150 - 400$ кг/м³); тяжелые ($\gamma = 400 - 700$ кг/м³); и сверхтяжелые ($\gamma = 700$ кг/м³).

Важным параметром макроструктуры пенопласта являются линейные размеры ячеек. Определить линейные размеры ячеек достаточно трудно из-за их неоднородности, а также вследствие того, что форма ячеек у различных пенопластов может меняться. Для определения размеров ячеек могут быть использованы фотоэлектронная установка, микрофотография, поклеточный счет.

Для характеристики ячейки применяют среднеарифметический диаметр:

$$D_0^{\text{cp}} = \frac{\sum D_p}{N},$$

где D_0^{cp} – среднеарифметический диаметр; N – число ячеек одинаковой формы; $\sum D_p$ – сумма диаметров разного размера.

По размерам ячеек пенопласты делятся на микро-, средне- и крупноячеистые.

Важнейшей характеристикой пенопластов является степень замкнутости ячеек. Для практических целей предпочтительны пеноматериалы с замкнутыми ячейками, так как они характеризуются лучшими теплоизоляционными свойствами, более высокой плавучестью, стойкостью к действию агрессивных и других жидкостей. В то же время открытопористый материал имеет более высокий коэффициент звукопоглощения и отличные фильтрующие свойства.

Для измерения объемного содержания открытых ячеек в жестких пенопластах (полимерная матрица находится в твердом состоянии) используют специальные объемомеры, в которых измеряется объем воздуха, вытесняемого из камеры закрытыми ячейками образца. Применение этого метода для эластичных пенопластов затруднено из-за недостаточной жесткости полимера-основы испытываемых образцов. Поэтому в них объемное содержание открытых ячеек часто определяют по водозамещению.

Существуют различные методы обработки готовых пенопластов, которые позволяют превращать закрытоячеистые структуры в открытоячеистые, например, разрушением стенок ячеек с помощью особых приемов: гидролизом, окислением, применением повышенных или пониженных давлений, тепловой и механической обработкой. В результате получают ретикулярные пенопласты, характеризующиеся своеобразной морфологической структурой: полимерная фаза сосредоточена исключительно в ребрах (тяжах) с кажущейся плотностью $\gamma = 5 - 10 \text{ кг/м}^3$. Для разрушения стенок ячеек чаще используются сила удара взрывной волны и многократное сжатие.

Для ячеек реального пенопласта понятие «форма» весьма условно. При качественных описаниях зависимости свойств пенопласта от формы ячеек исходят из «среднестатистической» формы ячеек или

упрощенных моделей реальных ячеек. Согласно схеме Хаддинга при соприкосновении трех пузырьков одинаковых размеров возможно образование следующих морфологических типов стенок и ребер ячеек: тип 1-й – изолированные монодисперсные сферы (для пенопластов высокой кажущейся плотности); тип 2-й – структура, состоящая из абсолютно правильных 12-гранников (практически не реализуется); тип 3-й – «вытекший» 12-гранник (реализуется для закрытопористых легких пенопластов). «Вытекание» происходит потому, что при увеличении объема газовой фазы стенки ячеек становятся тоньше, жидкая фаза стекает в ребра под действием разности капиллярного давления. Тип 4-й – открытый правильный 12-гранник, реализуется в открытопористых пенопластах при высокой вязкости исходной композиции. Тип 5-й – 12-гранник с минимальной поверхностью «паутина», когда весь материал стенок ячеек сосредоточен в ребрах. Отличается от ретикулярного пенопласта тем, что получается непосредственно в процессе вспенивания.

По анизотропности макроструктуру пенопластов можно разделить на три модели (рис. 2). Первая модель соответствует макроструктуре изотропной среды, в которой ячейки имеют форму, близкую к сферической. Вторая модель представляет собой макроструктуру трансверсально-изотропной среды, в которой ячейки имеют форму вращающегося эллипса, ориентированного параллельно направлению вспенивания. Третья модель соответствует макроструктуре ортотропной формы, в которой направление ориентации ячеек перпендикулярно направлению вспенивания.

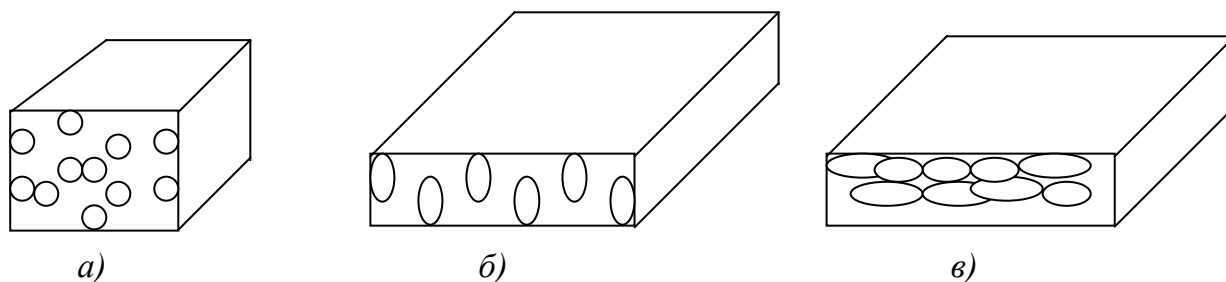


Рис. 2. Модели по анизотропности макроструктур: а – изотропная $D_1=D_2=D_3$; б – трансверсально-изотропная $D_1=D_2 \neq D_3$; в – ортотропная $D_1 > D_2 > D_3$

Анизотропию характеризует степень вытянутости ячеек, которая равна отношению их длины к ширине.

1.3. Свойства газонаполненных полимеров

Механические свойства. Характер деформации и разрушения пенопластов определяется как строением полимера-основы, так и спецификой работы элементов.

Поведение жестких пенопластов повышенной кажущейся плотности при сжатии наиболее близко к поведению монолитных пластмасс. Хрупкое разрушение образцов происходит с образованием трещин по наклонным и продольным плоскостям.

У легких пенопластов наблюдается специфическое разрушение ячеек за счет потери устойчивости тяжелой при достижении разрушающего напряжения. У крупноячеистых легких жестких пенопластов сначала разрушаются наиболее ослабленного слоя тяжести приблизительно на высоту одной ячейки. У мелкоячеистых наблюдается смятие тяжелой на высоту не одной, а нескольких ячеек.

У эластичных пенопластов на диаграмме сжатия (рис. 3) можно выделить три участка. Крутой начальный участок, соответствующий росту напряжения, отражает прогиб тяжелой до наступления потери устойчивости. Второй участок, соответствующий возникновению плато, отражает изгиб тяжелой после потери ими устойчивости. Третий участок соответствует дальнейшему росту напряжения, связан с уплотнением до взаимного соприкосновения перекрещивающихся тяжелой.

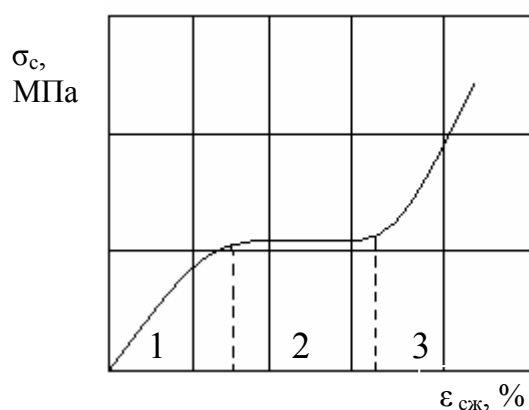


Рис. 3. Диаграмма сжатия эластичных пенопластов

Поведение пенопластов при растяжении – одна из основных характеристик механических свойств этих материалов. Разрушение эластичных пенопластов описывается уравнением Вейбулла:

$$\sigma_p = \sigma_{\min} + \frac{c}{F \frac{1}{v}}$$

где σ_p – прочность при растяжении; σ_{\min} – минимальная прочность; c – параметр материала; F – площадь поперечного сечения образца; v – коэффициент Вейбулла, оценивающий гетерогенные системы. Недостаток этой формулы в том, что характеристики образцов разного сечения при испытании отличаются.

Дементьев и Тараканов предложили формулу (2), лишенную данного недостатка:

$$\sigma_p = K_\varepsilon a(1 - \omega_2)[\Phi_{(r)} + \Phi_{(v)}](1 - \alpha \frac{F_{\text{разр}}}{F}), \quad (2)$$

где σ_p – прочность при растяжении; F – сечение образца; a – среднее значение прочности ячеек; K_ε – поправка к формуле Вейбулла; ω – коэффициент вариации; α – эффективный коэффициент использования площади; $\Phi_{(r)}$ – и $\Phi_{(v)}$ – функции Лапласа; $F_{\text{разр}}$ – площадь образца в сечении, занимаемая тяжами, частично разрушаемыми при вырезке образца.

Разрушение жестких пенопластов при растяжении аналогично разрушению эластичных.

Одним из наиболее важных результатов исследований упругих и прочностных характеристик явилось установление ряда общих закономерностей механического поведения различных пенопластов в широком интервале изменения свойств полимера-основы и параметров макроструктуры, названных принципом структурно-механической суперпозиции пенопластов. На основании факта эквивалентности ячеистой структуры различных пенопластов, вытекающего из общности механизма вспенивания и образования макроструктуры, было определено, что приведенный модуль упругости ε/v различных изотропных пенопластов одинаков при одной и той же приведенной кажущейся плотности γ/ρ и в широком интервале ее изменения описывается единой зависимостью

$$\frac{E_n}{E} = \begin{cases} \beta_1^4 \sqrt{2}, \\ \frac{\beta^2}{(1+\beta)^2} \end{cases} \quad \text{при} \quad \begin{cases} \frac{\beta_1^4 \cdot \sqrt{2}}{2 + \beta_1} \leq \frac{\beta^2}{(1+\beta)^2} \\ \frac{\beta_1^4 \cdot \sqrt{2}}{2 + \beta_1} \geq \frac{\beta^2}{(1+\beta)^2} \end{cases},$$

где E – модуль Юнга полимера-основы; E_n – модуль упругости при растяжении-сжатии изотропного пенопласта; β и β_I – параметры моделей структуры, определяемые типом ячеистой структуры и плотностью пенопласта.

Для пенопластов характерна значительная анизотропия механических характеристик. Прочность и модуль упругости при сжатии-растяжении имеют наибольшее значение в направлении вспенивания на 20 – 40 % выше прочности в перпендикулярном направлении.

Одна из важнейших характеристик прочности пенопластов – их долговечность τ_d , определяемая временем до момента разрыва образца под действием постоянного растягивающего напряжения. Исследование температурно-временной зависимости прочности пеноматериалов позволило оценить влияние длительного действия нагрузки на их прочность. Оказалось, что нормированная прочность жестких пенопластов подчиняется в некотором температурно-временном режиме испытаний экспоненциальному уравнению долговечности, предложенному Журковым для жестких полимеров:

$$\tau_d = Ae^{\frac{\nu - \alpha\sigma_p}{KT}},$$

где τ_d – долговечность; A , ν , α , K – константы; σ_p – напряжение растяжения; T – температура.

Теплофизические свойства.

Ячеистая структура оказывает большое влияние на деформационные свойства пенопластов при термомеханических испытаниях, в связи с этим термомеханические кривые (ТМК) пеноматериалов имеют некоторые особенности. На рис. 4 представлена ТМК для легкого жесткого пенопласта.

Участок 1 соответствует в основном упругому деформированию

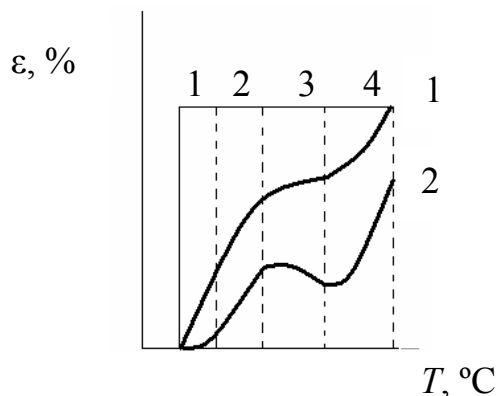


Рис. 4. Термомеханические кривые пенопластов: 1 – образец, вспененный фреоном; 2 – образец, вспененный углекислым газом

образца за счет действия прилагаемой нагрузки и перепада давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек, изменяющегося с повышением температуры и за счет небольшого изменения жесткости полимерной матрицы. Кроме того, на поведении пенопласта на участке 1 сказываются анизотропия жесткости материала и вид вспенивающего агента. Так, образцы, вспененные фреоном (кривая 1), расширяются, а вспененные газом (кривая 2) сжимаются. У открытоячеистого пенопласта участок 1 характеризуется меньшей деформируемостью за счет отсутствия давления газа в ячейках. На участке 2 наблюдается резкое сжатие образца при сравнительно небольшом изменении температуры, что связано с потерей устойчивости тяжелой ячейки. При этом сжатие закрытоячеистого пенопласта происходит до компенсации сжимающей нагрузки давлением газа внутри закрытых ячеек. Участок 3 появляется у закрытопористых пенопластов с образованием плато. Участок 4 характеризуется резким сжатием образца при сравнительно небольшом изменении температуры.

Метод ТМК получил распространение для оценки теплостойкости пенопластов при их нагружении в режиме одноосного сжатия. Теплостойкость пенопластов повышенной кажущейся плотности определяется в основном теплостойкостью полимера, в то время как у легких пенопластов определяющее влияние оказывает ячеистая структура.

Размерная стабильность пенопластов определяется жесткостью пеноматериала и возможным перепадом давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек. У закрытопористых пенопластов ($\gamma > 60 \text{ кг/м}^3$) влияние перепада давления на стабильность размеров не проявляется вплоть до температур, близких к температуре размягчения полимерной матрицы.

Причиной нестабильности размеров является усадка. Характер и величина усадки определяются температурно-временным режимом воздействия на пенопласт, а также условиями окружающей среды.

Анизотропия ячеистого строения обуславливает меньшую усадку и меньшее вспучивание пенопласта в направлении вспенивания, чем в перпендикулярном направлении.

Снижение перепада давления газа внутри и снаружи замкнутых ячеек, уменьшение степени вытянутости, увеличение кажущейся плотности, повышение содержания открытых пор – факторы, способствующие повышению стабильности размеров пенопластов.

Одно из наиболее ценных свойств пенопластов, обеспечивающее их широкое применение в современной технике, – низкая теплопроводность (λ). Теплопроводность пенопласта зависит от теплопроводности полимерной матрицы и газа, метода получения и конвекции. Коэффициент теплопроводности для легких пенопластов определяется природой газовой фазы. Низкий коэффициент теплопроводности имеют газы с более высокой молекулярной массой. Поэтому у пеноматериалов, вспененных фреоном, λ ниже, чем при заполнении ячеек углекислым газом или воздухом.

Коэффициент теплопроводности для легких пенопластов с закрытоячеистой структурой

$$\lambda = \lambda_1 + \lambda_2 + \lambda_3 + \lambda_4,$$

где λ_1 – теплопроводность полимера-основы; λ_2 – теплопроводность газа, заполняющего ячейки; λ_3 – теплопроводность за счет конвективного теплообмена; λ_4 – теплопроводность за счет излучения.

Теплопроводность полимера-основы определяется содержанием полимера в пенопласте

$$\lambda = \alpha V_n \lambda_n,$$

где V_n – объемное содержание полимера; λ_n – коэффициент теплопроводности полимера; α – постоянная, учитывающая ориентацию тяжёлой пенопласта в направлении теплового потока ($\alpha = 0,75$).

Теплопроводность газа

$$\lambda_{\Gamma} = V_{\text{закр}} \lambda_{\text{смеси}} + (1 - V_{\text{закр}}) \lambda_{\text{возд}},$$

где $\lambda_{\text{смеси}}$ – эффективный коэффициент теплопроводности смеси газов в замкнутых ячейках; $\lambda_{\text{возд}}$ – коэффициент теплопроводности воздуха; $V_{\text{закр}}$ – объемная доля закрытых пор в пенопласте.

Конвективный теплообмен начинает вносить существенный вклад в λ при диаметре ячеек 1,5 – 4,0 мм. С таким диаметром ячеек пенопласты изготавливают редко, поэтому конвективным переносом тепла можно пренебречь, т.е. $\lambda_3 = 0$.

Вклад излучения для легких пенопластов выражается в виде

$$\lambda_4 = Mx + c ,$$

где M и c – постоянные; x – линейные размеры ячеек.

В ряде случаев представляет интерес оценка коэффициента теплопроводности при низких и повышенных температурах. Оказалось, что с повышением температуры λ увеличивается из-за повышения теплопроводности газа в ячейках материала. При понижении температуры λ уменьшается как из-за снижения теплопроводности газа в ячейках материала, так и за счет создания в них некоторого разрежения. При температурах от 25 °С и ниже наблюдается дальнейшее снижение λ . Однако в области конденсации газа-наполнителя характер изменения λ резко меняется – появляется максимум, что обусловлено дополнительным вкладом теплопроводности вследствие проявления эффекта «тепловых труб».

Основные закономерности горения полимеров распространяются и на пенопласты на их основе. В настоящее время для оценки горючести пенопластов проводят лишь сравнительную оценку пеноматериалов по стандартным методикам, из которых наиболее распространенными являются методы определения кислородного индекса, огневой трубы, калориметрии. Наиболее часто пенопласты классифицируют по коэффициенту горючести K , который представляет собой отношение количества тепла, подведенного к образцу во время испытания, к количеству тепла, выделенного в процессе его горения. Пенопласты по коэффициенту K подразделяются: на негорючие ($K = 0,1$); трудногорючие ($K = 0,1 - 0,5$); горючие ($K > 0,5$) и трудновоспламеняющиеся ($0,5 < K \leq 2,1$).

Зависимость коэффициента горючести от кажущейся плотности легких пенопластов выражается уравнением

$$K = A\gamma^B + C ,$$

где A , B , C – постоянные.

Для снижения горючести в композицию вводят вещества, получившие название антипиренов, например галоген- и фосфорсодержащие вещества.

Электрические и акустические свойства. Применение пенопластов в радиоэлектронике обуславливает необходимость изучения электрических свойств этих материалов. Диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\operatorname{tg}\delta$ газонаполненных пластмасс изменяются незначительно до температуры размягчения полимерной матрицы. Затем значения величин ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ начинают быстро расти. Довольно сильное влияние на ϵ и $\operatorname{tg}\delta$ оказывает кажущаяся плотность.

В интервале от 50 до 500 кг/м³ эти значения выражаются отрезком прямой, затем увеличиваются. Кроме того, на $\operatorname{tg}\delta$ существенное влияние оказывает частота. На электрическую проницаемость $E_{\text{пр}}$ оказывает влияние природа вспенивающего вещества. Так, $E_{\text{пр}}$ у образцов, вспененных фреоном, примерно в два раза выше, чем у пенопластов, вспененных углекислым газом.

Акустические свойства характеризуют процессы взаимодействия материала с инфразвуковыми, звуковыми и ультразвуковыми волнами. В отличие от динамических и механических свойств акустические свойства проявляются при малых амплитудах возмущения и в более высоком диапазоне частот.

Одна из важнейших акустических характеристик – коэффициент звукопоглощения K' , представляющий собой отношение звуковой энергии, поглощенной образцом, к полной энергии, падающей на материал волны. Поглощение звуковой энергии вызвано трением между частицами воздуха и особенно велико в пограничном с твердым телом слое. Толщина слоя h повышенного трения мала и связана с частотой звука зависимостью

$$h = \frac{1}{\sqrt{f}},$$

где h – толщина слоя; f – частота звука.

Открытопористые пенопласты имеют более высокий коэффициент звукопоглощения, чем закрытопористые. При одной и той же толщине слоя (50 мм) пенопласт с $\gamma = 200$ кг/м³ обладает более низким звукопоглощением, чем пенопласт с $\gamma = 100$ кг/м³.

Необходимо отметить, что коэффициент звукопоглощения не является основной физико-механической характеристикой пенопласта. Это связано с тем, что значение коэффициента зависит не только от акустических свойств самого материала, но и от размера, формы и способа крепления изделий и конструкций, а также от их расположения и характера звукового поля.

Лабораторная работа 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ПЕНОПЛАСТОВ

Коэффициент теплопроводности λ – это коэффициент пропорциональности в основном законе теплопередачи (закон Фурье), который показывает, какое количество тепла проходит вследствие теплопроводности в единицу времени через единицу поверхности теплообмена при падении температуры на 1 градус на единицу длины нормали к изотермической поверхности, т.е. $\lambda=1\text{Вт}(\text{м}\cdot\text{град})$.

Коэффициент теплопроводности можно определить методом, основанным на изучении распространения тепла в образце после действия теплового импульса. Образец для испытания должен быть составлен из двух плотно прилегающих пеноплит размерами 70×70 мм и толщиной не менее 20 мм. На поверхностях не должно быть трещин, вмятин и других дефектов. В середине одной из плит острой бритвой делают две параллельные прорезы глубиной до 3 мм на расстоянии 8 мм друг от друга во всю ширину плиты.

Испытания проводят в приборе, схема которого представлена на рис. 5. В одну из прорезей на пеноплите 1 вставляют дифференциальную термопару 7, в другую - термоимпульсную нить 2. Сверху накладывают вторую плиту и нагружают ее для более плотного контакта. Термоимпульсную нить из нихромовой проволоки диаметром 0,1 мм подсоединяют через амперметр 3, понижающий трансформатор 6 и стабилизатор напряжения 5 к источнику тока 4.

Дифференциальную термопару изготавливают из хромель-капельевой проволоки диаметром 0,1 мм. Термопару градуируют с помощью гальванометра 8, определяя число делений шкалы гальванометра n , соответствующих одному градусу разности температур "горячего" и "холодного" спаев термопары.

Прибор характеризуют константой N (Ом/м), рассчитываемой по формуле

$$N = \frac{0,74R}{4\pi Ln},$$

где R – удельное электрическое сопротивление термоимпульсной нити, которое для нихромовой проволоки сечением 1 мм^2 и длиной 1 м равно 0,4 – 0,55 Ом; L – длина нити, погруженной в образец, м; n – число делений шкалы гальванометра.

До укладки термоимпульсной нити в образец прибор включают в сеть и с помощью трансформатора устанавливают силу тока $I_0 = 0,3 \text{ А}$. Прибор выключают и после полного охлаждения нити помещают ее в прорезь на поверхности пеноплиты параллельно термопаре.

Задавшись временем прохождения тока τ_0 в пределах от 15 до 60 с, одновременно включают прибор и секундомер. По секундомеру отмечают $\tau_{\text{макс}}$ – время достижения максимального показания гальванометра ($n_{\text{макс}}$) и τ_0 – заданное время. Прибор отключают от сети.

Проводят пять измерений, охлаждая образец перед каждым замером в течение 15 мин.

Коэффициент теплопроводности [Вт/(м·К)] рассчитывают по формуле

$$\lambda = NI_0\phi_0/n_{\text{макс}},$$

где ϕ_0 – фактор теплопроводности, определяемый графическим путем по известному отношению $\tau_0/\tau_{\text{макс}}$ (рис. 6).

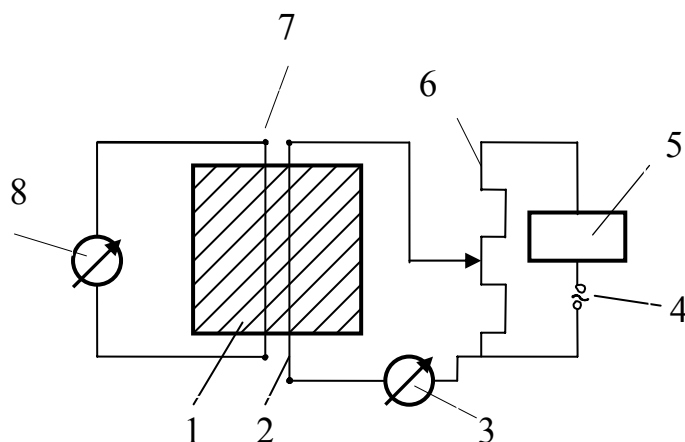


Рис. 5. Схема прибора для определения теплопроводности пенопластов

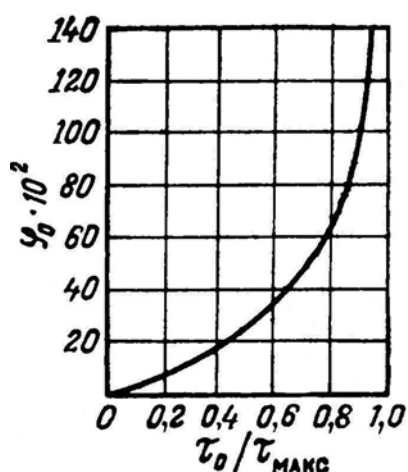


Рис. 6. Зависимость фактора теплопроводности φ_0 от отношения $\tau_0/\tau_{\text{макс}}$

Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ЗВУКОПОГЛОЩЕНИЯ ПЕНОПЛАСТОВ

Методика определения нормального коэффициента звукопоглощения

Оборудование: низкочастотный генератор измерительный 4-го класса, 3-й категории по нормативно-технической документации. Электронный вольтметр средних квадратических значений по нормативно-технической документации с диапазоном частот не уже рабочего диапазона частот измерительной системы, основная погрешность – не более $\pm 4\%$, входное сопротивление – не менее 1 МОм. Измерительный микрофон 1-го класса, 1-й группы по ТУ 25-06.1119-85. Микрофонный усилитель. Диапазон частот – не уже 20 – 10000 Гц. Неравномерность частотной характеристики в указанном диапазоне частот – не более $\pm 0,5$ дБ относительно 1000 Гц. Коэффициент гармоник в указанном диапазоне частот – не более 0,5 %.

Уровень собственного шума и фона, приведенный по входу, – не выше -70 дБ относительно 1 мВ.

Громкоговоритель с рабочим диапазоном частот 50 – 8000 Гц. Уровень звукового давления, создаваемый громкоговорителем в точке минимума звукового давления в трубе интерферометра, должен превышать уровень помех не менее чем на 10 дБ. Акустические фильтры (полосовые) – по ГОСТ 17168-82.

Электронно-счетный частотомер по ГОСТ 22261-82. Блок-схема интерферометра (по ГОСТ 16297-80) приведена на рис.7.

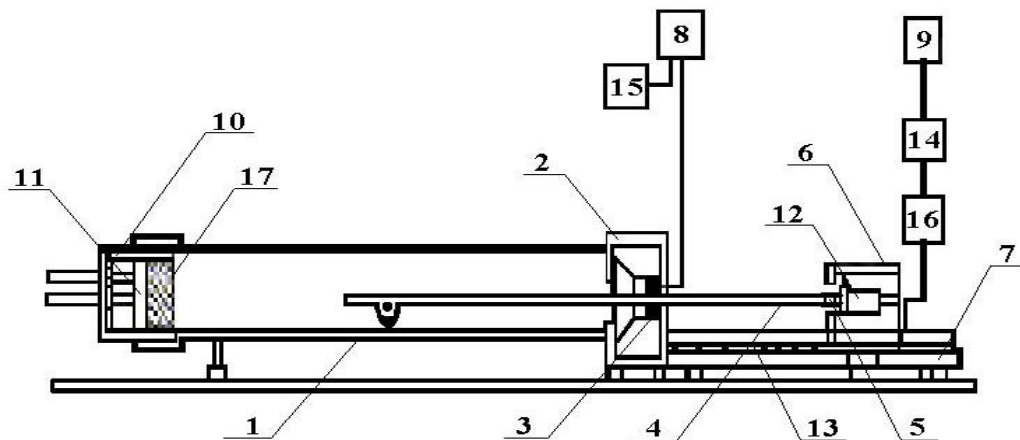


Рис. 7. Блок-схема интерферометра: 1 - металлическая труба; 2 — коробка; 3 — громкоговоритель; 4 — микрофонный щуп; 5 — резиновая диафрагма; 6 — микрофонная тележка; 7 — направляющая рейка; 8 — низкочастотный генератор; 9 — электронный вольтметр; 10 — обойма; 11 — поршень; 12 — микрофон; 13 — указатель отсчета; 14 — акустический фильтр; 15 — электронно-счетный частотомер; 16 — микрофонный усилитель; 17 — лицевая поверхность образца

Керн магнита громкоговорителя должен иметь отверстие для микрофонного щупа, изготовленного из трубки, наружный диаметр которой составляет 3 мм, а внутренний диаметр – 2 мм. Щуп следует соединить с резиновой диафрагмой толщиной 2 мм, укрепленной в центре днища микрофонной тележки, которую передвигают по направляющей рейке. Направляющая рейка должна иметь сантиметровые и миллиметровые деления, позволяющие определять положение переднего отверстия щупа по отношению к лицевой поверхности образца с помощью указателя отсчета в нижней части тележки.

На тележке должен быть установлен микрофон, включенный на вход усилителя, соединенного с микровольтметром переменного тока через акустические (полосовые) фильтры.

Для контроля частоты звука, создаваемого генератором, параллельно его выходу следует включить электронно-счетный частотомер.

Размеры труб интерферометра в зависимости от требуемого частотного диапазона измерений следует принимать по табл. 1.

В трубе интерферометра длиной 7 м вместо щупа следует помещать микрофон. При этом на поверхности трубы должно быть установлено устройство с отсчётным приспособлением, позволяющим определять положение микрофона относительно лицевой поверхности образца.

Для проведения испытаний необходимо отбирать звукопоглощающие материалы и изделия, отвечающие внешнему виду, размерам и физико-механическим показателям требований стандартов или технических условий на эти материалы и изделия. Из отобранных материалов и изделий следует вырезать пуансоном три образца в виде цилиндра. Размеры образца должны на 1 мм превышать внутренние размеры трубы интерферометра (см. табл. 1).

Таблица 1

Возможные размеры труб интерферометра

Частотный диапазон измерений, Гц	Внутренний диаметр или сторона квадрата трубы, м	Длина трубы L , м
50 — 500	0,25	7
125 — 2000	0,10	1
1600 — 8000	0,025	0,025

Количество образцов определяется стандартами или техническими условиями на испытываемые материалы или изделия. Образец испытываемого материала или изделия следует вставить в обойму интерферометра так, чтобы нелицевая его поверхность находилась на жестком поршне, а лицевая – на уровне обреза обоймы, края лицевой стороны образца промазывают пластилином и обойму закрепляют в трубе. При испытаниях на интерферометре следует определять величины напряжений на выходе микрофонного усилителя, регистрируемые электронным вольтметром, соответствующие первым максимуму и минимуму уровня звукового давления в трубе интерферометра, а также величину расстояния первого минимума d_1 , см, от лицевой поверхности образца. Величина расстояния первого минимума d_1 долж-

на определяться с погрешностью $\pm 0,5$ см. Испытания следует производить последовательно на частотах 63, 80, 100, 125, 160, 200, 250, 315, 400 ... 5000 и 6300 Гц. По результатам испытаний следует определять нормальный коэффициент звукопоглощения. При испытании новых материалов и изделий следует, кроме того, определять нормальный импеданс (сопротивление) образца материала или изделия. Нормальный коэффициент звукопоглощения a_0 материала или изделия вычисляются по формуле

$$a_0 = \frac{4}{n + \frac{1}{n} + 2},$$

где $n = \frac{U_{\max}}{U_{\min}}$ – отношение максимального (U_{\max} , мВ) и минимального (U_{\min} , мВ) напряжений на выходе микрофонного усилителя и зарегистрированных микровольтметром [2].

Контрольные вопросы

1. Назовите основные типы газонаполненных материалов.
2. Особенности морфологической структуры пенопластов.
3. Приведите схему классификации газонаполненных пластмасс.
4. Назовите факторы, влияющие на физико-механические характеристики пенопластов.
5. Основные методы определения прочностных характеристик газонаполненных пластмасс.
6. Какие факторы на молекулярном, надмолекулярном и макроуровнях будут влиять на теплофизические характеристики пенопластов?
7. Методы исследования теплофизических характеристик пенопластов.
8. Приведите схему установки для определения теплопроводности пенопластов.
9. Назовите основные акустические показатели пенопластов и основные факторы, определяющие эти показатели.
10. Приведите схему установки для определения коэффициента звукопоглощения пенопластов.

Глава 2

ТЕОРИЯ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ

Все пеноматериалы естественного и искусственного происхождения – пенопласты, пенометаллы, пенорезины, пенокерамика, пеностекло – относятся к дисперсным системам, в которых дисперсной фазой служит газ, а дисперсионной средой – либо жидкость (жидкие пены), либо твердое тело (твердые пены). В полимерных пенах дисперсионная среда может иметь различную степень упругости. В соответствии с этим твердые полимерные пены подразделяются на жесткие, полужесткие и эластичные.

Классическая теория пенообразования, основные положения которой излагаются ниже, была развита для водных растворов и жидких низкомолекулярных веществ. Тем не менее эта теория применяется как для описания кинетики и механизма начальных стадий процесса пенообразования, так и для объяснения конечных физико-механических свойств и специфики морфологии вспененных полимеров.

Отсутствие количественных закономерностей, связывающих параметры пенообразования со спецификой высокомолекулярной дисперсионной среды, не позволяет до сих пор создать общую теорию образования полимерных пен.

2.1. Термодинамические процессы при пенообразовании

Для образования новой фазы необходимы превышение химического потенциала выделяющегося газа в старой фазе над его химическим потенциалом в новой фазе и преодоление сил поверхностной энергии.

Процесс выделения газа включает две стадии: возникновение зародышей пузырьков и последующий их рост. Самопроизвольное протекание процессов фазовых переходов в дисперсных системах определяется величиной изменения изобарно-изотермического потенциала система Δz , т.е. величиной максимальной работы.

Величина Δz складывается из изменения химического потенциала системы, т.е. работы, необходимой для образования единицы объёма новой фазы $\Delta\mu = -A_{об.}$, и изменения изобарно-изотермического потенциала при изменении поверхности, иначе говоря, работы A_{max} , необходимой для образования новой поверхности $\Delta z_{пов} = -A_{пов.}$ Таким образом,

$$\Delta z = A_{max} = A_{пов} + A_{об} = -\Delta z_{пов} - \Delta\mu,$$

$$\Delta\mu = RT \cdot \ln \frac{P_1}{P_2},$$

где P_1 – давление газа в пузырьке; P_2 – внешнее давление; R – газовая постоянная; T – температура.

При уменьшении внешнего давления P_2 или повышении температуры полимерная фаза становится пересыщенной ($P_1 > P_2$). При увеличении P_2 или уменьшении температуры – ненасыщенной ($P_1 < P_2$). В первом случае происходит выделение газовой фазы, во втором – её растворение в полимерной фазе.

Изменение изобарно-изотермического потенциала системы в процессе образования одного пузырька газа определяется формулой

$$-\Delta z = \sigma_{гж} S_{гж} - \Delta\mu_i,$$

где $\sigma_{гж}$ – поверхностное натяжение на границе раздела «газ-жидкость»; $S_{гж}$ – поверхность раздела «газ-жидкость», приходящаяся на один пузырек; i - отношение объёма пузырька V_n к объёму одного грамм-моля газа V_M .

Выразив $S_{гж}$ и V_n , через радиус пузырька, получим:

$$-\Delta z = 4\pi \left[r^2 \sigma_{гж} - \Delta\mu \left(\frac{r^3}{3} V_M \right) \right], \quad (3)$$

где r – радиус пузырька.

Дифференцируя уравнение (3) по радиусу, получим величину критического радиуса пузырька $r_{кр}$:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_{гж}V_M}{\Delta\mu}.$$

Критический радиус пузырька – это тот предел, после которого свободная энергия начинает снижаться с увеличением радиуса. Для образования пузырьков в пересыщенном газовом растворе согласно Гиббсу нужно преодолеть активационный барьер, равный работе A по созданию пузырька с критическим радиусом:

$$A = \frac{16\pi\sigma_{гж}V_M}{3(P_\infty - P_0)^2},$$

где P_0 – давление жидкости; P_∞ – давление газа над плоской поверхностью.

Давление газа в пузырьке вычисляют по формуле

$$P_r = P_0 + \frac{2\sigma_{гж}}{r},$$

где P_r – давление газа в пузырьке; P_0 – давление жидкости; $\sigma_{гж}$ – поверхностное натяжение на границе газ-жидкость; r – радиус пузырька.

2.2. Кинетика процессов пенообразования

После того как образовались зародыши газовой фазы, её дальнейший рост происходит самопроизвольно, так как при $r > r_{кр}$ процесс идет с уменьшением величины $-\Delta z$. По мере того как выделяются газовые пузырьки, уменьшается степень пересыщения полимерной фазы и устанавливается динамическое равновесие. Скорость выделения пузырьков газа $dm/d\tau$ (или их растворение) выражается уравнением массопередачи

$$\sum_n \frac{dm}{d\tau} = N \sum_n S_i (P_2 - P_1),$$

где m – масса газа; τ – время процесса; S – площадь поверхности раздела фаз; N – число пузырьков в единице объема полимерной фазы.

При отсутствии в полимерной фазе нуклеирующих агентов или пузырьков газа выделение газа не происходит из-за термодинамических затруднений. Оно наблюдается только у стенок формы (конструкции). При этом скорость образования пузырьков на таких поверхностях примерно пропорциональна скорости образования зародышей газовой фазы с твердыми телами $S_{уд}^{КОНТ}$:

$$\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_T = S_{уд}^{КОНТ} v = \left(\frac{S_{КОНТ}}{V_n}\right) v = \left(\frac{l^2}{l^3}\right) v = \frac{v}{l},$$

где V_n – объем полимерной фазы; l – линейный размер участка (ширина конструкции); v – скорость образования центров газовой фазы.

Рассмотрение кинетических условий выделения газовой фазы показывает, что скорость диффузии газа обратно пропорциональна толщине пленки δ

$$\left(\frac{dm}{d\tau}\right)_K = \frac{1}{\delta}.$$

Тогда общая скорость выделения газовой фазы выражается уравнением

$$\frac{dm}{d\tau} = \left(\frac{dm}{d\tau}\right)_T \left(\frac{dm}{d\tau}\right)_K = \frac{v}{l\delta}.$$

Индексы T и K – термодинамические и кинетические закономерности образования и роста пузырьков соответственно.

Специфика кинетики вспенивания полимерных композиций состоит в том, что скорость образования зародышей уменьшается во времени не только за счет термодинамических и кинетических параметров процесса, но и за счёт вязкоупругих свойств полимерной фазы. Поэтому на определенной стадии вспенивания толщина пленки перестает уменьшаться, а её прочность возрастает.

2.3. Процессы стабилизации и разрушения пены

Вспененные пластмассы получают различными методами: из водных растворов (пенополивинилформаль) и почти безводных относительно низковязких систем (ППУ из суспензий полимера в пластификаторе (эластичный ППВХ), из расплавов полимера (пенополиолефины).

Согласно Ребиндеру основной фактор устойчивости пен – структурно-механический, т.е. предельная устойчивость пены может быть достигнута при переходе от поверхностного структурообразования к объемному отверждению. Ребиндер считал, что структурно-механический фактор имеет универсальный характер при получении высокоустойчивых концентрированных систем.

Дерягин и Воюцкий развили представление о стабилизации дисперсных систем за счет двойного электрического слоя. Образование двойного электрического слоя на поверхности коллоидных частиц обеспечивает возникновение энергетического барьера, препятствующего сближению частиц.

Стабильность пузырьков пены в процессе их роста обусловлена эластичностью и реологическими свойствами образующей их жидкой пленки. Эластичность стенок пузырьков растущей пены объясняется эффектом Гиббса – Марангони. Для того чтобы выдержать локальные деформации без разрыва, пленки должны обладать способностью повышать свое поверхностное натяжение в случае локальных растяжений и уменьшать его при локальных сжатиях. Любое растяжение стенок пузырька под действием температуры, дренажа капиллярного давления приводит к увеличению площади поверхности пузырька и увеличению поверхностного натяжения.

Увеличение поверхности всегда сопровождается увеличением количества свободной энергии:

$$\Delta F = \sigma \Delta S + (S + \Delta S) \Delta \sigma ,$$

где $\sigma \Delta S$ есть увеличение свободной энергии поверхности, $\sigma = \text{const}$, $(S + \Delta S) \Delta \sigma$ характеризует изменение величины свободной энергии, соответствующее увеличению поверхностного натяжения.

Гиббс установил взаимосвязь между величиной последнего члена этого равенства и поверхностной эластичностью двухкомпонентной жидкой пленки. Поэтому устойчивость пены по Гиббсу следует характеризовать модулем поверхностной эластичности

$$E = 2S \left(\frac{d\sigma}{dS} \right).$$

В соответствии с адсорбционной теорией Гиббса величина поверхностного натяжения связана с величиной адсорбции компонентов Γ_i и изменениями их химических потенциалов μ_i следующим образом:

$$d\sigma = \sum_{i=1}^n \Gamma_i d\mu_i,$$

где Γ_i – разность между поверхностной и внутренней концентрациями i -го компонента (ПАВ).

В результате возникающего градиента поверхностного натяжения молекулы ПАВ в поверхностном слое диффундируют от участков с более низким поверхностным натяжением к участкам с более высоким поверхностным натяжением. В то же время молекулы ПАВ, имеющиеся в объемной части пленки, адсорбируются на участках с повышенным натяжением. За счет подпитки сольватированной на ПАВ жидкостью растянутых или надорванных участков пленки происходит их "залечивание".

Увеличение поверхностного натяжения $\Delta\sigma$ при растяжении пленки определяется по уравнению Гиббса

$$\Delta\sigma = \frac{1}{2E} d \ln \delta,$$

где E – коэффициент поверхностной эластичности; δ – толщина пленки.

Эффект Гиббса возрастает с уменьшением толщины стенок ячеек.

Эффект Марангони состоит в выравнивании флуктуации поверхностной плотности ПАВ и не зависит от толщины пленки.

Для проявления стабилизирующей способности ПАВ должны обладать оптимальной скоростью снижения поверхностного натяжения. При слишком высокой скорости выравнивания поверхностного натяжения утолщение пленки все равно будет происходить, так как в этом случае ПАВ слабо сольватированы жидкой фазой, образующей пену.

Слишком низкая скорость снижения поверхностного натяжения не обеспечивает достаточной эластичности пленок, эластичность пленок является важным фактором стабилизации пены, особенно ранней стадии ее образования. Россин и другие считали, что наряду с эффектом Гиббса – Марангони большое значение в стабилизации пены имеет ее переход из сферической в полиэдрическую.

Когда объем газа в пене превышает критическое значение 0,74, сферическая форма ячейки переходит в полиэдрическую (преимущественно двенадцати-, четырнадцатигранную). В такой пене основная масса вспениваемого вещества находится в узлах-тяжах многогранников. Ячейки пены отделены друг от друга тонкими перегородками (пленками). Структура полиэдрической пены энергетически более выгодна из-за меньшей межфазной суммарной поверхности и поэтому отличается большей стабильностью, чем сферическая пена. При переходе жидкой пленки в тяжи её поверхность делается вогнутой, благодаря чему жидкость всасывается из пленки в тяжи. При увеличении размера пузырьков под действием давления газа в ячейках радиус кривизны увеличивается, и отток жидкости в тяжи уменьшается.

При стабилизации размера ячеек отток жидкости к тяжам способствует открыванию ячеек пены. По мере уменьшения толщины пленок возрастает стабилизирующий эффект ПАВ, сольватирующего вспениваемую жидкость.

Разрушение пены. Сразу же после образования пены начинается процесс самопроизвольного уменьшения площади поверхности раздела. Этот процесс происходит за счет диффузии газа из мелких пузырьков в крупные, в результате чего часть пузырьков полностью исчезает; за счет разрушения пленки жидкости между пузырьками.

Различие в давлении для двух пузырьков радиусов r_1 и r_2 составляет

$$\Delta P^2 = 2\sigma \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} \right).$$

Следовательно, из-за большего давления газа в маленьких пузырьках он будет стремиться диффундировать в большие; ΔP^2 будет снижаться при уменьшении поверхностного натяжения. Полидисперсность пены способствует ее разрушению за счет диффузии газа из маленьких пузырьков в большие. Уравнение, характеризующее изменение радиуса пузырька в результате диффузии газа через мембраны ячеек, имеет следующий вид:

$$r_0^2 - r^2 = \frac{4RT}{P} \frac{D\sigma L}{\delta} (\tau - \tau_0),$$

где r_0 – начальный радиус пузырька в момент времени τ_0 ; r – радиус пузырька в момент времени τ ; P – атмосферное давление; L – растворимость газа в жидкости; σ – поверхностное натяжение; D – константа диффузии; δ – толщина пленки.

Диффузионное разрушение пены описывается уравнением

$$n_\tau = \frac{n_0}{(1 - K_\tau)^2},$$

где n_τ – число пузырьков на единицу площади поперечного сечения к моменту времени τ ; n_0 – число пузырьков на той же площади в начальный момент времени

$$K = \frac{4RTDS\sigma\alpha}{P\delta},$$

где α – математический параметр функции распределения пузырьков по размеру.

Диффузионное разрушение пены увеличивается с уменьшением толщины ячеек, ростом поверхностного натяжения на границе газ-стенка ячейки, увеличением константы диффузии газа, ростом температуры и полидисперсности пены. В начале пенообразования газовые пузырьки имеют шарообразную форму, и когда жидкой фазы становится меньше (25 % объема), пузырьки принимают форму многогранников. При этом образуются ячейки, имеющие относительно толстые ребра (тяжи – силовые элементы пены) и тонкие стенки, толщина и прочность которых в большой степени зависят от технологии изготовления пенопластов и используемых ПАВ. Устойчивость жидких пен уменьшается при повышении температуры как за счёт уменьшения поверхностного натяжения жидкой фазы, так и за счёт повышения давления внутри газовых пузырьков. Участки пленки, подвергнутые нагреву, обладают более высокими значениями свободной энергии и меньшей толщиной по сравнению с холодными участками, т.е. на устойчивости жидкой пены отрицательно сказывается не температура, а разность температур в отдельных участках пены.

Особенно это сказывается на начальных стадиях вспенивания. После того как ячеистая структура пены образовалась, это влияние менее ощутимо из-за уменьшения коэффициентов тепло- и теплопроводности системы.

Устойчивость жидких пен может уменьшаться из-за нарушения механического равновесия в пеносистеме в результате действия внешних механических сил. Для оценки влияния внешних механических воздействий на процесс разрушения пены необходимо знать амплитуду и частоту.

Но так как полимерные пленки эластичны и более прочны, то механическое воздействие на разрушение несколько ниже, чем пен из низкомолекулярных веществ.

2.4. Компоненты газонаполненных пластмасс

Вспенивающие вещества. Вещества, применяемые для вспенивания полимеров, могут быть подразделены на газы и газообразователи. Последние, в свою очередь, делятся на химические и физические.

Химические газообразователи (ХГО) – вещества и смеси, выделяющие газ в результате химических процессов термического разложения или за счет разнообразных химических реакций. ХГО – преимущественно твердые вещества. Среди них выделяются три группы: вещества, выделяющие газообразные продукты в результате обратного равновесного термического разложения; вещества, выделяющие газообразные продукты в результате необратимого термического разложения, и смеси веществ, выделяющие газообразные продукты в результате химического взаимодействия компонентов.

Физические газообразователи (ФГО) – вещества, выделяющие газы в результате физических процессов (испарения, десорбции) при повышении температуры или при уменьшении давления. При этом сами ФГО не претерпевают химических превращений. Среди них выделяются две группы веществ: низкокипящие жидкости и твердые вещества (сорбенты).

В качестве вспенивающих газов используют азот, двуокись углерода, водород, аммиак, воздух и др. При выборе ХГО необходимо учитывать следующие требования:

- температура разложения ХГО должна быть близка к температуре плавления или температуре отверждения полимера;
- газ должен выделяться в определенном узком интервале температур;
- скорость выделения газа должна быть достаточно высокой и поддаваться регулированию температурой, давлением и активаторами разложения;
- выделяющийся газ и продукты его разложения не должны быть токсичными, легковоспламеняющимися;
- ХГО должны хорошо диспергироваться или растворяться в полимерной композиции;
- ХГО и продукты его разложения не должны влиять на скорость полимеризации (отверждения) и вызывать деструкцию матрицы;
- в нормальных условиях выделяющиеся при разложении ХГО газы должны иметь небольшую скорость диффузии в полимере, т.е. достаточно долго удерживаться внутри вспениваемой массы;
- негазообразные продукты разложения ХГО не должны оказывать нежелательного побочного влияния на физические и химические свойства получаемого пенопласта;
- продукты разложения ХГО не должны иметь запаха, не должны окрашивать пенопласт;
- негазообразные продукты должны быть совместимы с полимером;
- ХГО должны быть дешевыми и устойчивыми при хранении и транспортировке.

Следует отметить, что до настоящего времени промышленность пенополимеров не имеет ХГО, удовлетворяющих всем перечисленным требованиям.

ФГО должны удовлетворять следующим требованиям:

- в жидкой фазе быть инертными, т.е. не влиять на физические и химические свойства полимера и других компонентов композиции;

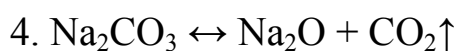
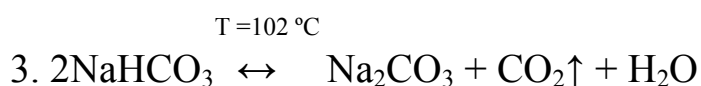
- в газообразной форме должны быть термически стабильны и химически инертны;
- иметь низкую упругость паров при комнатной температуре;
- обладать высокой летучестью при действии внешнего подогрева или теплоты реакции, низкой теплоемкостью и низкой скрытой теплотой газообразования;
- в газообразной форме должны иметь более низкую скорость диффузии в полимере по сравнению с воздухом.

Важнейшими характеристиками газообразователей являются следующие:

- газовое число, т.е. число кубических сантиметров газа, выделяющегося при превращении 1 г газообразователя в единицу времени при температуре максимального газовыделения;
- начальная температура разложения ХГО и температура кипения ФГО;
- температурный интервал максимальной скорости разложения;
- скорость и кинетика газовыделения;
- давление, развиваемое газом.

Химические газообразователи подразделяются на неорганические и органические.

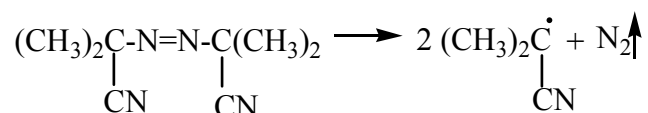
Неорганические: карбонат и гидрокарбонат аммония, карбонат и гидрокарбонат натрия и др. Эти вещества разлагаются по следующим схемам:



Гидрокарбонат натрия (газовое число 267 см³/г) в сочетании с карбонатом аммония применяют в производстве пенопластов на основе поливинилхлорида (ПВХ-І) и полистирола (ПС-4) и других полимеров.

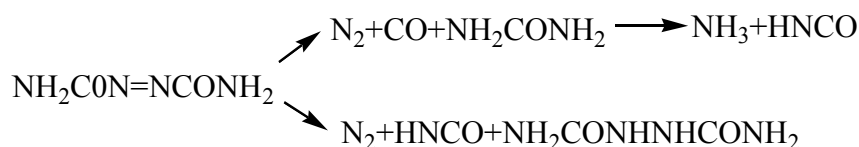
К органическим ХГО относятся азо- и диазосоединения, нитрозосоединения, сульфогидразины, азиды органических кислот, производные мочевины и другие соединения. Преимущества органических газообразователей заключаются в необратимом характере реакции газообразования, возможности применения соединений с температурой максимального газовыделения, приближающейся к температурному интервалу текучести полимерных композиций; возможности равномерного смешения газообразователей с компонентами композиции. Недостатки этих ХГО – их сравнительно высокая стоимость и в ряде случаев – токсичность.

Азодиизобутиронитрил (ЧХЗ-57) – кристаллическое вещество белого цвета, разлагающееся при 95 – 104 °С с выделением азота в количестве 140 см³/г [2]:



Азодикарбонамид (ЧХЗ-21) – вещество оранжевого цвета, температура разложения 190 – 240 °С; газовое число 250 см³/г.

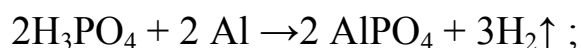
Химизм разложения:



Таким образом, в одном случае образуются N₂, CO и мочевины, которая далее подвергается термораспаду; в другом помимо азота – циановая кислота и гидразокарбоксамид.

Газообразователи, выделяющие газы в результате взаимодействия компонентов композиции:

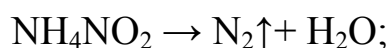
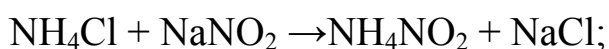
а) смеси кислот с металлами:



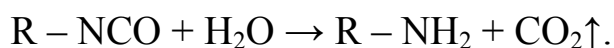
б) смеси органических кислот с неорганическими карбонатами (в общем виде):



в) смеси нитритов и аммонийных солей:



г) изоцианата с водой (при получении эластичного пенополиуретана):



К ФГО относятся низкокипящие летучие жидкости, алифатические и галогенированные углеводороды. Например: пентан – температура кипения 30 – 38 °С; гексан – температура кипения 65 – 70 °С; метилхлорид - температура кипения 40 °С ; изопентан – температура кипения 89 °С; трихлорфторметан фреон - температура кипения 24 °С, газовое число 188 см³/г при 50 °С; трихлортрифторэтан фреон-113 – температура кипения 48 °С, газовое число 136 см³/г при 50 °С. В качестве ФГО может использоваться вода.

Поверхностно-активные вещества. Для повышения устойчивости и формостабильности структур в состав вспененных композиций, как правило, вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Для каждого вида полимерной композиции существует оптимальная концентрация ПАВ, ниже которой влияние ПАВ незначительно, а выше – приводит к появлению пластифицирующего эффекта, в результате чего нарушается синхронность скоростей вспенивания и отверждения, например при получении ППУ.

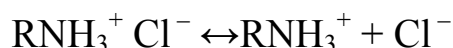
К ПАВ относятся вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и приводящие к снижению поверхностного натяжения. ПАВ – это органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т.е. состоят из полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) радикала. Такие вещества поверхностно-активны на границах раздела газ-жидкость. По своей химической природе ПАВ делятся на четыре группы:

1. *Анионактивные* – диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных ионов (анионов):



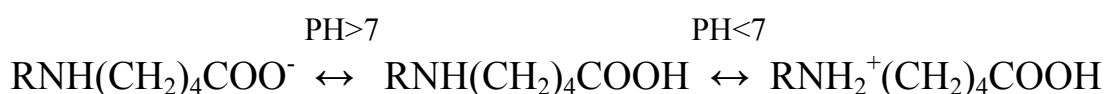
К ним относятся соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, фосфаты и др. Например, лаурилсульфат, алкилсульфат натрия, сульфонол НП-1.

2. *Катионактивные* – диссоциируют в воде с образованием ионов (катионов):

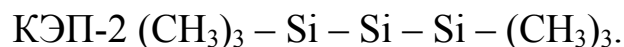


К ним относятся соли органических оснований, соли первичных вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

3. *Амфолитные* – содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, вторая основной характер, например карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают либо анионактивными, либо катионактивными свойствами:



4. *Неионогенные*, взаимодействуя с водой, не образуют ионов. К ним относятся полисилаксан-полиоксиалкиленовые блок-сополимеры – так называемые Si-ПАВ различного состава. В Si-ПАВ гидрофобная часть состоит из полисилоксанового блока, а гидрофильная – обычно из сополимеров этиленоксида и пропиленоксида.



Полные структурные формулы приведены в [5]. К неионогенным относятся ОП-7, ОП-10 и многие другие ПАВ.

ПАВ играют важнейшую роль при получении пенопластов, особенно пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров и эластичных ППВХ из поливинилхлоридных паст. Они оказывают большое влияние на кажущуюся плотность, физико-механические свойства и соотношение числа открытых и закрытых пор в пенопластах.

Для выбора ПАВ в каждом конкретном случае необходимо четко представлять, какую роль оно должно выполнять. В кислых средах лучше использовать катионактивные ПАВ, в щелочных – анионактивные, при больших концентрациях солей – неионогенные. На рис. 8

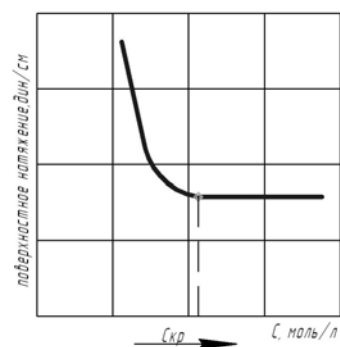


Рис. 8. Зависимость изменения поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ

представлена зависимость изменения поверхностного натяжения раствора от концентрации ПАВ. При $C < C_{кр}$ натяжение уменьшается, при $C > C_{кр}$ практически не меняется. Известно, что ПАВ в водных системах образуют мицеллы, форма и размер которых сильно зависят от концентрации и природы ПАВ. Точка $C_{кр}$ соответствует критической концентрации мицеллообразования (ККМ).

Поверхностную активность ПАВ характеризуют максимальным значением производной поверхностного натяжения по концентрации

$$G_{\max} = - \left(\frac{d\sigma}{dC} \right)_{c \rightarrow 0}$$

или как отношение наибольшего понижения поверхностного натяжения к той наименьшей концентрации, при которой достигается это понижение

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\min}}{C_{\min}},$$

где G – поверхностная активность; σ_0 – поверхностное натяжение раствора до введения ПАВ.

С повышением вязкости вспениваемой системы уменьшается подвижность мицелл ПАВ на границе раздела жидкость-газ, но одновременно замедляется и дренаж жидкости. При вспенивании вязких систем для образования стабильной пены достаточно вводить ПАВ в концентрациях значительно ниже ККМ. В низкипящих системах при таких концентрациях ПАВ пена не образуется, что, по-видимому, связано с необходимостью стабилизации в этом случае не только поверхностного слоя пленок, но и их объема. Величина C_{\min} обычно находится в интервале 0,5 – 30 %.

Нуклеирующие агенты. Нуклеирующие агенты используются при получении пенопластов на основе термопластичных полимеров. Нуклеирующие агенты - нуклезиаты (зародышеобразователи) - применяются для получения однородной смеси и мелкоячеистой структуры. Нуклеирующие агенты по механизму их действия делятся на три группы:

1. Вещества, создающие пересыщенный раствор газа в композиции и способные образовывать в ней мельчайшие пузырьки до воздействия газообразователя. В качестве таких нуклеирующих агентов используются NaHCO_3 , лимонная кислота, цитрат натрия и др.

2. Тонкодисперсные органические вещества, минеральные и металлические порошки, действующие по принципу "горячих точек". Эти вещества имеют или большую теплоемкость (металлические порошки), или при разложении, например $\text{CH}_3\text{-21}$, выделяют тепло. При наличии их (первый случай) в композиции (в расплаве) при вспенивании, когда расплав охлаждают (после выхода расплава из экструдера), они охлаждаются медленнее, чем полимерная матрица, и создают по объему расплава как бы «горячие точки» – локальные места с повышенной температурой. В этих точках вязкость полимерной матрицы будет меньше из-за повышенной температуры и они будут служить центрами зарождения газовых пузырьков.

Во втором случае (динамические нуклеирующие агенты) вязкость полимерной матрицы понижается за счет тепла, которое выделяется при разложении нуклеирующего агента.

3. Тонкодисперсные вещества, действующие по принципу центров зарождения газовой фазы ("кипелок"), – тальк, оксиды кремния и титана, каолин и т.д. Концентрация нуклеирующих агентов в композиции составляет от 0,01 до 0,5 %.

Лабораторная работа 3

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПОРОФОРА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЗОВОГО ЧИСЛА

Оборудование: прибор (рис. 9) состоит из стеклянной пробирки 1 вместимостью 25 – 30 мл, помещенной в масляную баню 2. В пробку пробирки вставлен термометр 3. Боковая трубка пробирки соединена с газоотводной трубкой и через трехходовой кран 4 с бюреткой 5 вместимостью 100 мл (цена деления не более 0,1 мм). Бюретка 5 находится в водяной рубашке 6, закреплена в штативе 7. Нижний конец бюретки соединен каучуковой трубкой с сосудом 8, заполненным жидкостью с повышенной плотностью.

1. Определение газового числа

На аналитических весах взвесить пробирку 1, насыпать в нее (не попадая на стенки) 0,2 – 0,3 г тщательно высушенного в эксикаторе с

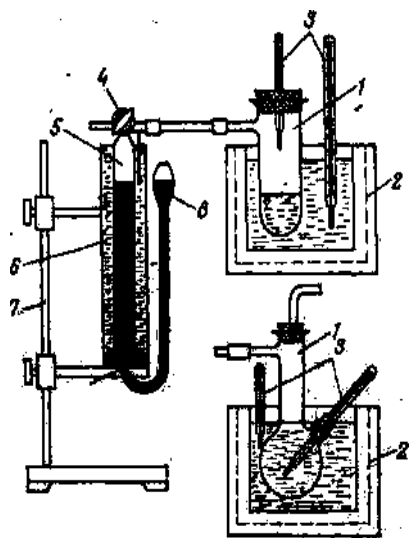


Рис.9 . Схема прибора для определения газового числа порофоров (внизу показан вариант прибора с колбой)

осушителем порофора и снова взвесить. По разности определить массу m порофора в пробирке. В пробирку насыпать 1 – 2 г прокаленного в течение 2 ч при 60 °С волокнистого асбеста, закрыть ее пробкой и соединить газоотводной трубкой с бюреткой 5. Трехходовым краном 4 соединить прибор с атмосферой. Поднимая сосуд 8, переместить жидкость в бюретку 5 и закрепить сосуд 8 в этом положении.

Соединить с помощью трехходового крана бюретку 5 с пробиркой 1 и нагревать масляную баню со скоростью 5 °С/мин до температуры 180 °С. Выдерживать при этой температуре около 10 мин, убрать масляную баню и охладить пробирку на воздухе до комнатной температуры. По объему вытесненной жидкости из бюретки определить объем газа, выделившегося при разложении порофора при температуре воды в рубашке 6, равной 20 °С. Трехходовым краном соединить прибор с атмосферой.

Газовое число X порофора определить по формуле

$$X = V/m ,$$

где V – объем газа, выделившегося при разложении порофора; m – масса порофора.

2. Определение скорости газовой выделенной при разложении порофоров.

В пробирку 1 поместить навеску 0,2 г высушенного порофора и сверху насыпать 1 – 2 г прокаленного волокнистого асбеста. Пробирку 1 вставить в прибор (см. рис. 9) и соединить с бюреткой 5. С помощью крана 4 соединить прибор с атмосферой и закрепить сосуд 8 так, чтобы бюретка 5 была заполнена жидкостью. Поворотом крана 4 соединить бюретку 5 с пробиркой 1. Подставить под пробирку 1 мас-

ляную баню 2, нагретую до заданной температуры. Выдержать пробирку при этой температуре, каждые 3 мин записывая объем ртути, вытесненной газом из бюретки, и температуру воды в рубашке б.

Откорректировать объемы V_{ii} выделившегося газа, приводя их к 20 °С. Построить графики зависимости $V_{ii} = f(t)$.

Рассчитать предельное газовое число порофора

$$V_{\text{пр}} = m_1/X,$$

где m_1 – масса порофора; X – газовое число.

Определить относительное газовое число как функцию времени (при $T = \text{const}$):

$$V_{\text{отн}} = V_{ii}/V_{\text{пр}}.$$

Построить графики в координатах $V_{\text{отн}} = f(t)$ для каждой выбранной температуры разложения порофоров.

Контрольные вопросы

1. Термодинамические процессы при газообразовании.
2. Кинетические процессы при газообразовании.
3. Назовите факторы, влияющие на разрушение пены.
4. Назовите факторы, способствующие стабилизации пены.
5. Приведите примеры химических и физических газообразователей.
6. Назовите типы ПАВ для стабилизации пен.
7. Нуклеирующие агенты.
8. Приведите схему установки для определения газового числа химического газообразования.

Глава 3

ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Пенопласты на основе термопластичных полимеров в настоящее время нашли широкое применение во всех отраслях промышленности. Повсеместному распространению этих материалов способствовали высокие теплоизоляционные свойства в сочетании с хорошими физико-механическими показателями. В данной главе рассматриваются как свойства различных пенотермопластов, так и методы их производства

3.1. Особенности реологии расплавов газонаполненных термопластов

Вязкостные свойства газонаполненных расплавов полимеров очень важны для контроля и регулирования образования пенистой структуры.

Изучение газонаполненных систем связано с рядом трудностей. Во-первых, чисто экспериментальных, так как необходимо предотвратить потери газа из системы расплав полимера-газ в процессе проведения всего эксперимента. Поэтому все результаты получены на капиллярных вискозиметрах, которые удается более или менее успешно герметизировать. С этой же целью изменяют методику измерения. В частности, нагрев исследуемой композиции проводят под определенным давлением при закрытом нижнем конце капилляра.

Во-вторых, установлено, что профиль течения газонаполненных систем не линеен. В связи с этим определение вязкости газонаполненных расплавов полимеров, проводимое изменением давления в цилиндре вискозиметра и скорости перемещения штока, не может считаться правильным. Поэтому обычно зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига представляется в виде зависимости нормированных по размерам капилляра объемных расходов и давлений.

Важной характеристикой газонаполненных систем является критическое давление $P_{кр}$. При $P > P_{кр}$ в канале течет гомогенная система, представляющая собой расплав термопласта с растворенным в нем газом. При $P < P_{кр}$ расплав содержит, кроме растворенного, свободный газ в виде пузырьков, растущих по мере снижения давления вдоль оси канала. Важное значение имеет также расстояние от начала капилляра до места появления пузырьков газа $l_{кр}$.

Величина $P_{кр}$ зависит от вида полимера и газообразователя (газа), концентрации газовой фазы, температуры и может быть рассчитана для химического газообразователя по формуле

$$P_{кр} = \frac{\Gamma c(1 - l^{-dt\Gamma}) \frac{T_n}{T_0}}{H_{T_n}(100 - c)} + P_0,$$

где Γ – газовое число химического газообразователя; c – массовая концентрация ХГО; T_0 – начальная температура (20 °С); T_n – температура вспенивания; H_{T_n} – константа Генри при температуре T_n за время t .

Константы α и P , зависящие от условий вспенивания и природы системы полимер-газ, можно определить по формулам

$$P = \frac{0,8225}{\text{tg}(t_k - t_n)},$$

$$\alpha = \frac{0,6931}{t_k^P} = \frac{4,6052}{t_k^P},$$

где t_n – период полураспада ХГО; t_k – время полного разложения ХГО.

Очевидно, газ, растворенный в полимере, увеличивает свободный объем системы, что приводит к наблюдаемому снижению вязкости. Это снижение может быть оценено с помощью уравнения Дулитла, которое связывает эмпирическим соотношением свободный объем и вязкость многих жидкостей, в том числе и полимеров.

Уравнение Дулитла для расплава полимера записывается в форме

$$\eta = B \exp\left(\frac{\beta v}{v_7}\right),$$

где η – вязкость; v - занятый объем; v_7 – свободный объем; B и β – константы.

Для системы расплав полимера-газ, вязкость которой η' , уравнение может быть записано так:

$$\frac{\eta}{\eta'} = \exp\left[\left(\beta \frac{v}{v_7}\right)\left(\beta \frac{v}{v_7'}\right)\right],$$

где v_7' – свободный объем системы расплав полимера-газ.

В табл. 2 приведены расчетные и экспериментальные значения относительной вязкости расплава полистирола в присутствии газообразователей.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения относительной вязкости расплава полистирола в присутствии газообразователей

Количество газообразователя, мас.ч., на 100 мас.ч. ПС	Нормированное по размерам канала давление, Па·10 ⁻⁴	Относительная вязкость η/η'		
		расчетная	без учета влияния твердого остатка	с учетом влияния твердого остатка
Азоизобутиронитрил				
0,00	10,00	1,00	1,00	1,00
2,00	10,00	1,06	2,24	1,09
4,00	10,00	2,45	7,94	2,51
5,00	10,00	4,28	22,10	4,16
4,00	25,40	1,58	11,20	-
Бикарбонат аммония				
0,25	10,00	1,25	1,20	-
0,50	10,00	1,63	1,64	-
1,00	10,00	2,32	2,24	-
1,00	25,10	1,03	1,07	-
1,00	3,98	24,00	3,16	-

Расчет относительной вязкости проводился при постоянных напряжениях сдвига; принимали также, что весь объем, занимаемый газом, представляет собой дополнительный объем, что отвечает максимально возможному увеличению свободного объема в рассматриваемой системе при введении газа в расплав.

Анализ табл. 2 показывает, что при больших значениях давления и малых концентрациях газообразователя наблюдается хорошая сходимость расчетных и экспериментальных данных. При этом для азоизобутиронитрила необходимо учитывать пластифицирующее влияние негазообразных продуктов разложения.

3.2. Механизм вспенивания термопластов

Особенности реологических свойств газонаполненных расплавов полимеров определяют характер пенообразования. При анализе зависимостей нормированных по размерам каналов объемных расходов от давлений можно выделить типичные области, соответствующие трем основным типам структур экструдатов.

Первая область низких объемных расходов и давлений на входе канала меньше $P_{кр}$. Эта область двухфазного течения материала в формующем инструменте. Структура пенопласта, полученного в таком режиме, характеризуется наличием крупных, соизмеримых с его сечением пузырьков.

Во второй области давление на входе в канал несколько больше или равно $P_{кр}$. Эта область характеризуется равномерной мелкоячеистой структурой получаемого экструдата.

Третья область соответствует наступлению нерегулярности или срыва течения. Давление значительно выше $P_{кр}$, а зависимость расхода от давления приближается к соответствующим кривым для чистого расплава. Структура экструдатов неоднородна.

Значительное влияние на процесс вспенивания оказывают газообразователи. Ранее считалось, что для достижения высококачественной макроструктуры необходимо полное разложение газообразователя до начала вспенивания. Согласно современным представлениям,

основанным на теории Хансена, это справедливо только для прессового способа получения пенопластов. При получении изделия методом экструзии или литья под давлением для достижения мелкоячеистой макроструктуры необходимо, чтобы порофор не подвергался полному разложению в материальном цилиндре, так как неразложившийся порофор играет роль нуклеирующего агента. Но эффективность различных порофоров не одинакова и связана, по Хансену, с существованием "горячих точек", т.е. образующихся в результате термораспада порофора точечных областей расплава полимера с более высокой температурой. Именно в этих точках быстрее выделяется газовая фаза.

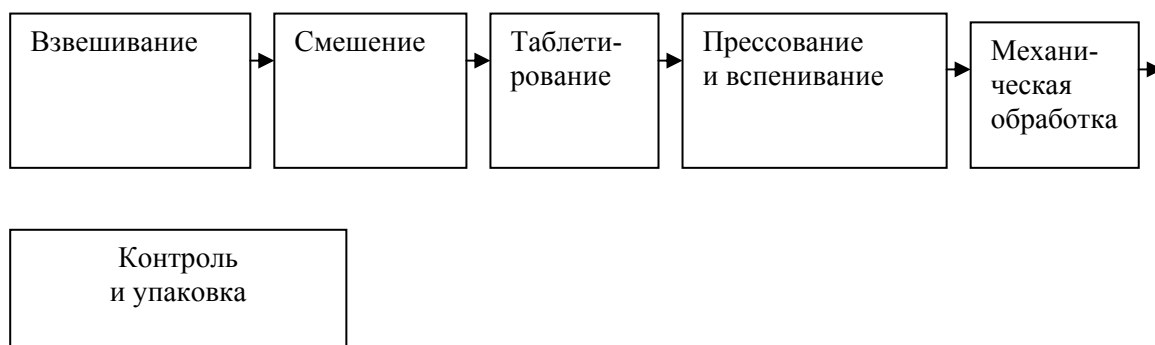
Этим же можно объяснить так называемый "эффект Баруса" – значительное улучшение структуры пенопластов при введении в композицию тонкодисперсных металлических частиц. Частицы металла обладают гораздо более высокой теплоемкостью и теплопроводностью, чем полимер. В результате при выходе из материального цилиндра расплав охлаждается, а те участки полимера, которые находятся в непосредственном контакте с частицами металла, имеют более высокую температуру и являются, таким образом, "горячими точками".

3.3. Способы получения пенотермопластов

Существующие способы получения пеноизделий позволяют получать пенотермопласты практически из любого термопластичного полимера. Широкий ассортимент пеноизделий (плотность от 10 – 30 до 900 – 950 кг/м³, открыто- или закрытопористая структура, комплекс физико-механических свойств), связанный с многообразием их использования, определяет наличие целого ряда способов получения. Наибольшее распространение нашли прессовый, беспрессовый, экструзионный способы и литье под давлением. Гораздо реже применяются методы механического вспенивания, автоклавный, с использованием полимермономерных паст, непосредственно из мономера и т.п.

Прессовый метод получения термопластов. Прессовым методом можно получать пенопласты практически из любого термопластичного полимера. Чаще для этой цели используют полистирол, полиэтилен и поливинилхлорид. Прессовый метод можно разделить на двух- и одностадийный.

Одностадийный способ разработан для получения пенополиэтилена, на кафедре технологии переработки пластмасс Владимирского государственного университета он был применен для получения пенополиакрилонитрила. Способ состоит из следующих стадий:

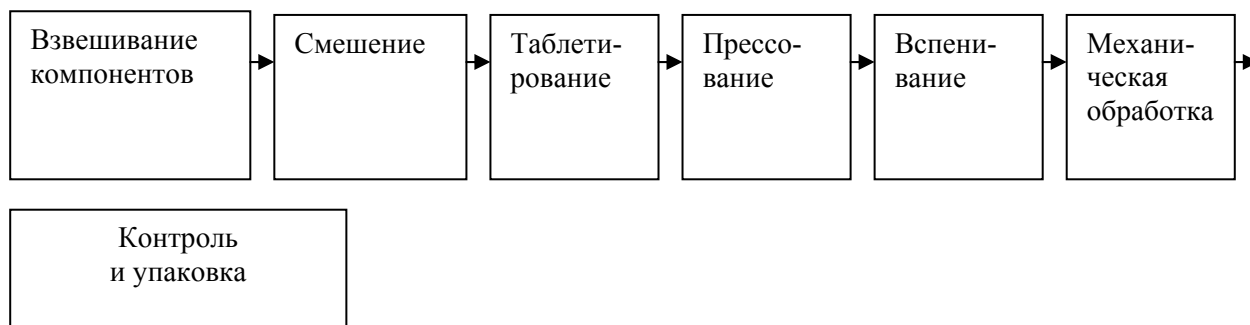


Отличие от двухстадийного способа заключается в том, что заготовка после прессования не охлаждается, а вспенивается в результате быстрого открытия формы. Фиксация макроструктуры происходит за счет быстрого увеличения вязкости при охлаждении полимерной матрицы.

Двухстадийный способ разработан в 1946 г. советскими учеными под руководством А. А. Берлина и внедрен в 1953 г. на Владимирском химическом заводе (производство прессового пенополистирола). Особенность этого метода заключается в том, что стадии разложения газообразователя и растворения в расплаве образовавшегося газа, а также вспенивания разделены во времени.

При получении пенопластов этим способом используют композиции, состоящие из порошкообразного высокомолекулярного полимера и химического газообразователя. При необходимости вводят пластификаторы, антипирены, наполнители и другие модифицирующие добавки.

Процесс получения пенопластов двухстадийный прессовым способом состоит из следующих операций:



После *взвешивания* компоненты композиции поступают на *смешение*. *Смешение* – одна из определяющих стадий, влияющих на качество готового продукта. Отсутствие последующего перемешивания расплава вызывает необходимость тщательно распределить порофор по объему полимера, с одной стороны, а с другой – необходимость более тонкого измельчения компонентов. Поэтому до сих пор для смешения используют малопроизводительные шаровые мельницы, в которых смешение совмещается с измельчением. Полученная композиция идет на стадию прессования или предварительно таблетировается. *Таблетирование* значительно повышает производительность прессов за счет уменьшения объема пресс-формы. *Прессование* – основная стадия. Обычно используются прессы с нижним давлением и с большим расстоянием между подвижной и неподвижной плитами, что позволяет вести прессование нескольких заготовок (6 – 10). Во время прессования при повышенной температуре (120 – 180 °С) и давлении (10 – 20 МПа) происходит разложение газообразователя и растворение выделяющихся газов в полимере, который должен находиться в вязкотекучем состоянии. Затем полученные заготовки охлаждаются до температуры ниже температуры стеклования данного полимера и поступают в камеры *вспенивания* (паровые, жидкостные, электрические), где нагреваются до температуры стеклования полимера. Полимер находится в высокоэластичном состоянии и обладает вязкостью, достаточно низкой для образования газовых пузырьков, но в то же время не настолько, чтобы газ выходил из полимерной матрицы. Полученные плиты охлаждаются и поступают на *механическую обработку* (обрезку кромок), *контроль и упаковку*.

Двухстадийный прессовый способ считается устаревшим. Он требует применения громоздкого энергоемкого оборудования, малопроизводителен. Но выделение процесса вспенивания в отдельную стадию и мягкие условия вспенивания позволяют получить практически бездефектную, равномерную мелкоячеистую закрытопористую структуру. В результате пенопласты обладают очень высокими физико-механическими свойствами, что невозможно с помощью других способов. Прессовым методом выпускают 10 – 14 % общего количества пенополистирола и примерно столько же пенополивинилхлорида.

Беспрессовый метод получения термопластов. Метод основан на получении пенопласта из гранул полимера, содержащего физический вспенивающий агент. Классический пример – получение пеноизделий из гранул полистирола ПСВ (полистирол вспенивающийся), гранулы которого насыщены изопентановой фракцией ($T_{кип}$ 30 – 45 °С).

Изопентановую фракцию вводят непосредственно в процессе суспензионной полимеризации, для чего полимеризацию проводят под давлением (0,35 МПа). Процесс получения пенопласта из таких гранул обычно состоит из стадий предварительного вспенивания, выдержки на воздухе и окончательного вспенивания. Хотя предварительное вспенивание – необязательная стадия.

Предварительное вспенивание гранул полимера проводят с помощью тепловой обработки: при нагревании до температуры, превышающей температуру стеклования, полимер переходит в эластичное состояние, а вспенивающий агент испаряется, что приводит к расширению гранул. Степень расширения гранул зависит от гранулометрического состава полистирола, содержания вспенивающего агента, вида и температуры теплоносителя и продолжительности его воздействия. Обработку гранул водой, паром или горячим воздухом проводят при температуре на 5 – 10 °С выше температуры стеклования в аппаратах периодического (вертикальные резервуары с мешалкой, автоклавы, ванны) и непрерывного действия (шнековые, барабанные). Объем гранул увеличивается в 8 – 30 раз (в зависимости от количества газообразователя, температуры и продолжительности вспенивания). Гранулы не должны слипаться.

При охлаждении вспененных гранул газообразный вспенивающий агент конденсируется и внутри ячеек образуется вакуум. Физический газообразователь не должен смачивать полимер. В процессе выдержки предварительно высушенных гранул на воздухе происходит диффузия воздуха внутрь гранул. Время выдержки колеблется от 5 до 24 ч и зависит от продолжительности предварительного вспенивания и степени разрежения внутри ячеек.

Окончательное вспенивание заключается в тепловой обработке предварительно вспененных гранул, помещенных в пресс-форму, в результате которой они расширяются и сплавляются между собой. Температура обычно на 5 – 15 °С выше, чем при предварительном вспенивании, так как кроме вспенивания гранул необходимо их соединение.

Для получения изделий требуемой плотности пресс-форма должна быть заполнена определенным количеством предварительно вспененных гранул. Необходимое количество пенополистирола в килограммах рассчитывается по формуле

$$M = K\rho V,$$

где M – количество полистирола, кг; ρ – заданная кажущаяся плотность, кг/м³; V – объем изделия, м³; K – коэффициент, учитывающий потери полимера, обычно берут равным 1,02 – 1,04.

Используют переносные, стационарные перфорированные формы или установки непрерывного действия (конвейерные линии; карусельные машины).

Метод высокопроизводителен и прост в аппаратурном оформлении.

Пенопласт получается недостаточно прочным по двум причинам:

- а) использование низкомолекулярного полимера (в процессе синтеза не удается предотвратить обрыв цепи на газообразователь);
- б) наличие слабых мест (соединение гранул друг с другом).

Получение пенотермопластов методами экструзии и литья под давлением. Наиболее современные высокопроизводительные методы начали развиваться в конце 60-х – начале 70-х гг. XX в. Можно получать изделия практически из любого термопласта, используя как

химические, так и физические газообразователи, газ (азот, воздух, водород и т.д.), который вводят в материальный цилиндр экструдера и, реже, литевой машины. Применяют как стандартное экструзионное или литевое, так и специально разработанное оборудование. Значительную роль в развитии этих методов сыграли работы профессора Ю.Т. Панова.

Композицию с химическим газообразователем приготавливают или опудриванием гранул полимера порошкообразным порофором, или применяют гранулы концентрата порообразователя, содержащие повышенное (10 – 15 %) количество газообразователя.

Физический газообразователь и собственно газы вводят в материальный цилиндр в том месте, где у червяка находится зона дегазации.

Процесс смешения композиции здесь – менее ответственная операция, чем при прессовании, так как в материальном цилиндре экструдера или литевой машины происходят дополнительная гомогенизация расплава полимера и распределение газа по объему расплава.

Полимер может вспениться непосредственно после выхода из экструдера или литевой машины или вне их. Во втором случае получают заготовки, которые вспенивают путем вторичного нагрева.

Существует несколько способов прямой экструзии – одноэкструзионный и двухэкструзионный (тандем). Два экструдера, соединенных последовательно, обеспечивают расплавление полимера, разложение газообразователя и растворение газа в расплаве полимера (первый экструдер), выравнивание температуры по сечению (второй экструдер). В настоящее время существуют десятки патентов на способы экструзии, отличающиеся конструкцией головки и приемного устройства. Методом экструзии получают пеноизделия плотностью 60 – 90 % от монолитного.

Литье под давлением условно делят на три группы по давлению, развиваемому в форме: низкого, среднего и высокого давления. 90 % всех пенопластов выпускают методами литья при низком давлении на стандартном литевом оборудовании. Форма заполняется в момент впрыска на 50 – 90 %, а затем при вспенивании она заполняется окончательно. Давление в форме создается за счет газа, находящегося в

расплаве, и составляет обычно 0,5 – 5,0 МПа. Недостаток этого метода – шероховатость поверхности и видимые следы сварки потока, что может частично быть устранено использованием машин с поршневым аккумулятором, обеспечивающим более высокую скорость впрыска.

Литье при высоком давлении (35 – 150 МПа) позволяет получать изделия с очень гладкой поверхностью и характеризуется следующими особенностями: быстрое и полное заполнение формы расплавом; разделение во времени процессов образования поверхностной корки и вспенивания сердцевины; вспенивание за счет увеличения объема материала в форме. Этим методом не удастся изготовить изделия сложной формы, что ограничивает его распространение.

Наиболее перспективным считается метод литья при среднем давлении. Этот метод лишен недостатков методов литья при низком давлении (шероховатость поверхности) и высоком давлении (невозможность изготовления изделий сложной формы). Это достигается тем, что герметическая форма перед впрыском заполняется газом (обычно азотом) под давлением 7 – 8 МПа. Величину этого давления определяют исходя из величины давления вспенивающегося газа при температуре расплава данного полимера. В результате сразу же после впрыска расплава в форму образуется поверхностная корка изделия, так как давление газа предотвращает вспенивание композиции. Таким образом, процессы образования корки и вспененной сердцевины разделены во времени, как и при литье при высоком давлении. После того как корка образовалась, давление газа в форме уменьшают и сердцевина изделия вспенивается. Методами литья под давлением и экструзией получают интегральные пенопласты, обладающие уникальными физико-механическими свойствами, благодаря своей сферической структуре: плотной корке и вспененной сердцевине.

Метод механического вспенивания. Методы получения пенопластов путем механического диспергирования газа в растворы полимеров высокопроизводительны и экономичны, так как не требуются дорогостоящие газообразователи и оборудование. Пенопласты имеют в основном открытую структуру. Качество пенопласта, его плотность определяются вязкостью композиции и эффективностью

поверхностно-активных веществ. Стабилизация пены достигается значительным увеличением вязкости композиции. При использовании термопластов увеличение вязкости достигается коагуляцией полимерных частиц, т.е. заменой растворителя на нерастворитель; вымораживанием, т.е. быстрым снижением температуры. Вспенивание осуществляется или путем вбивания газа (обычно воздуха) в жидкую композицию с помощью мешалки, или путем пропускания через жидкость сжатого воздуха.

Получение пенопласта автоклавным методом. В термопластах расплавы полимеров насыщаются газом под давлением. В качестве основного оборудования используют автоклав, куда помещают полимер (обычно полиэтилен или пропилен) и физический газообразователь или газ (азот, аммиак). Композицию нагревают до плавления полимера, газ или пары газообразователя растворяются в расплаве полимера под давлением 1,0 – 3,0 МПа. Затем открывается отверстие, через которое вытекает расплав. За счет почти мгновенного снижения давления происходит быстрое вспенивание выходящего жгута, что сопровождается резким снижением температуры и соответственно значительным нарастанием вязкости. Это стабилизирует образовавшуюся пену.

Получение пеноизделий с использованием полимермономерных паст. Данный метод позволяет получать пеноизделия сложной формы. Процесс получения пеноизделия заключается в следующем: композицию, содержащую полимермономерную пасту (50 – 60 % полимера), химический газообразователь и инициатор полимеризации, помещают в форму и отформовывают при низком давлении и температуре заготовку, геометрически подобную заданному изделию. Коэффициент уменьшения линейных размеров n определяют из соотношения

$$n = \sqrt[3]{\frac{\rho_0}{\rho_1}} = \sqrt[3]{\frac{V_1}{V_0}},$$

где ρ_0 и V_0 – кажущаяся плотность и объем заготовки; ρ_1 и V_1 – кажущаяся плотность и объем готового изделия.

При последующей тепловой обработке формы с изделием происходит полимеризация мономера с одновременным разложением газообразователя. Полученную заготовку затем вспенивают и полируют в ограничительной форме.

Получение пеноизделий из мономеров. Метод основан на совмещении стадии полимеризации мономеров и их вспенивании. Подбором вида компонентов и их соотношением (мономер, вспенивающий агент, поверхностно-активные вещества, инициаторы полимеризации), а также условий полимеризации (в основном температуры) добиваются заданной скорости полимеризации (нарастания вязкости) и скорости разложения газообразователя. Температуру в процессе полимеризации обычно повышают или только за счет тепла, выделяемого при реакции, или дополнительным подогревом. Композиция вспенивается в закрывающейся форме. Разработаны также непрерывные методы получения пеноизделий из мономеров.

Получение пеноизделий методом спекания. При получении пеноизделий этим методом используют растворимые наполнители, например хлористый натрий, сахар, крахмал и т.п. Процесс получения состоит в следующем. Измельченные и просеянные порошки полимера и наполнителя смешивают и прессуют. В процессе прессования полимер переходит в вязкотекучее состояние и частицы полимера спекаются. Количество наполнителя в композиции 2 – 30 % и более, размеры частиц 50 – 300 мкм. Для вымывания наполнителя заготовки помещают в горячую воду. При толщине заготовки более 10 мм вымывание происходит очень медленно.

Ротационное формование пенотермопластов. Принцип получения пенопластов этим методом заключается в непродолжительном вращении формы вокруг одной или двух взаимно перпендикулярных осей сразу же после заливки композиции. Метод особенно удобен для изготовления крупных (до 50 кг) деталей, которые не могут быть получены методом литья под давлением. Ротационное формование позволяет изготавливать изделие с равномерной по толщине и плотности полимерной коркой и многокомпонентные изделия. Например, разработан цикл получения изделий, сердцевина которых выполнена из

полистирола, а корка – из поливинилхлорида. При вращении формы расплав поливинилхлорида отжимается к стенкам формы и сплавляется, а гранулированный полистирол вспенивается. Варьируя температуру и степень заполнения формы, можно изготавливать очень легкие пенопласты – с кажущейся плотностью до 80 кг/м^3 .

3.4. Пенополиолефины

Промышленное производство пенополиолефинов начато позднее, чем ПВХ-пенопластов или пенополистирола, но низкая стоимость и высокие физико-механические показатели пенопластов определили высокие темпы роста их производства.

В России налажен промышленный выпуск пенопластов на основе полиэтилена, проходят промышленные испытания процессы получения пенополиэтилена, высокая термостойкость и устойчивость к испарению и перегибу которого обуславливают одно из основных его назначений – электроизоляцию. За рубежом освоено также производство пенопластов на основе полиизобутилена, полибутена-1, поли-4-метилпентана-1 и их различных сополимеров и смесей.

Для отечественных марок пенополипропилена основой служит полиэтилен высокого давления. Применяют также сополимеры этилена с винилацетатом, ненасыщенными карбоновыми кислотами и с пропиленом. Стереорегулярный полипропилен, применяемый для изготовления пенопластов, имеет молекулярную массу 30000 – 120000, температуру плавления $160 - 170 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для вспенивания широко используют газы (азот, углекислый газ, аммиак, аргон, воздух и т.п.), фреоны, другие физические вспенивающие агенты и химические газообразователи, обычно азодикарбонамид. При использовании обычных методов получения пенопластов удается получить качественные пеноизделия плотностью не ниже 360 кг/м^3 . Дело в том, что кристаллическая структура полиолефинов обуславливает их высокую вязкость ниже температуры плавления T_n и, наоборот, очень низкую вязкость при температуре выше T_n .

Низкая вязкость расплава является причиной недостаточной прочности стенок газовых пузырьков. Кроме того, скорость возрастания вязкости при приближении к T_n значительно замедляется, так как начинает выделяться теплота кристаллизации, что препятствует нарастанию вязкости системы.

Для изготовления легких пенополиолефинов используют два приема: введение в композицию низкокипящих жидкостей (например фреонов), которые, испаряясь, отнимают большое количество тепла и тем самым дополнительно охлаждают полимерную фазу; сшивание полиолефинов химическими или физическими способами.

В последнем случае используют перекиси с температурами разложения 170 – 210 °С для сшивания полиэтилена и для полипропилена, ди- три- и тетразиды алкил- и арилсульфоокислоты с общей формулой $R(SO_2H_3)_n$, где R – остаток углеводорода, содержащий до 200 атомов углерода; $n = 2 - 4$. Температура их разложения от 160 до 270 °С (химическое сшивание).

Для радиационного сшивания используют радиоактивные изотопы (например ^{60}Co), β - и γ -излучения ускорителей, электронные ручки и рентгеновские аппараты. Одно из главных достоинств физического сшивания – разделение процессов вспенивания и сшивки, так как эффективность сшивки не зависит от температуры композиции и процесс сшивки может быть осуществлен даже при отрицательных температурах. Водород, выделяющийся при действии ионизирующего излучения, способствует равномерности микроструктуры, действуя как нуклеазит, или выполняет роль вспенивающего агента.

Полиолефины получают методами экструзии и прессования. Для изготовления поропластов используют методы спекания и вымывания.

Методом прямой экструзии с применением ХГО изготавливают пенополиолефины с качественной закрытоячеистой структурой в основном в виде тяжелых материалов (плотностью 300 – 600 кг/м³). Методом двухстадийной экструзии изготавливают пенополиолефины плотностью менее 100 кг/м³. На первой стадии экструдировать без вспенивания, а затем проводят сшивку и вспенивание в нагревательных формах (в токе CO₂) или в специальных ваннах с жидким теплоноси-

телем. Температурный режим следующий: цилиндра 100 – 120, головки цилиндра 100 – 105; ванны вспенивания 200 – 210 °С. В России разработана технология получения пенополиэтилена марки ПЭП-1 методом экструзии с последующим вспениванием. Получается материал кажущейся плотностью 55 – 70 кг/м³. Метод вспенивания полипропилена аналогичен.

Методом экструзии в присутствии ХГО получают кабельную изоляцию, листы (плотностью 400 – 600 или 10 – 60 кг/м³), пленки, нити, волокна.

При использовании фреонов получают экструзией легкие пенопласты на основе несшитых полиолефинов (плотностью до 10 кг/м³). Фреоны и другие вспенивающие агенты подаются непосредственно в цилиндр экструдера.

Прессовым методом в Российской Федерации изготавливают химически сшитый пенополиэтилен марки ППЭ-8. Гранулы полиэтилена, содержащие азодикарбонамид и сшивающий агент, насыпают ровным слоем в пресс-форму и выдерживают в ней 8 – 10 мин при температуре 155 – 170 °С и давлении 7 – 8 МПа. Затем давление резко сбрасывают до атмосферного и быстро размыкают плиты пресса, в результате чего заготовка в течение 1 – 2 с свободно и равномерно вспенивается, увеличивая свои размеры в 2 – 2,2 раза.

Для получения легких полиолефинов успешно применяется автоклав-метод с использованием 30 – 40 % фреонов, выполняющих роль вспенивающего и охлаждающего агента.

В последние годы для изготовления открытопористых фильтрующих материалов широко применяют полиэтиленовые фильтры, которые могут быть использованы при температурах до 100 °С и в более агрессивных средах чем, например, фильтры на основе ПВХ.

Фильтры на основе полиэтилена изготавливают двумя методами: спекания и вымывания. Спекание чистого крупнодисперсного или мелкодисперсного порошка производится при 130 – 170 °С при атмосферном или повышенном давлении. Температура, давление и длительность нагрева зависят от марки полиэтилена и требуемых свойств продукта. Этот метод позволяет получить фильтры плотностью до 270 кг/м³ и пористостью 75 %.

Недостатки метода: ограниченная толщина изделий (не более 10 мм); невозможность получения анизотропной макропористой структуры; невозможность получения фильтров с наперед заданными размерами пор.

При использовании метода вымывания количество вводимого растворимого наполнителя (хлористый натрий и др.) зависит от размера частиц и составляет от 0,5 до 400 %. После тщательного перемешивания смесь засыпают в форму, прессуют и помещают в термокамеру при 140 – 150 °С на 1 – 2 ч в зависимости от толщины изделия. Для вымывания наполнителя запрессованные заготовки помещают в зависимости от наполнителя в горячую воду или теплую неконцентрированную кислоту.

Отечественная промышленность выпускает пенополиэтиленовые фильтры марки ФЭП-1 со следующими характеристиками:

размер пор, мкм	30 – 40
кажущаяся плотность, кг/м ³	240 – 320
пористость, %	не менее 65
газопроницаемость, 10 ⁻² кг/м·ч·мм вод. ст.	50 – 60

Основным потребителем пенополиолефинов остается электротехническая промышленность. Высокие амортизационные свойства, легкость, устойчивость к ударным нагрузкам обуславливают применение пенополиэтилена в качестве упаковочного материала, легких демпфирующих материалов и прокладок в автомобилестроении и авиации. Пенополиолефины начинают использовать в медицине (заменитель гипса в ортопедии), светотехнике и ядерной физике.

3.5. Пенополистирол

Подавляющее количество пенополистирола производится беспрессовым методом путем вспенивания парами легкокипящей жидкости (обычно изопентаном). Это пенопласты марок ПСВ и ПСВ-С. Сырьем для их получения служат гранулы вспенивающегося полистирола, получаемые путем суспензионной полимеризации стирола в присутствии изопентана под давлением 0,35 МПа. Для получения самозатухающего пенополистирола (ПСВ-С) в реакционную смесь в ав-

токлав вводят 3 – 5 % антипирена – различных бром- и хлорсодержащих органических соединений. Пенополистирол марок ПСВ и ПСВ-С получают обычно на месте потребления в виде изделий заданной формы (см. п. 3.3). Этим методом получают закрытоячеистый пенопласт плотностью 20 – 80 кг/м³ (обычно 30 – 60 кг/м³), для получения сверхлегкого (плотностью 6 кг/м³) пенополистирола гранулы после предварительного вспенивания оставляют для дозревания при повышенном давлении (0,2 – 0,6 МПа).

Вспениванием композиций с химическими газообразователями изготавливают пенополистирол марок ПС-1, ПС-2, ПС-4 и некоторые другие двухстадийным прессовым методом.

Для композиций используют порошок эмульсионного полистирола.

Состав композиции (мас.ч.)

Марка	ПС-1	ПС-2	ПС-4
Полистирол	100	100	100
Порофор ЧХЗ-57	2 – 5	-	0,75 – 1
Диазоаминобензол	-	5 – 7	-
Карбонат аммония	-	-	3 – 4
Этиловый спирт	-	-	2 – 3

Молекулярная масса полистирола 600 тыс. Заготовки прессуют при 140 – 170 °С и давлении 15 – 20 МПа и вспенивают в паровых камерах при 105 – 115°С. Обычно изготавливают плиты, но если необходимо более сложное изделие, то используют метод полимеромономерных паст. Плотность получаемого пенопласта регулируется использованием ограничительных форм.

Сравнение прочностных свойств пенопластов марок ПСВ и ПС-4 (табл. 3) показывает, что прочность беспрессовых марок значительно ниже. Это связано, во-первых, с применением низкомолекулярного полистирола (мол. масса 100 тыс.), и, во-вторых, беспрессовый пенополистирол, полученный спеканием отдельных гранул между собой, обычно разрушается по межгранульным поверхностям.

До настоящего времени нет полноценной замены прессовым пенопластам. Для повышения производительности прессовый метод модернизируют. Разработана, например, камера непрерывного вспенивания, представляющая собой туннель, по которому движутся тележки, где уложены заготовки. Для повышения равномерности распределения газа по объему заготовок путем увеличения текучести композиции применяют 0,5 – 1,5%-ный изопропиловый или изоамиловый спирт. Прессовый пенопласт имеет 80 – 90 % закрытых пор. Пенопласт ПС-1 выпускается плотностью 100, 150, 250, 350 и 600, а пенопласт ПС-4 – плотностью 40, 60, 80 кг/м³. Пенополистиролы всех марок обладают высокой стойкостью к действию влаги. Показатели водопоглощения и водостойкости приведены в табл. 3.

Таблица 3

Свойства различных марок пенопластов

Показатель	ПС-1	ПС-4	ПСВ	ПСВ-С
Кажущаяся плотность, кг/м ³	100 - 600	40 - 80	12 - 40	25 - 40
Количество закрытых ячеек, %	88 - 92	80 - 86	96	23 - 95
Прочность при 10%-ном сжатии, МПа	0,8 - 5	0,3 - 0,4	0,06 - 0,15	0,07 - 0,15
Ударная вязкость, кДж/м ²	1,1 - 4,2	0,9 - 0,98	0,03	-
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ²	-	-	2	4 - 2
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,2	0,03	-	0,04
Горючесть	Горит	Горит	Горит	Не поддерживает горение
Предельная температура применения, °С	60	60	60	60

Пенополистирол обладает высокой химической и биологической стойкостью, имеет довольно высокую стабильность прочностных и деформационных характеристик (до 60 °С), но и два крупных недостатка: малую термостабильность и повышенную горючесть. Рабочая температура ниже 70 °С, применение антипиренов малоэффективно, так как полимер не плавится.

Достоинства и недостатки пенополистирола определяют области его применения. Низкая кажущаяся плотность в сочетании с относительно высокими прочностными показателями, малая теплопроводность, относительно невысокая стоимость определили широкое применение пенополистирола в качестве теплоизоляционного и конструкционного материала. В строительстве из пенополистирола изготавливают плиты для теплоизоляции строительных конструкций и элементов зданий и сооружений. Он обладает всеми необходимыми свойствами, определяющими его применение в качестве изоляционного материала: высокое сопротивление диффузии водяных паров, отсутствие капиллярного поглощения воды. Эти же свойства позволяют использовать его в холодильной технике в виде плит, оболочек для труб, профилированных деталей и готовых изделий при строительстве холодильных помещений, витрин, морозильных установок, емкостей для глубокого холода, вагонов-холодильников. Пенополистирол марки ПС-1, не содержащий продуктов разложения неорганических газообразователей, радиопрозрачен в широком диапазоне радиоволн, что позволяет использовать его для защиты радиоизлучающих устройств и антенн. Все марки прессового пенополистирола успешно применяют для изготовления плавучих средств (плавательные буи, бакены), спасательного снаряжения, непотопляемых судов, катеров, понтонов.

Значительные количества беспрессового пенополистирола расходуются для упаковок, где учитываются его легкость и хорошие амортизационные свойства и низкая теплопроводность. Из пенополистирола изготавливают упаковку, соответствующую по форме изделию. Сверхлегкий и легкий пенополистирол используется для изготовления литьевых форм при литье по газофицируемым моделям. Основное преимущество – использование неразъемной формы, так как модель из пенополистирола не извлекается. Пенополистирол при контакте с жидким металлом полностью разлагается с выделением газообразных продуктов.

Пенополистирол благодаря своим высоким электроизоляционным свойствам нашел применение в приборостроении. О свойствах и применении пенополистирола, получаемого литьем под давлением и экструзией, см. п. 3.3.

3.6. Пенополивинилхлорид

Пенопласты на основе поливинилхлорида занимают по объему производства среди других пенопластов третье место в мире и в России, а по разнообразию способов получения, выпускаемых марок и областей применения, наверняка, опережают все остальные пенопласты. Широкое распространение этих материалов обусловлено их низкой стоимостью, хорошими физико-химическими характеристиками, прекрасной способностью к модификации различными полимерами и добавками.

В производстве пенопластов используют обычно эмульсионный поливинилхлорид с температурой стеклования 78 – 105 °С и степенью кристалличности 10 %.

Трудность получения пенопластов на основе ПВХ связана с низкой температурой термической деструкции ПВХ и недостаточно высокой текучестью полимера ниже этой температуры. Поэтому обязательным компонентом смеси являются пластификаторы и мономеры (временные пластификаторы). Соотношение пластификатора и мономера определяет степень жесткости пенополивинилхлорида.

ППВХ можно получать практически всеми известными способами переработки. Вспенивание газообразователями осуществляется при изготовлении жесткого и эластичного пенопласта преимущественно с закрытой структурой ячеек. Пенополивинилхлорид формуют прессованием или экструзией. Можно использовать также каландрование, литье под давлением и свободное вспенивание.

С помощью двухстадийного прессового метода изготавливают закрытоячеистые эластичные и жесткие ПВХ-пенопласты различной кажущейся плотности. В качестве полимерной основы эластичных (ПВХ-Э) и полужестких (ПВХ-Э-35 пенопластов с константой Фикентчера $K_{\phi} = 60 - 65$).

Состав композиции приведен в табл. 4. В процессе приготовления композицию выдерживают после смешения в течение 2 – 3 сут

при 25 – 30 °С. Заготовки прессуют при 160 – 170 °С и давлении 18 МПа. Вспенивание эластичной заготовки происходит в ванне с горячей водой (80 – 85 °С) в течение 60 – 120 мин. Полужесткий пенопласт вспенивают в воздушном термостате при 110 – 115 °С. Пенопласт ПВХ-Э выпускают в виде плит плотностью 160 – 270 кг/м³. Для снижения содержания традиционных пластификаторов, способных мигрировать из готовых пенопластов, предложен ряд композиций, содержащих бутадиен-нитрильные каучуки. Газообразователь и вулканизатор выбирают с таким расчетом, чтобы максимальная вулканизация достигалась после прекращения газовыделения. Основным недостатком эластичных прессовых пенопластов - низкая формостабильность.

Получение жестких пенопластов затруднено, с одной стороны, высокой вязкостью, а с другой - высокими внутренними напряжениями, приводящими к значительной усадке и даже коалесценции пены на этапе вспенивания заготовок. В России разработан принцип получения жестких пенопластов, основанный на применении полимерномерных или полимеролигомерных композиций и химических газообразователей.

Принцип метода состоит в следующем: ПВХ смешивают с порофором (минеральным или органическим), инициатором и жидким мономером (или реакционноспособным олигомером), способным пластифицировать полимер при повышенной температуре; инициатор обеспечивает образование привитого сополимера. Рецептуры композиций, применяющиеся отечественной промышленностью, приведены в табл. 4. Замена метилметакрилата на антраценовое масло, пластифицирующее ПВХ при 60 °С, возможна, если уменьшить его формоустойчивость и прочность. Порофор ЧХЗ-57 является инициатором полимеризации метилметакрилата и участвует в формировании пенопласта как газообразующий реагент. Заготовки прессуют на этажных прессах при 160 – 170 °С и давлении 15 – 18 МПа, свободное вспени-

вание заготовок в паровых камерах при 80 – 110 °С происходит в течение 60 – 120 мин. Пластифицирующее действие метилметакрилата заканчивается к концу стадии прессования. Пенопласты ПВХ-1 и ПХА выпускаются в виде плит плотностью 70 – 300 кг/м³.

Недостатки прессовых методов (громоздкость оборудования, трудоемкость), а также низкая формоустойчивость пенопластов предопределили развитие беспрессовых методов формования ПВХ-пенопластов.

Экструзионные методы широко применяются для получения жестких и, реже, эластичных ПВХ-пенопластов. Одностадийный метод (прямая экструзия) заключается во вспенивании композиции непосредственно по выходу из экструдера. Компоненты смешиваются обычно в двухстадийных смесителях, получают пенопласты на обычных экструдерах. При этом температурные режимы цилиндра тождественны режимам при получении невспененного ПВХ, а температура мундштука на 20 – 30 °С ниже. В качестве газообразователя обычно используется азодикарбонамид совместно с активатором разложения, который может выполнять дополнительно другие функции (стабилизатора ПВХ, модификатора и т.п.).

Двухстадийная экструзия заключается в экструзии ПВХ-композиций с последующим вспениванием полученного листа или профиля при повторном нагреве. Изготовленные таким образом эластичные и жесткие пенопласты имеют плотность 100 – 600 кг/м³. В обоих вариантах получают открытопористые пенопласты.

Для получения закрытоячеистого пенопласта предложен непрерывный метод получения эластичных пеноматериалов типа пеноэластика на основе пластифицированного ПВХ и бутадиен-нитрильных каучуков. Согласно этому методу экструдер используется только как средство непрерывной подачи вспениваемой композиции, состав которой приведен в табл. 4.

Таблица 4

Композиция для получения пенополивинилхлорида

Компонент	Содержание, мас. ч., при методе					
	прессовом			беспрессовом		
	ПВХ-Э и ПВХ-Э-35	ПВХ-1	ПХА	Пено- эласт	ПВ-1	Пенои- зовинил
ПВХ-смола	100	100	100	100	100	100
Порофор ЧХЗ-57	10-15	0,3-1,0	-	-	-	-
Дибутилфталат	25-30	-	-	-	-	-
Трикрезилфосфат	25-30	-	-	-	212-240	13
Метилметакрилат	-	25	-	-	-	-
Антраценовое масло	-	-	12	-	-	-
Карбонат аммония	-	10-16	10-16	-	8	-
Бикарбонат натрия	-	8	8	-	-	-
Диоктилфталат	-	-	-	50	-	-
Стеарат Са + Стеарат	-	-	-	5+5	-	-
Каучук (СКН-26)	-	-	-	70	-	-
Вулканизирующий агент	-	-	-	(Сера) 1,5	-	-
Окись цинка	-	-	-	1,5	-	-
Порофор ЧХЗ-21	-	-	-	5,0	-	-
Перхлорвинил	-	-	-	8,0	100	-
Диазоцианат	-	-	-	-	-	65
Малеиновый ангидрид	-	-	-	-	-	12

Разложение порофора, вулканизацию СКН, расширение и охлаждение вспененной массы проводят в специально сконструированной насадке, представляющей канал переменного сечения, расширяющийся в направлении движения пенопласта.

Для плавного движения композиции в канале головки необходимо на поверхность экструдера наносить смазку (силиконовые жидкости или глицерин). Гораздо эффективнее, однако, вводить смазку непосредственно в саму композицию. Обычно берут 5 – 7 мас. ч. несовместимого с ПВХ термопласта.

Смесь готовят в несколько стадий: на первой при 140 – 150 °С вводят в каучук термопластичные полимеры (ПВХ, полиэтилен), затем температуру снижают до 130 – 140 °С и вводят активаторы, уско-

рители вулканизации и наполнители и только при 120 °С вводят серу и порофор. Операцию проводят на вальцах или резиносмесителях. Пенопласт выпускают в виде плит или профильных изделий плотностью 70 – 300 кг/м³. Он по сравнению с пенопластом ПВХ-Э имеет более высокую прочность, формоустойчивость. Преимуществом также является возможность получения пенопласта любой степени жесткости при меньшей кажущейся плотности.

Беспрессовым способом с использованием химических газообразователей в России получают жесткий пенопласт ПВ-1. В основу этого способа положен тот же принцип "временного пластифицирования", что и для пенопласта ПВХ-1. Для повышения текучести вспениваемой композиции и достижения необходимых свойств получающегося газонаполненного материала в беспрессовые рецептуры включают значительные количества совместимых с ПВХ высоковязких растворов - паст некоторых сополимеров в метилметакрилате. Состав композиции приведен в табл. 4. Раствор перхлорвинила в метилметакрилате с добавкой инициатора ЧХЗ-57 совмещают со смесью ПВХ и углекислого аммония. После смешения на шприц-машине или вальцевания формовочную массу в виде ленты или листов режут на плиты, которые полимеризуют в среде глицерина при 42 – 45 °С в течение 20 – 24 ч. Далее заготовку помещают в ограничительную форму и выдерживают при 130 – 136 °С в течение 1,5 – 3 ч. Пенопласт ПВ-1 выпускают в виде плит плотностью 400 – 550 кг/м³.

Эластичные пенопласты, получаемые беспрессовым методом с использованием ХГО, не нашли широкого применения за исключением нанесения тонких (до 20 мм) пенообразующих слоев на обогреваемые металлические, стеклотканевые и другие поверхности. Для этого используют высокомолекулярные ПВХ-смолы, способные удерживать газ при температуре выше температуры гелеобразования. Вспенивание осуществляется за один цикл при 175 – 215 °С в течение 10 – 30 мин.

Беспрессовый метод получения эластичных и полужестких ПВХ-пенопластов марки "Винипор" основан на физической адсорбции индивидуальных газов (N₂, CO₂), смеси газов (N₃+CO₂) и фреонов с ПВХ-пастами с вязкостью 3500 МПа с последующим вспениванием десорбирующимся газом при снижении давления и нагреве композиции.

Жесткость конечного материала определяется соотношением ПВХ-пластификатора (обычно дибутилфталата) и мономера (метилметакрилата).

Приготовленная в смесителе паста подается в автоклав (в периодическом процессе) или в пленочный роторный абсорбер (в непрерывном процессе), где при 17 – 23 °С и давлении 2,0 – 2,5 МПа происходит насыщение пасты углекислым газом. Полученная паста разливается на ленту транспортера и прогревается при 160 – 170 °С в камере ТВЧ. Для снижения плотности вместо инертных газов используют фреон-142.

Эластичный винипор – открытопористый материал светлого цвета. Выпускается в виде блоков или изделий, представляющих собой тонкий слой пенопласта, нанесенный на различные подложки (линолеум, бумагу, ковры). Полужесткий винипор изготавливают заменой части пластификатора на полимеризующиеся олигоэфиракрилаты, например на триэтиленгликольдиметакрилат (ТГМ-3). Полимеризация ТГМ-3 происходит в процессе нагревания насыщенного пластизоля в поле ТВЧ.

Полужесткий винипор плотностью 80 – 180 кг/м³ и с содержанием до 93 % открытых ячеек выпускается в виде блоков. В жестком винипоре количество олигоэфиракрилата возрастает по сравнению с полужестким.

Для производства легких закрытоячеистых жестких ПВХ-пенопластов на основе физических вспенивающих агентов применяются экструзионные методы. В этом случае в зону декомпрессии цилиндра экструдера вводят легколетучие соединения, которые выполняют одновременно роль «временных пластификаторов», например ацетон.

Жесткий пенопласт марки пеноизовинил получают вспениванием под действием газов, выделяющихся при взаимодействии изоцианата с водой. Композиции (см. табл. 4) смешивают и прессуют при 180 – 200 °С. В процессе прессования происходит сополимеризация мономера и ангидрида, полученная заготовка подвспенивается в фор-

ме, а окончательно вспенивается в водяной бане при 90 °С. Трехмерная структура формируется в процессе окончательного вспенивания за счет протекания двух последовательных реакций: изоцианата с водой (образуются амин и CO₂) и ангидрида с амином (образуется амин и вода). Пеноизовинил обладает повышенной теплостойкостью и имеет плотность 50 – 70 кг/м³.

Весьма перспективен метод механического вспенивания. Основная сложность метода связана с подбором ПАВ, от которых главным образом зависит плотность пеноизделий.

Пенопласты на основе ПВХ обладают высокой химической стойкостью, более огнестойки, чем все другие пенотермопласты. Открытоячеистые пенопласты обладают исключительно высоким коэффициентом звукопоглощения на всех частотах. Закрытоячеистые пенопласты характеризуются низким водопоглощением и высокой водостойкостью. Свойства пенопластов на основе ПВХ приведены в табл. 5.

Жесткие ПВХ-пенопласты с замкнутыми ячейками применяют в строительстве, судостроении, для изготовления плавучих изделий; с открытыми ячейками – для глушения шумов.

Эластичный ПВХ-пенопласт применяют для изготовления амортизаторов, упругих, мягких и звукоизолирующих прокладок, плавучих средств, деталей мебели, подошв для обуви, подкладок под ковры, линолеума и т.д. Изготавливают экструзией вспененную изоляцию в токопроводящих жилах.

Рулонный пенополивинилхлорид типа искусственной кожи используется для пошива одежды, обтяжки мебели, обивки сидений.

Сшитые пенопласты широко применяют в качестве вибродемпфирующих и теплоизоляционных материалов.

Большинство пенотермопластов имеют рабочую температуру менее 100 °С и не относятся к тепло- и термостойким. Однако имеется ряд пенопластов, получаемых из термопластов, с рабочей температурой выше 200 °С, которые можно отнести к тепло- и термостойким: это пенополиакрилонитрилы, пенополиамиды, пенопласты на основе

ароматических полиамидов, пенополибензимидазолы. Характерная особенность термостойких термопластов – наличие в их цепи протяженных фрагментов полисопряжения. Для таких систем характерны сравнительно низкие значения внутренней энергии (т.е. повышенная прочность связей), сильное межмолекулярное взаимодействие.

Таблица 5

Свойства ПВХ-пенопластов

Показатель	ПВХ-Э	ПВХ-1	Пеноэ-ласт	ПВ-1	Винипор		Пенои-зовинил
					эла-стич-ный марки Д	полу-жест-кий	
Кажущаяся плот-ность, кг/м ³	100	100	100	100	100	120	60
Вид ячеистой структуры	Закры-тая	Закры-тая	Закры-тая	Закры-тая	От-крытая	-	Закры-тая
Предел прочности, МПа: при сжатии при растяжении	- -	0,4 – 0,7 2	- 0,5	0,45 -	- 0,05	0,15 -	0,7 -
Относительное уд-линение при рас-тяжении, %	80	-	150	-	50	100	-
Температурные пределы приме-нения, °С	-10 – +60	-60 – +60	-20 – +60	-60 – +70	-10 – +70	-10 – +70	До +80
Водопоглощение за 24 ч, кг/м ²	0,05	0,25	0,09	0,30	-	-	0,10
Горючесть	Не поддерживают горение						

Получение пенопластов на основе таких полимеров сильно затруднено, так как у них высокая температура перехода в вязкотекучее состояние или вязкотекучее состояние вообще отсутствует.

Лабораторная работа 4

ПЕНОТЕРМОПЛАСТЫ, ПОЛУЧАЕМЫЕ С ПОМОЩЬЮ НИЗКОКИПЯЩИХ ЖИДКОСТЕЙ

Цель работы: на примере пенополистирола освоить способ вспенивания термопласта низкокипящей жидкостью и определить влияние природы низкокипящей жидкости и режимов вспенивания на структуру пенопласта, его механические, акустические и теплофизические характеристики.

Объекты

Полистирол самовспенивающийся, содержащий изопентан (марка ПСВ или смесь изопентана с тетрабром-п-ксилолом (марка ПСВ-С), ОСТ 605-202—93).

Оборудование: вакуум-сушильный шкаф на 120 °С; термошкаф на 150 °С; технические и аналитические весы; фарфоровые выпаривательные чашки вместимостью 50 мл; сита; мерный цилиндр на 100 мл; перфорированная форма из алюминия размерами 100×100×70 мм; штангенциркуль; микроскоп типа МБС-2 или МБ-9; ленточная пила.

Задание 1

Определить содержание низкокипящей жидкости в гранулах полистирола

В фарфоровой чашке взвесить около 4 г гранул с точностью до 0,001 г. Поместить чашку с гранулами в вакуум-сушильный шкаф, нагреть до 120±2 °С и выдержать при этой температуре и остаточном давлении 500 мм рт. ст. в течение 1 ч. Чашку с гранулами извлечь из шкафа, охладить в эксикаторе и взвесить. Повторять всю операцию до получения постоянной массы пенопласта в чашке. Рассчитать содержание низкокипящей жидкости по формуле

$$G_{\text{ж}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1},$$

где $G_{\text{ж}}$ – количество низкокипящей жидкости; m_1 – масса исходных гранул; m_2 – масса высушенных гранул.

Параллельно провести не менее трех опытов. Рассчитать среднеарифметическое значение количества низкокипящей жидкости.

Задание 2

Получить пенополистирол различной кажущейся плотности вспениванием гранул, содержащих низкокипящую жидкость

1. Провести предварительное вспенивание гранул. Изменяя продолжительность вспенивания, получить гранулы с различной насыпной плотностью. Для этого насыпать в сито 100 г гранул полистирола марки ПСВ или ПСВ-С, погрузить его в кипящую воду и, непрерывно встряхивая, выдержать в течение 2 мин. Затем сито с гранулами извлечь из воды и гранулы высыпать на лист фильтровальной бумаги (партия 1).

Повторить описанную операцию еще 3 раза, увеличивая продолжительность выдержки соответственно до 3, 4, 5 мин (партии 2 – 4).

Каждую партию гранул сушить в течение суток при комнатной температуре в сухом помещении.

2. Определить насыпную плотность вспененных гранул. Из каждой партии гранул взять навеску около 4 г (с точностью до 0,01 г), высыпать ее в мерный цилиндр на 100 мл и замерить объем, занимаемый гранулами. Насыпную плотность рассчитать по формуле

$$\rho_{\text{н}} = \frac{m_{\text{г}}}{V_{\text{г}}},$$

где $m_{\text{г}}$ – масса гранул; $V_{\text{г}}$ – объем, занимаемый гранулами.

3. Получить плиты. Заключительное вспенивание проводить в перфорированных формах размерами 100×100×70 мм, изготовленных в виде запирающихся коробок из алюминия или нержавеющей стали.

Каждую партию гранул (1 – 4) засыпать в формы до верхнего уровня. Формы закрыть и поместить на 25 мин в термошкаф при температуре 120±2 °С. Формы вынуть из шкафа и охладить на воздухе до комнатной температуры, после чего плиты извлечь из формы. Получить не менее трех плит из каждой партии.

4. Определить кажущуюся плотность. Измерить размеры плит штангенциркулем с точностью до 0,2 мм не менее чем в трех местах, используя в дальнейших расчетах среднеарифметическое значение.

Взвесить плиты на весах с точностью до 0,01 г и рассчитать их кажущуюся плотность $\rho_{\text{к}}$ по формуле

$$\rho_k = \frac{m_{\text{п}}}{V_{\text{п}}},$$

где $m_{\text{п}}$ – масса плиты; $V_{\text{п}}$ – объем плиты.

Задание 3

Изучить структуру пенополистирола различной кажущейся плотности

1. Определить размер ячеек пенополистирола и степень их однородности. Из середины плит лезвием безопасной бритвы срезать тонкий слой каждого пенопласта и определить размер ячеек и степень их однородности.

Для этого образец поместить на предметный столик микроскопа (например МБС-2 или МБ-9), выбрав объектив с семи-, восьмикратным увеличением и окуляр с увеличением в 10 – 12 раз. В окуляр вставить стеклышко с сеткой, цена деления которой известна. Выбрать участок образца и подсчитать число ячеек на площади S , см². Дважды переместить образец и повторить замер.

Поперечный диаметр d_i ячеек рассчитать по формуле

$$d_i = 2 \sqrt{\frac{S}{\pi n} \left(1 - \frac{\rho_k}{\rho_{\text{п}}} \right)},$$

где n – число ячеек на площади S ; ρ_k – кажущаяся плотность пенопласта; $\rho_{\text{п}}$ – плотность полимера (см. приложение).

Средний диаметр $d_{\text{ср}}$ ячеек рассчитать по формуле

$$d_{\text{ср}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=n'} d_i}{n'},$$

где n' – число замеров.

Степень однородности ячеистой структуры пенопласта рассчитать по формуле

$$v_d = \frac{\Delta d}{d_{\text{ср}}} 100,$$

где v_d – критерий однородности; $\Delta d = d_i - d_{\text{ср}}$; d_i – диаметр ячейки в i -м месте блока.

2. Определить объемное содержание ячеек и пор в пенополистироле.

Полученные данные свести в нижеследующую таблицу.

Марка пенополистирола	Продолжительность предварительного вспенивания	Плотность пенополистирола		Характеристика структуры пенополистирола				
		ρ_n	ρ_k	d_{cp}	V_d	V_y	V_{II}	V_y/V_{II}

Построить графики зависимости насыпной плотности гранул ρ_n , кажущейся плотности пенополистирола ПСВ и ПСВ-С (ρ_k) и характеристики его структуры от продолжительности вспенивания. Проанализировать полученные зависимости.

Контрольные вопросы

1. Какие физические вспенивающие агенты используют для получения пенопластов? Какими параметрами они характеризуются?
2. Какие требования предъявляют к физическим газообразователям?
3. Если не использовать предварительное вспенивание и выдержку гранул на воздухе, пенопласт получится более «тяжелым» или более «легким»? Почему?
4. У каких пенопластов, полученных по прессовой или беспрессовой технологиям, механические свойства лучше и почему?
5. Перечислите основные области применения пенопласта марки ПСВ.

Глава 4

ПЕНОПЛАСТЫ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСПОСОБНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Пенопласты на основе реакционноспособных олигомеров выгодно отличаются от пенотермопластов повышенными эксплуатационными характеристиками и устойчивостью к воздействию неблагоприятных факторов. Это обусловлено сшитой структурой этих материалов. В главе рассматриваются вопросы получения и использования газонаполненных материалов такого типа

4.1. Особенности пенообразования в пеноматериалах на основе реакционноспособных олигомеров

Процесс пенообразования при использовании реакционноспособных олигомеров можно разбить на три стадии: нуклеация, рост пены и стабилизация пены.

Процесс образования пузырьков в полимерном растворе газ-жидкость представлен в виде схемы на рис. 10.

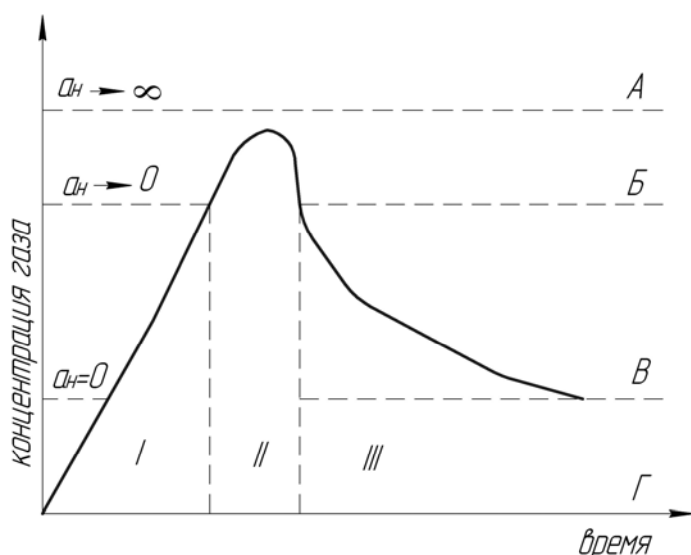


Рис. 10. Изменение концентрации газа при образовании и росте ячеек в полимерной фазе: А — критическое предельное пересыщение; Б — быстрое самозарождение пузырьков; В — рост ячеек за счет диффузии; Г — насыщение; a_n — скорость нуклеирования

В интервале времени, соответствующем зоне I, концентрация газа в растворе превышает равновесную концентрацию насыщения,

раствор становится пересыщенным и достигает такой концентрации, при которой начинается самозарождение пузырьков с одновременным быстрым образованием пены.

Самопроизвольное зарождение пузырьков (зона II) продолжается до тех пор, пока концентрация газа находится в указанном интервале (см. рис. 9). Затем она уменьшается за счет образования новых пузырьков и диффузии газа в ранее образовавшиеся пузырьки (зона III).

Начиная с этого момента, пузырьки могут увеличиваться в размерах только тремя способами: вследствие диффузии газа из малых пузырьков в большие; слипания пузырьков или экзотермического расширения газа в пузырьках. Скорости этих процессов зависят от множества переменных величин, наиболее важные из которых температура и вязкость полимерной матрицы.

Интервал времени зоны I – приблизительное время, которое часто называется временем старта, или началом пенообразования, и может составлять от 0,01 до 30 с в зависимости от композиции. До настоящего времени продолжительность зоны II еще точно не установлена, и можно предположить, что она не превышает времени между первым появлением пузырьков и тем, которое требуется для достижения максимального подъема пены. Следовательно, этот этап по времени должен быть меньше 20 – 120 с для многих систем, в которых газ выделяется непрерывно во время образования пены. Если пересыщение раствора газом достигается мгновенно (например при быстром понижении высокого давления до атмосферного), это время может быть значительно короче. Интервал зоны III определяется приблизительно по тому моменту, когда закончен подъем пены. Необходимым условием при получении пенопластов на основе РСО является установление необходимого баланса между скоростями отверждения и газовыделения.

4.2. Способы получения пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров

Заливка. При формовании пенопластов на основе реакционноспособных олигомеров заливкой на месте применения композицию загружают прямо в полость изделия, где и происходят вспенивание и отверждение.

Формы для заливки обычно делают из гладкой или оцинкованной стали, алюминия, армированных пластиков или дерева. Основным фактором при выборе материала для изготовления формы является адгезия пены к поверхности формы. Для увеличения адгезии поверхности форм обрабатывают растворителем или подвергают грунтованию.

При использовании многоразовых форм для уменьшения адгезии (т.е. для лучшего извлечения изделий из формы) используют смазки (например "Циатим", силиконовую жидкость и т.д.).

Напыление. Нанесение вспениваемой массы методом напыления позволяет получать изделия в виде тонких слоев. Напыление является эффективным методом нанесения пены на вертикальные и горизонтальные поверхности. Его можно применять для заполнения замкнутых и открытых форм. Этот способ особенно эффективен при использовании больших форм сложной конфигурации.

Обычно распыление проводится с помощью дозирующих установок. Большинство установок состоит из питаемых воздухом поршневых насосов двойного действия. Композиция напыляется с помощью распылительного пистолета внутреннего или внешнего смешения. В пистолете внешнего смешения под давлением воздуха компоненты выталкиваются, после чего происходят смешение и распыление компонентов на поверхность, на которую наносят пену. В пистолетах внутреннего смешения два потока композиции перемешиваются, проходя через внутренний лабиринт, под высоким давлением. Распыление происходит за счет снижения давления при выходе из распылительного сопла.

Системы для напыления должны иметь высокую реакционную способность, поэтому очень важную роль играет качественный и количественный состав каталитических смесей. Для этой цели используют высокоактивные катализаторы. Низкая концентрация катализатора приводит к стеканию пены с вертикальных поверхностей или к оседанию, высокая концентрация – к получению «тяжелых» пен.

Давление распыления оказывает влияние на структуру и свойства пены. При очень высоком давлении в структуре образуются многочисленные раковины, которые снижают механические свойства изделия.

Методы получения пенопластов путем механического диспергирования газа высокопроизводительны и экономически выгодны, так как не требуется дорогостоящих газообразователей и оборудования. Пенопласты, полученные таким способом, имеют в основном открытую структуру, если пеноматериал не нагревается. В обратном случае поверхностное натяжение приводит к образованию сферических пузырьков при затвердевании полимерной матрицы.

Устойчивость и кратность вспенивания определяются в первую очередь двумя факторами: вязкостью композиции и ее совместимостью с ПАВ. Для получения качественной пены методом механического вспенивания большое значение имеет последовательность смешения компонентов композиции. Рекомендуется сначала перемешивать все жидкие компоненты композиции, затем твердые добавки, последним в композицию вводят ПАВ. При этом методе вспенивающими агентами являются газы (воздух и т.д.). Стабилизация пены обуславливается значительным увеличением вязкости композиции и достигается:

- химическими реакциями, приводящими к увеличению молекулярной массы или образованию трехмерных структур, например при получении пенополивинилформала;
- коагуляцией полимерных частиц, т.е. заменой растворителя на нерастворитель (получение пен методом осаждения);
- вымораживанием, т.е. быстрым снижением температуры.

Механическое диспергирование возможно путем вбивания газа в жидкую композицию (с помощью мешалок) или пропуска газа через композицию под давлением.

Формование в формах. Для получения на основе пенопластов изделия сложной формы широкое применение находят методы литьевого формования олигомерных композиций.

Принцип формования изделий в формах имеет много общего с методами заливки и напыления. Свободное формование может быть осуществлено с использованием горячего и холодного формования. При горячем отверждении композицию с помощью заливочной машины впрыскивают в форму, которую плотно закрывают; процесс отверждения происходит за счет внешнего подогрева. Далее форму размыкают, готовое изделие вынимают из формы и отправляют на дальнейшую обработку.

При формовании в формах все химические реакции протекают при избыточном давлении (0,15 – 0,20 МПа), что приводит к получению изделий с более высокими физико-механическими показателями.

Для получения изделий методом формования в формах применяются машины высокого и низкого давления.

4.3. Пенополиуретаны

Пенополиуретаны (ППУ) по твердости полимерной матрицы подразделяются на жесткие, полужесткие и эластичные.

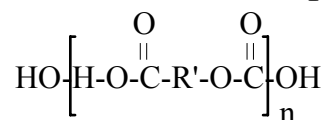
ППУ получают из сложных композиционных материалов. В состав композиции входят простые или сложные полиэфиры, изоцианаты, катализаторы, поверхностно-активные вещества, вспенивающие агенты и добавки.

Для получения эластичных ППУ применяют простые полиэфиры (например полиоксипропиленгликоли), преимущественно линейные диолы или слабозветвленные (триолы) с молекулярной массой 1000 – 6000 следующих марок: лапрол-3002, лапрол-5003 и т.д.

Олигоэфиры, используемые в производстве жестких ППУ, имеют функциональность 3 и более (до 8) и более низкую молекулярную массу (300 – 800), например лапрол-805.

Эластичные ППУ, получаемые на основе простых полиэфиров, более эластичны, стойки к морозу и влаге. Жесткие ППУ почти не уступают по механическим свойствам ППУ на основе сложных полиэфиров, но легче перерабатываются вследствие пониженной вязкости.

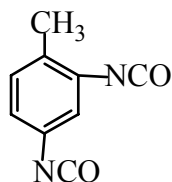
Химическая формула сложных полиэфиров в общем виде:



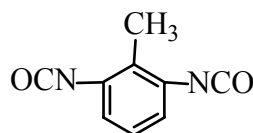
Марки сложных полиэфиров: П-3 (адипиновая и себациновая кислоты, глицерин), содержание ОН-группы, %, 13,9 – 15,6, кислотное число – 1,0 мгКОН/г; П-509 (адипиновая кислота, глицерин, диэтиленгликоль), содержание ОН-группы, %, 14 – 56, кислотное число – 5,0 мгКОН/г; П-2200 (адипиновая кислота, диэтиленгликоль, триметилпропан).

Необходимо учитывать, что сложные олигоэфиры гигроскопичны и должны быть защищены от попадания влаги из воздуха.

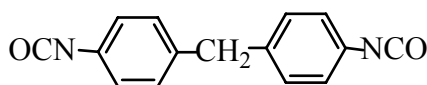
Эластичные ППУ на основе сложных полиэфиров используются там, где необходима высокая механическая прочность. При производстве жестких и эластичных ППУ применяют ароматические ди- и полиизоцианаты.



2,4 - толуилендиизоцианат



2,6 - толуилендиизоцианат

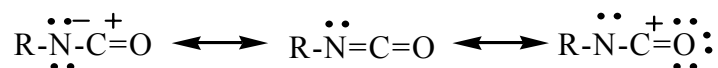


4,4 – дифенилметандиизоцианат (МДИ)

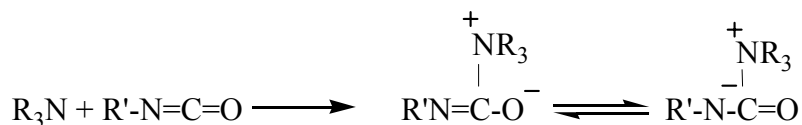
Используются смеси 2,4- и 2,6-изомеров: ТДИ 80/20 и ТДИ 65/35. Изоцианатная группа, расположенная в пара-положении в 8 – 10 раз активнее, чем в орто-положении. С повышением температуры разница в реакционной способности обеих групп уменьшается. ДУДЭГ – продукт ТДИ и диэтиленгликоля; полиизоцианат (ПИЦ) – олигофениленметилдиизоцианата.

Большинство реакций, протекающих при получении ППУ, идет медленно. Для ускорения процесса и установления необходимого баланса между скоростями отверждения и пенообразования применяются катализаторы: третичные амины, металлоорганические соединения и соли металлов.

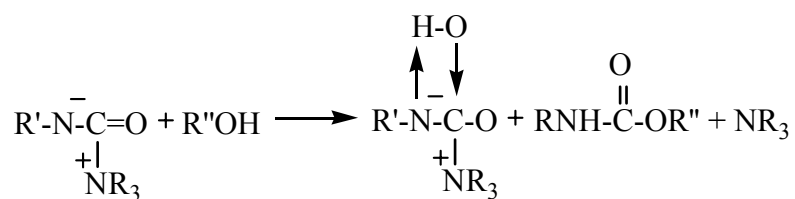
Третичные амины служат катализаторами реакции взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями (полиэфирами) и водой. Можно предположить, что в химических реакциях участвует изоцианат в виде следующей схемы:



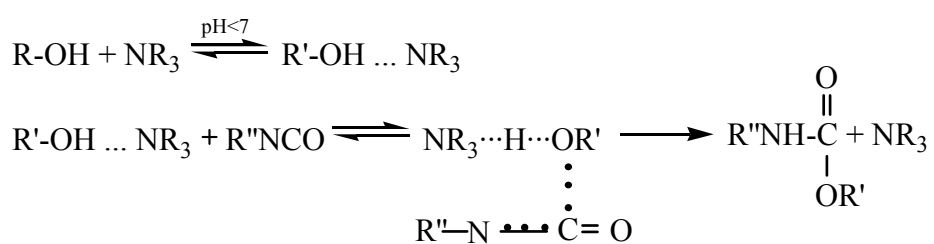
Активный комплекс образуется при взаимодействии амина с изоцианатом:



Этот комплекс взаимодействует с полиэфиром с образованием промежуточного соединения, затем уретана и регенерацией катализатора:

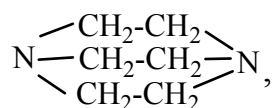


В кислой среде образование активного комплекса происходит за счёт передачи протона амину:



Третичные амины являются основными катализаторами при получении эластичных ППУ одностадийным методом.

Наиболее распространены ДАБКО (1,4-дiazобикарбондигексан-2,2,2-октан)

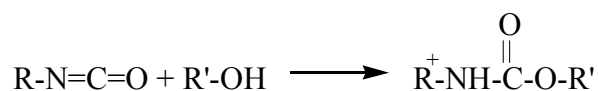


триэтилендиамин, N-диметилбензиламин и др.

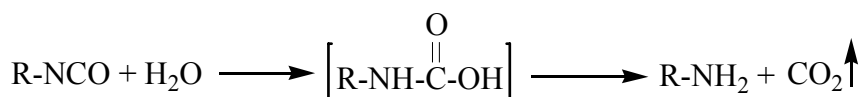
Металлоорганические соединения, соединения олова, дибутилоктоат олова, октоат олова являются катализаторами реакции изоцианатов с OH-группами. Соли металлов – свинца, сурьмы, кобальта и другие – катализируют взаимодействием n NCO с R'''OH.

Основные химические реакции, протекающие при получении ППУ:

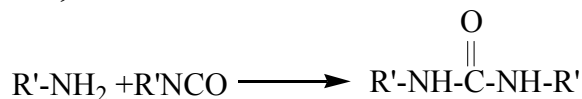
1. Взаимодействие изоцианата с полиэфиром с образованием уретановых группировок



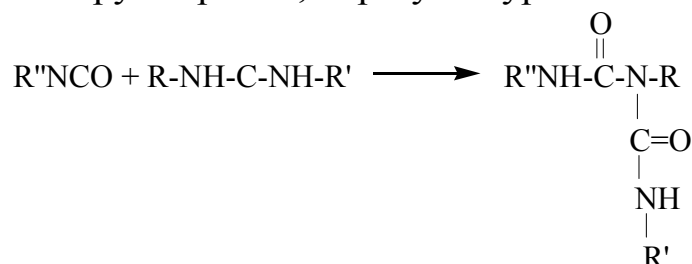
2. Реакция изоцианата с водой с образованием амина и углекислого газа (вспенивающего агента)



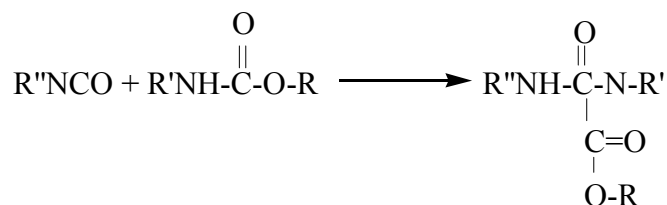
3. Образующиеся амины очень реакционноспособны и сразу вступают в реакцию с изоцианатами, образуя соединения с мочевиными группировками,



4. Изоцианаты вступают в реакцию с соединениями, содержащими мочевиные группировки, образуя биуретовые связи:



5. При взаимодействии изоцианатов с уретанами образуются аллофанатные связи



Поверхностно-активные вещества играют важную роль при получении ППУ. Они оказывают большое влияние на кажущуюся плотность, физико-механические свойства и соотношение числа открытых и закрытых пор в пенопластах. Для выбора ПАВ в каждом конкретном случае необходимо четко представлять, какую роль должно оно выполнять.

При получении ППУ в настоящее время в основном применяют полисилоксанполиоксиалкиленовые блок-сополимеры – так называемые Si-ПАВ различного состава. Особенно важна роль ПАВ при получении жестких ППУ, когда объемная доля полиизоцианата близка к объемной доле полиэфира.

На дисперсность эмульсии большое влияние оказывает концентрация ПАВ. Максимальная дисперсность для разных Si-ПАВ наблюдается в интервале концентраций от 0,3 до 1,0 %.

Основной газообразователь в производстве эластичных ППУ – вода, вступающая в реакцию с изоцианатами с образованием аминов

и углекислого газа. В производстве полужестких и жестких ППУ в качестве вспенивающих агентов используют низкокипящие жидкости (фреоны: фреон-2 – трихлорфторметан, фреон-113 – трихлортрифторэтан; метиленхлорид и другие вещества).

Технология изготовления эластичного ППУ. Состав композиции при производстве сидений к автомобилям ВАЗ (мас. ч.):

ТДИ	49
Лапрол-3003	100
КЭП	1,3
ДАБКО	0,5
Октоат олова	0,4
Дистиллированная вода	4,4

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий (рис. 11):

- подготовка сырья;
- вспенивание композиции в формах и получение готового изделия.

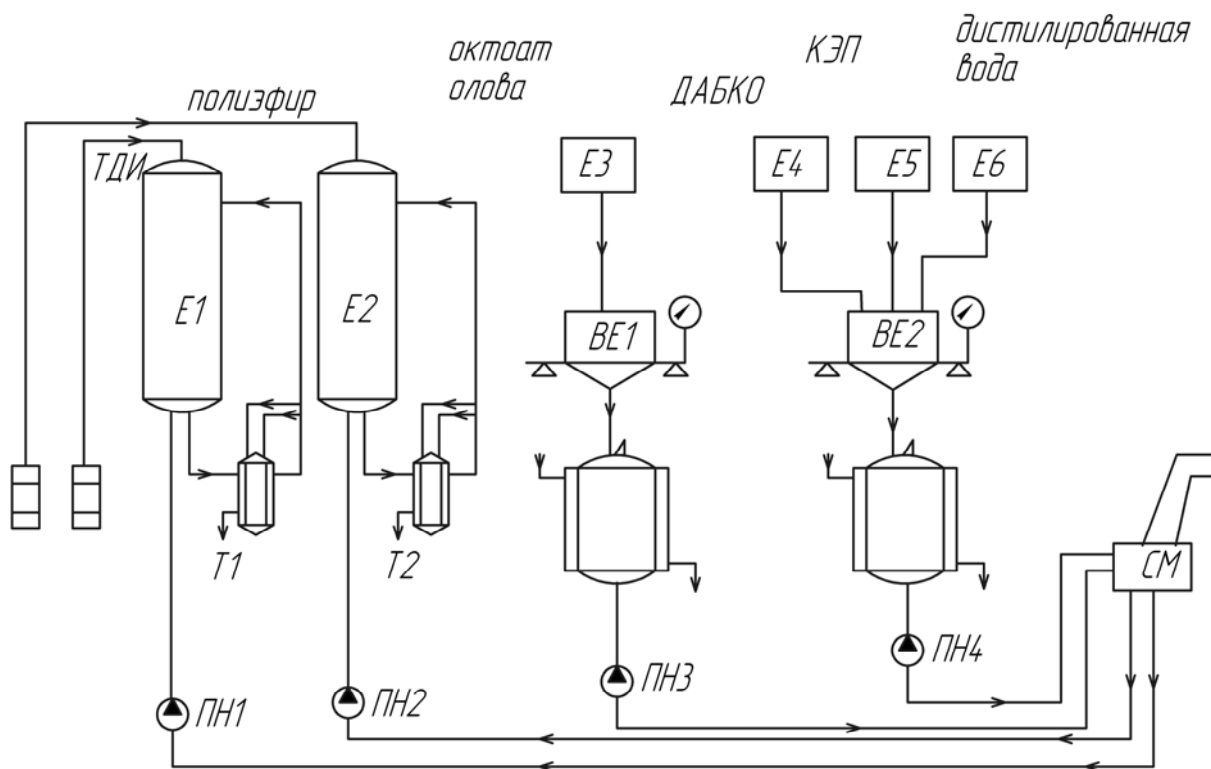


Рис. 11. Технологическая схема получения жесткого ППУ

Подготовка сырья включает взвешивание всех компонентов, приготовление активаторной смеси 1 (катализатор ДАБКО, КЭП и дистиллированная вода) и активаторной смеси 2 (полиэфир простой, октоат олова). При термостатировании всех компонентов (активаторной смеси 1 и 2, полиэфира и изоцианата) температура составляет 22 ± 2 °С. Получают изделия на установке для вспенивания, которая включает заливочную машину и замкнутый конвейер, предназначенный для транспортировки форм. Рабочий цикл получения вспененных изделий состоит из следующих операций:

- заливка композиции в открытую форму;
- автоматическое закрытие крышки;
- вспенивание и отверждение в нагревательном канале;
- автоматическое открытие крышки;
- извлечение изделий из форм;
- очистка формы и её смазка;
- обдув и охлаждение форм сжатым воздухом;
- укладка арматуры.

Основным оборудованием при получении ППУ является смесительная головка. Компоненты перемешивают за счет их распыления друг в друга с помощью специальных форсунок, поставленных на определенное давление с последующим дополнительным перевешиванием с помощью завихрителей, и смесителей определенной конструкции, которые благодаря регулированию зазора в форсунке могут подавать компоненты с различными скоростями.

Компоненты в смесительную головку подаются с помощью дозирующих насосов с большой точностью, рассчитанных на определенную вязкость компонентов (поэтому требования по регулированию температуры очень жесткие).

В нагревательном канале форма передвигается вдоль канала, нагревается до температуры 140 °С. Воздух обогревается циркуляцией горячего воздуха с температурой 230 °С.

После извлечения изделия оно подвергается вызреванию при температуре 70 – 90 °С. В процессе вызревания происходят окончательное отверждение изделия, удаление паров изоцианата, замена двуокиси углерода в ячейках на воздух и т.д. Затем изделия подвергают механической обработке, контролю и упаковке.

Эластичный пенопласт можно получать в виде блоков, в этом случае композиция из смесительной головки непрерывно подается на конвейерную ленту, снабженную боковыми передвижными стенками. Если эластичный блочный пенопласт получают преимущественно на основе сложных полиэфиров, то не требуется высоких температур формования. Для получения пенопластов с открытоячеистой структурой блоки эластичного пенопласта перед стадией вызревания обжимают валками. Мембраны разрываются, и пенопласт получается с открытоячеистой структурой.

Технология получения жесткого ППУ. Изделия из жесткого ППУ выпускает ряд предприятий России, в частности ПО «Пластик» (г. Сызрань), АЗЛК (г. Москва), в виде комплектующих для автомобилей ВАЗ и ГАЗ. Выпускают рули, панели, облицовку к дверям, ширпотреб.

Состав композиции при получении панелей к автомобилям ВАЗ и ГАЗ (мас.ч.):

ТДИ	45
Этиленгликоль	6
Лапрол-5003	82
Триэтаноламин	2
ДАБКО	0,35 – 0,4
Фреон-2	9
Метиленхлорид	4
КЭП	0,5
Черная паста	18

Технологический процесс состоит из следующих стадий (рис. 12):

- подготовка сырья;
- вспенивание композиции в формах;
- извлечение изделия из формы.

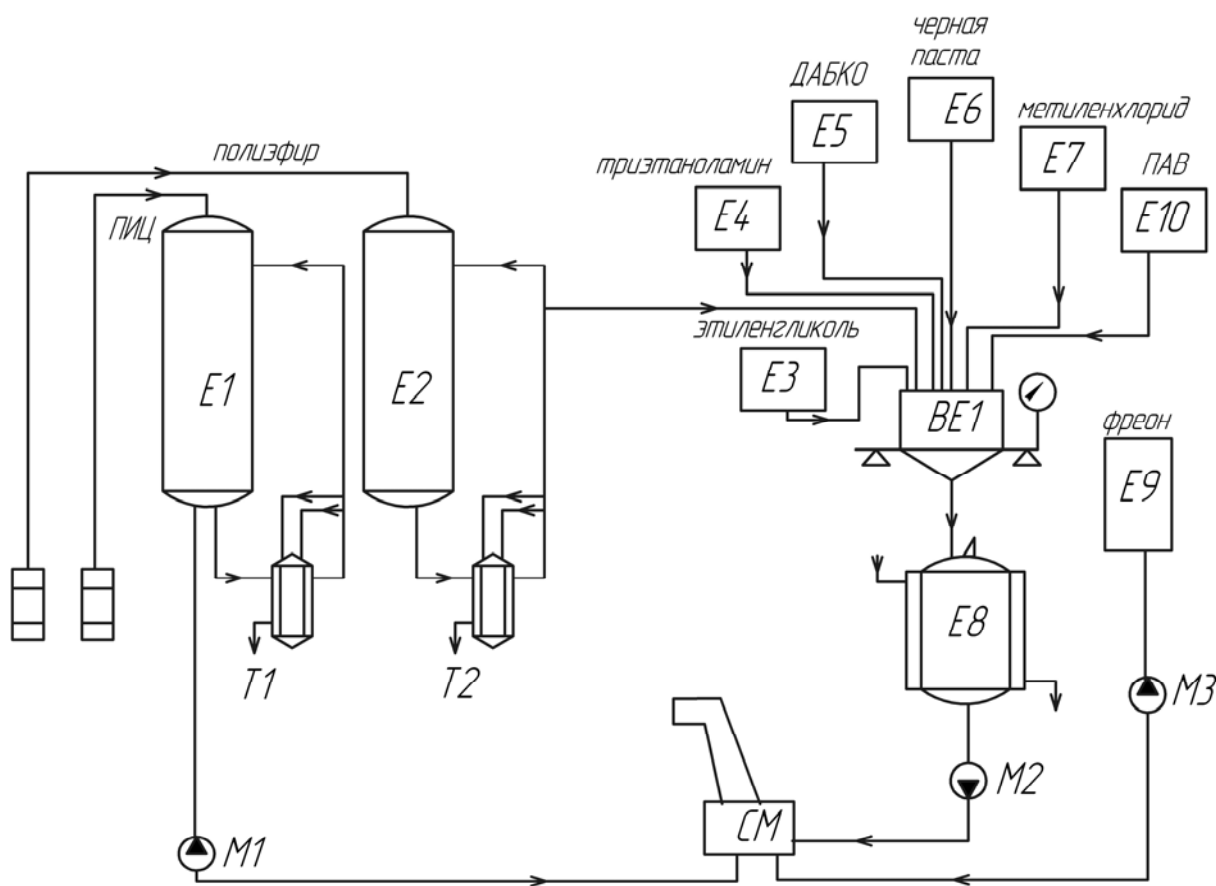


Рис. 12. Технологическая схема получения жесткого ППУ

Полиэфир и ПИЦ из бочек подаются в емкости E2, E1. Емкости снабжены теплообменниками, с помощью которых температура поддерживается постоянной. Полиэфир, этиленгликоль, катализаторы, ПАВ, краситель и метиленхлорид через весовую емкость BE1 поступают в емкость E8, снабженную рубашкой и мешалкой, где тщательно перемешиваются (готовится компонент Б). Затем компоненты А и Б из емкостей E8 и E1 и фреон (емкость E9) поступают в смеситель-головку, смешиваются и заливаются в форму, температура формы 30 – 40 °С. Таким образом, получают изделие заливкой в форму.

Помимо этой технологии жесткие ППУ получают напылением, крекинг-процессом. Последний заключается в предварительном вспенивании жидкой композиции до кажущейся плотности 150 кг/м³ с последующим введением в полость изделия и окончательным вспениванием до плотности 25 – 40 кг/м³.

Выпускают ППУ следующих марок (некоторые из них): ППУ-3-45-0,8; ППУ-Э-45-1,2, ППУ эластичный с $\gamma = 45 \text{ кг/м}^3$ (1-я цифра), размерами ячеек 0,8 или 1,2 (2-я цифра), ППУ-ЭМ – эмульсионный морозостойкий.

Эластичные ППУ на основе простых и сложных олигоэфиров представляют собой в основном открытоячеистые материалы с кажущейся плотностью. Они обладают отличными звукоизоляционными свойствами, низкой теплопроводностью и хорошей стойкостью к большинству растворителей. Рабочая температура эластичных ППУ может находиться в пределах от -40 до $+100$ °С.

Прочностные показатели эластичных ППУ зависят от кажущейся плотности, размера и формы ячеек, состава композиции и способа производства.

Физико-механические свойства эластичных ППУ в значительной степени зависят от размера ячеек и природы исходных компонентов. Так, эластичные ППУ на основе простых эфиров имеют более высокие упругие свойства, повышенную водостойкость. Химическая природа вспенивающих веществ на основе эластичных ППУ оказывает незначительное влияние, так как из-за открытоячеистой структуры ячейки заполнены в основном воздухом. ППУ закрытоячеистой структуры, вспененные фреоном, имеют более низкую прочность, обладают меньшими водопоглощением, влагопроницаемостью и теплопроводностью, чем ППУ, вспененные CO_2 . ППУ находят широкое применение в различных отраслях промышленности и в производстве товаров народного потребления.

Эластичные ППУ применяются главным образом в мебельной и автомобильной промышленности. Еще одним потребителем эластичных ППУ является текстильная промышленность, где они используются в качестве подложек для утепления одежды.

Основные области применения жестких ППУ: строительство, производство холодильников и рефрижераторов, теплоизоляция труб, резервуаров, хранилищ. Используют в производстве обуви (подвспененная подошва). Недостаток: изоцианаты – вредные вещества, а сырье достаточно дорогое и дефицитное.

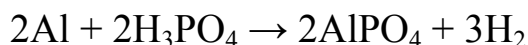
4.4. Феноло-формальдегидные пенопласты

В состав композиции для получения фенольных пенопластов входят феноло-формальдегидные (ФФ) олигомеры, катализаторы отверждения, вспенивающие агенты, поверхностно-активные вещества, добавки и модификаторы.

При получении пенопластов необходимо точное согласование во времени скоростей реакций вспенивания и отверждения.

В качестве отвердителей фенольных пенопластов из минеральных кислот применяются соляная, серная, фосфорная; из органических – щавелевая, адипиновая, бензолсульфокислота, п-толуолсульфокислота, сульфонафтеновые кислоты (контакт Петрова). Необходимо отметить, что использование минеральных кислот в качестве отвердителя приводит к коррозии металлов соприкосновением металл-пенопласт. Поэтому необходима нейтрализация кислот: термообработка (удаление паров кислот), обработка веществами основного действия и введение в композицию специальных добавок для нейтрализации остатков кислот.

В качестве вспенивающих агентов при получении ФФ-пенопластов используют твердые и жидкие вещества, выделяющие газ за счет химических реакций взаимодействия компонентов композиции:



ПАВ, вводимые в композицию, обеспечивают стабильность ячеистой структуры во время реакции вспенивания за счет снижения поверхностного натяжения и увеличения прочности мембран; равномерное распределение газообразователя, т.е. улучшение макроструктуры пенопласта. В качестве ПАВ используются неионогенные вещества ОП-10 и ОП-7, кремнийорганические ПАВ.

Добавки и модификаторы. Это наполнители для придания механических свойств. Для придания эластичности в композицию вводят бутадиен-нитрильный каучук в количестве 20 – 40 мас.ч.

Пенопласты на основе новолачных ФФО получают методом вспенивания частично отвержденных ФФО с одновременным переводом их в неплавкое состояние при подводе тепла. Изготавливают пенопласты марок ФнФ и ФиК.

Рецептура (мас.ч.):

	Марка	
	ФнФ	ФнК-20
Смола новолачная	100	100
Бутадиен-акрилонитрильный каучук (СКН-40)	-	20
Гексаметилентетрамин (уротропин)	10	10
Сера	-	0,6
ЧХЗ-57	1 – 2	2 – 5

Для придания эластичности в состав композиции вводят каучук (ФнК). Технологический процесс изготовления невольных пенопластов включает следующие основные стадии:

- приготовление смеси компонентов: олигомер, отвердитель, газообразователь, модификатор;
- смешение, перетирание и вальцевание полученной смеси, т.е. приготовление полуфабриката;
- получение пенопласта.

Получение пенопласта включает ступенчатое нагревание композиции (обычно в форме):

- 80 – 90 °С – размягчение композиции и переход её в вязкотекучее состояние;
- 95 – 105 °С – начало разложения порофора и вспенивание композиции;
- 150 – 200 °С – отверждение пенопласта.

Полный цикл вспенивания и отверждения занимает 6 – 8 ч.

Пенопласты на основе резольных феноло-формальдегидных олигомеров получают в основном заливочным способом на основе двухкомпонентных систем: компонент 1 (резольная смола, ПАВ, металлическая пудра); компонент 2 (отвердитель и кислота).

Для получения пенопласта марки ФРП-1 используют резольную смолу марки ФРВ-1А и продукт ВАГ-3. ФРВ-1А – нейтрализованная смола, ПАВ и алюминиевая пудра. Продукт ВАГ-3 применяется в качестве вспенивающего и отверждающего агента, это смесь продукта конденсации сульфифенолмочевины и формальдегида с ортофосфорной кислотой.

Получить пенопласт марки ФРП-1 заливочным методом можно двумя способами: периодическим и непрерывным. При периодическом способе композиция подается импульсами в форму. Непрерывный способ заключается в подаче композиции на непрерывно движущуюся подложку.

Рецептура (мас.ч. ФРП-1)

Смола ФРВ-1А 100

Продукт ВАГ-3 28,5

При смещении смолы ФРВ-1А с продуктом ВАГ-3 протекает процесс поликонденсации смолы с выделением тепла. Одновременно алюминиевая пудра, содержащаяся в смоле, реагирует с ортофосфорной кислотой. При этом выделяется водород, который вспенивает смолу.

Смола ФРВ-1 и продукт ВАГ-3 (рис. 13) с помощью плунжерных насосов ПН1 И ПН2 из бочек перекачиваются для хранения в емкости Е1 и Е2, компоненты с помощью шестеренных насосов ШН1 и ШН2 подаются в расходные емкости ЕР1 и ЕР2, которые также снабжены для обогрева рубашками. Из расходных емкостей компоненты подаются дозировочными шестеренчатыми насосами в смесительную головку, которая представляет собой полый цилиндр с рамной мешалкой ($\omega = 23,3$ об/с). Компоненты подаются непрерывно через штуцер в верхней части смесительной головки, а образующаяся композиция выливается из нижнего отверстия цилиндра на транспортерную ленту, проложенную бумагой. Сдвоенный ленточный транспортер образует у входа и выхода открытую горизонтально расположенную щель, в которой осуществляются вспенивание композиции и формирование образующегося пенопласта в непрерывную полосу толщиной от 4 до 10 см и шириной 52 – 60 см. Затем полоса пенопласта подается на рольганг, где пенопласт режется на плиты нужной длины.

Вызревание пенопласта происходит в течение 3 сут при температуре 20 °С.

Газонаполненные пластмассы на основе фенольных смол представляют собой жесткие пенопласты с большим количеством открытых и сообщающихся между собой ячеек. В зависимости от типа смо-

лы, состава композиции и условий получения число открытых ячеек колеблется от 40 до 95 %. При увеличении кажущейся плотности число открытых ячеек уменьшается. При использовании в качестве вспенивающих веществ фреона-2 и фреона-113 можно получить пенопласт с полностью изолированными ячейками, т.е. с закрытоячеистой структурой.

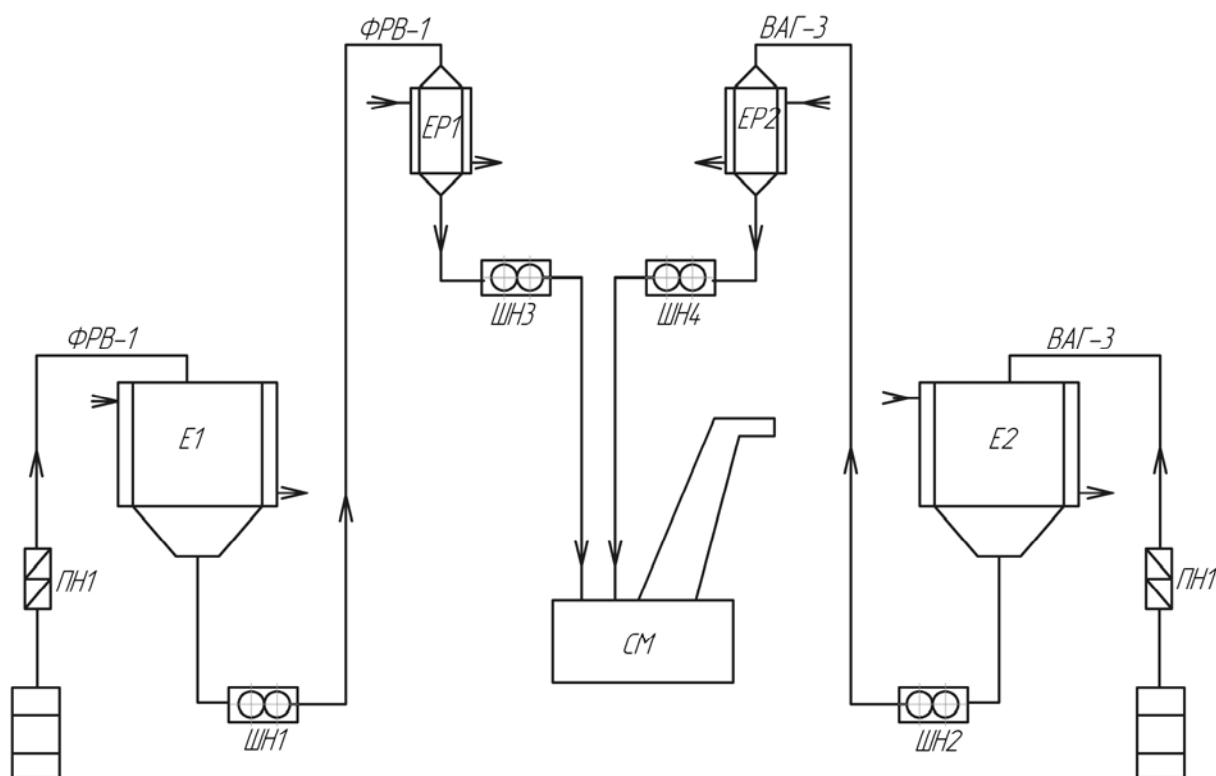


Рис. 13. Технологическая схема получения пенопласта ФРП-1

Для фенольных пенопластов характерны пониженная прочность при растяжении и высокая хрупкость. Фенольные пенопласты характеризуется сравнительно высокой стабильностью при повышенных и низких температурах (от -50 до $+80$ °С). Термоокислительная деструкция полимерной основы начинается при 140 °С спустя 10 ч. Пенопласты характеризуются высокими показателями тепло-, термо- и огнестойкости.

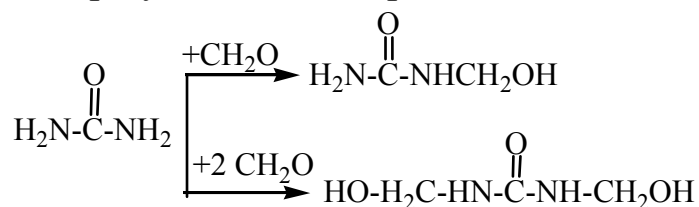
Перечисленные свойства, дешевизна и доступность сырья позволяют использовать пенофенопласты в промышленном и гражданском строительстве, судостроении, ядерной технике и ряде других отраслей.

4.5. Карбамидные пенопласты

Пенопласты на основе карбамидных олигомеров – одни из первых газонаполненных пластмасс, нашедших широкое применение в качестве теплоизоляционного материала. В СССР этот пенопласт получил название "мипора".

Карбамидный пенопласт получают из композиции, состоящей из олигомера на основе карбамида и формальдегида, отвердителя, ПАВ и добавки. Карбамидные олигомеры вспенивают воздушно-механическим диспергированием.

Олигомер получают при конденсации водных растворов карбамида и формальдегида в нейтральной или слабощелочной среде. В результате конденсации образуются метилкарбамид, диметилкарбамид:



В качестве отвердителей используют кислоты (щавелевую, соляную, фосфорную и др.) и соли (хлористый аммоний, хлористый цинк и др.).

В качестве ПАВ применяют неионогенные и анионоактивные вещества. Блочный пенопласт "мипора" (марок М и Н) выпускают в виде блоков с $\rho = 10 \text{ кг/м}^3$. Технологический процесс получения "мипоры" включает подготовку сырья, приготовление пенообразующего раствора, вспенивание, отверждение и сушку пенопласта. Растворы карбамидного олигомера, пенообразователя контакта Петрова (АВО) – водный раствор сульфонафтенных кислот, ортофосфорной кислоты и ПАВ, резорцина и фосфорнокислого аммония – поступают из емкостей через дозаторы на смешение в пеновзбиватель, перемешивание продолжается 12 – 20 с, после чего пену выливают в формы или на движущуюся транспортерную ленту, проложенную бумагой. Блоки отверждаются в специальной камере, где их выдерживают при 20 °С в течение 3,5 – 4 ч, затем блоки сушат по следующему режиму:

при 30 – 40 °С – одни сутки; 40 – 50 °С – двое суток; 50 °С – одни сутки. После сушки блоки поступают на вызревание, где находятся трое суток при температуре 20 °С. Сушка – необходимая операция, так как исходные продукты содержат большое количество воды.

Рецептура МФП-1 (мас.ч.)

Метинолформальдегидный олигомер	100
АВО	10

(ПАВ, контакт Петрова, ортофосфорная кислота, резорцин)

Образующуюся пену с помощью гибкого шланга заливают в форму. В процессе отверждения и сушки наблюдается усадка пенопласта.

Механическая прочность карбамидных пенопластов очень мала. Но однородность структуры, высокая хрупкость не позволяют применять их в качестве конструкционных материалов. В основном карбамидный пенопласт используется в качестве теплоизоляционного материала. Коэффициент теплопроводности этих материалов (при комнатной температуре) близок к коэффициенту теплопроводности воздуха [0,023 [Вт/(м·К)]. Карбамидный пенопласт можно эксплуатировать при 95 – 100 °С и кратковременно (4 – 8 ч) при 140 – 180 °С. Карбамидные пенопласты – трудносгораемые материалы. Открытопористая структура обуславливает прекрасные звукоизоляционные свойства. Карбамидные пенопласты стойки к действию большинства агрессивных сред, обладают хорошей адгезией к асбоцементу, коже, дереву и т.д. Карбамидные пенопласты используются в качестве защитных материалов в ядерной технике, строительстве, холодильной технике.

4.6. Пенополивинилформаль

Пенопласты на основе поливинилформаль могут быть получены из водных растворов поливинилового спирта (ПВС), ацетилированного формальдегида или из поливинилформаль (ПВФ).

В зависимости от метода получают пенопласты различных структур. Наиболее распространен пенополивинилформаль (ППВФ), полученный методом механического диспергирования.

Пенопласт получают из 22%-ного водного раствора ПВС, нагретого до температуры 70 °С. Добавляют раствор хлористого натрия, который способствует образованию пересыщенных растворов, ПАВ (выравниватель "А" или ОП-10). Взбивают в течение 12 мин. Далее заливают формалин, перемешивают, добавляют водный раствор метилцеллюлозы и концентрированную соляную кислоту и перемешивают в течение одной минуты. Объем раствора увеличивается в 4 – 6 раз. Полученную пену выливают в формы и ставят в камеры на "вызревание". После "вызревания" пенопласт промывают горячей водой и сушат.

Формальдегид, вступая в реакцию с гидроксильными группами, образует трехмерные сшитые структуры. Соляная кислота является катализатором. ППВФ обладает следующими свойствами: высокими способностью поглощать большие количества воды и удерживать её; эластичностью в оводненном состоянии и прочностью в сухом состоянии; химической стойкостью.

Наполненный ППВФ используется в качестве шлифовальных кругов и в медицине.

Лабораторная работа 5

ПОЛУЧЕНИЕ ЭЛАСТИЧНЫХ ППУ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ

Многообразие рецептов и способов вспенивания полиуретановых композиций позволяет изготавливать из них практически все типы материалов, изделий и конструкций, которые могут быть получены из газонаполненных пластмасс.

В зависимости от модуля упругости полимерной матрицы пенополиуретаны (ППУ) подразделяются на эластичные, полужесткие и жесткие.

Эластичные ППУ образуются обычно в результате реакции гидроксилсодержащих смол, называемых полиолами, диизоцианата и воды. При взаимодействии диизоцианата с полиолами образуется полиуретан. В результате реакции диизоцианата с водой образуются амин, оксид углерода. Амины при взаимодействии с изоцианатными группами образуют мочевиновые группировки, которые в основном определяют амортизационные свойства пеноматериала.

Несимметричность молекулы 2,4-толуилендиизоцианата (ТДИ) и неодинаковая реакционная способность ее изоцианатных групп обуславливают применение этого соединения при получении эластичного ППУ для амортизаторов.

Степень полимеризации определяет эластичные свойства образующегося уретанового полимера за счет изменения его температуры стеклования T_C . Так, T_C полимера на основе триола с молекулярной массой 500 снижается от 125 до -50 °С при увеличении молекулярной массы до 3000. Такое изменение объясняется подвижностью оксипропиленовых сегментов, расположенных между довольно жесткими уретановыми связями.

Правильный выбор катализатора важен не только для проведения процесса вспенивания, но и для регулирования образования различных группировок. Так, для катализа реакции диизоцианата с водой и с полиолом используют третичные амины.Metalлоорганические соединения являются эффективными катализаторами реакции полиолизоцианат и неэффективными для реакции вода-изоцианат.

Эластичные пенопласты в основном используются как амортизирующие материалы. Комфортность материала можно определить и количественно оценить по результатам измерения таких характеристик пеноматериала, как гистерезис, коэффициент прогиба, воздухопроницаемость и эластичность.

Цель работы: приобретение практических навыков при получении пластичного ППУ блочным методом.

Задание 1

1. Ознакомиться с методом получения эластичного ППУ по рецептурам 1, 2, 3 (табл. 6).
2. Получить задание у преподавателя.
3. Произвести необходимые расчеты.
4. Получить образцы пенопласта.
5. Определить физико-механические свойства.
6. Обработать и проанализировать экспериментальные данные.
7. Сравнить полученные результаты с данными из литературы [1].
8. Оформить отчет.

Задание 2 (НИРС)

Исследовать влияние содержания воды в композиции (рецептура 2) на время старта и кажущуюся плотность пенопласта, используя методику задания 1.

Оборудование: мешалка, весы, форма, термошкаф, секундомер.

Методика выполнения: получить у преподавателя уточненное задание и допуск на выполнение работы, у лаборанта – необходимые оборудование и материал; произвести расчет.

Расчет количества диизоцианата

1. Определение содержания свободных ОН-групп в полиэфире q_1 :

$$q_1 = \frac{ГЧ_n P_n ЭК_{ТДИ}}{100 ЭК_{ОН}},$$

где $ГЧ_n$ – гидроксильное число полиэфира; P_n – масса (навеска) полиэфира, г; $ЭК_{ТДИ}$ – эквивалент ТДИ; $ЭК_{ОН}$ – эквивалент гидроксильной группы.

2. Определение содержания свободных СООН-групп в полиэфире q_2 :

$$q_2 = \frac{КЧ_n P_n ЭК_{ТДИ}}{ЭК_{КОН} \cdot 1000},$$

где $КЧ_n$ – кислотное число полиэфира, (мг КОН)/г; $ЭК_{КОН}$ – эквивалент КОН;

3. Определение влаги q_3 :

$$q_3 = q_4 C,$$

где C – эквивалент ТДИ на 1 моль воды;

$$q_4 = a + v,$$

где a – влага в полиэфире, г; v – вода (по заданию), г.

4. Определение необходимого количества изоцианата для вспенивания q :

$$q = q_1 + q_2 + q_3.$$

Взвесить необходимые компоненты. Приготовить композицию: полиэфир, ПАВ, катализатор, вода, а затем перемешать с диизоцианатом (ВНИМАНИЕ! Изоцианат – вредное вещество) в течение 20 – 30 с. Вылить в форму, дождаться полного отверждения и провести испытания материала (в соответствии с заданием).

После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Таблица 6

Рецептуры для получения эластичного ППУ

Вещество, мас. ч.	Рецептура		
	1-я	2-я	3-я
Лапрол 3003 (5003)	100,0	10	45,0
КЭП- 2	1,0	-	1,0
Триэтаноламин	По заданию	По заданию	По заданию
Октоат олова	0,2	-	0,2
ТДИ	-	По расчету	-
ДАБКО	-	-	0,12
Вода	По заданию	По заданию	-
Фреон	-	-	2,0

Лабораторная работа 6**ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕСТКИХ ППУ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ**

Жесткие ППУ обычно являются анизотропными материалами, что определяется спецификой их вспенивания. Эти материалы имеют максимальное значение модуля упругости и разрушающего напряжения при сжатии и растяжении в направлении, параллельном направлению вспенивания, и минимальное – в перпендикулярном направлении.

Любой процесс производства жестких ППУ должен быть таким, чтобы при минимальных затратах получать материал с оптимальными физико-механическими свойствами.

Основные характеристики жесткого ППУ: формоустойчивость, теплопроводность, долговечность и старение.

Формоустойчивость закрытоячеистых пенопластов определяется их способностью выдерживать внешнее (чаще атмосферное) давление. Если давление газа внутри ячеек ниже атмосферного, пенопласт дает усадку, если наоборот – объем пенопласта увеличивается. Формоустойчивость зависит от температуры окружающей среды. Так,

при высоких температурах прочность ППУ уменьшается; при низких температурах пенопласт становится более жестким. Испытания пенопластов на формоустойчивость проводят в интервале температур от -30 до $+100$ °С.

Коэффициент теплопроводности – одна из важнейших физических характеристик. Принято считать, что теплопроводность жесткого пенопласта возрастает с $0,017$ у свежеприготовленного материала до $0,023$ Вт/(м·К) при достижении равновесной диффузии. Эти значения являются абсолютными, т.е. не зависимыми от размеров образца и метода измерения.

Сохранение экспериментальных характеристик при старении (долговечность) – один из важнейших показателей материала. Жесткие ППУ обладают недостаточной светостойкостью, низкой стойкостью к действию минеральных кислот и к большинству органических растворителей.

Жесткие ППУ применяют в холодильной технике, строительстве, производстве обуви и других областях народного хозяйства.

Цель работы: приобретение практических навыков при получении жесткого ППУ заливочным методом.

Задание 1

1. Ознакомиться с методом получения жесткого ППУ по рецептуре 1 (табл. 7).
2. Получить задание у преподавателя.
3. Произвести необходимые расчеты.
4. Получить образцы пенопласта.
5. Определить физико-механические свойства.
6. Обработать и проанализировать экспериментальные данные.
7. Сравнить полученные результаты с литературными данными.
8. Оформить отчет.

Задание 2

Исследовать влияние физического вспенивающего агента на кажущуюся плотность и механические свойства пенопласта, используя рецептуру 2.

Оборудование: весы, мешалка, термошкаф, штангенциркуль, универсальная испытательная машина.

Методика выполнения (см. лабораторную работу 5). После окончания работы сдать лаборанту инструмент и рабочее место, представить преподавателю результаты эксперимента на подпись.

Таблица 7

Рецептуры для получения жесткого ППУ

Вещество, мас. ч.	Рецептура	
	1-я	2-я
Полиэфир П-3	100	100
ТДИ или ПИЦ	По рецепту	По рецепту
Этиленгликоль	-	10
Триэтаноламин	0,5	0,7
КЭП-2	1,0	1,2
Вода	По заданию	По заданию

Лабораторная работа 7

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИЭПОКСИДОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ

Пенополиэпоксид – один из новых вспененных материалов, производство которого бурно развивается в последние годы. Это развитие обусловлено целым рядом показателей: отличной адгезией и химической стойкостью, прекрасными диэлектрическими характеристиками [5].

Цель работы: приобретение практических навыков получения пенополиэпоксидов, изучение влияния технологических факторов и состава композиций на свойства пенопласта.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение каждого компонента композиции, указанной преподавателем.
2. Получить пенополиэпоксид.
3. Исследовать свойства полученного пенопласта, сравнив их с данными литературы.

4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделать выводы.

5. Составить отчет о работе.

Оборудование: технические весы, термошкаф, электрическая мешалка, термометр.

Материалы: эпоксидная смола ЭД-16 или ЭД-20, химические и физические вспенивающие агенты, поверхностно-активные вещества, отвердители эпоксидной смолы.

Методика выполнения:

1. Получить у преподавателя конкретное задание исходя из табл. 8.

2. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы.

3. Взвесить на технических весах необходимые ингредиенты, рассчитав предварительно их количество, исходя из количества смолы (обычно смолы берут 25 – 50 г).

4. Смешать компоненты вручную или с помощью электрической мешалки. Время смешения и продолжительность указаны в табл. 10. Порядок смешения, если нет особых указаний, следующий: в смолу добавляют пластификатор, затем газообразователь, ПАВ, добавки целевого назначения и последним вводят отвердитель или катализатор отверждения. Последующий компонент вводят после тщательного перемешивания предыдущего.

5. Полученную композицию вылить в форму и провести процесс вспенивания и отверждения по режиму, приведенному в табл. 9.

6. Извлечь охлажденный пенопласт из формы.

7. Исследовать свойства полученного пенопласта:

- определить кажущуюся плотность пеноизделия;

- оценить качество структуры пеноизделия, определив для этого максимальный и средний диаметры пор;

- определить прочностные свойства при сжатии, изгибе, растяжении, ударную вязкость;

- определить другие свойства пенопласта по указанию преподавателя.

8. Сравнить полученные результаты со справочными данными.

Таблица 8

Рецептуры композиций для получения пеноэпоксидов

Компонент рецептуры, мас. ч.	Композиция				
	изготовленная с помощью внешнего подогрева		заливочным методом		
	1-я	2-я	3-я	4-я	5-я
Эпоксидный олигомер ЭД-20	100	100	100	100	100
м-Фенилендиамин	10	-	-	-	-
ПАВ (выравниватель А, ОП-7, ОП-10, КЭП-2)	2 – 4	2 – 4	0,5 – 2	-	0,5 – 2
Порофор ЧХЗ-57	0.5 – 6	1 – 6	1 – 5	-	-
Полиэтиленполиамин	-	6 – 8	-	15	-
Малеиновый ангидрид	По заданию	-	-	-	-
Триэтаноламин	-	-	-	-	По заданию
Кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94	-	-	-	10	-
Трикрезилфосфат	-	-	-	15 – 20	-
Фреон	-	-	-	-	5 – 30
Катализатор Ф-10-1.5А	-	-	-	-	0,01моль/эпоксиэквивалент

Таблица 9

*Режимы смешения, вспенивания и отверждения
эпоксидных пенопластов*

Режим	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
Смешение смолы и малеинового ангидрида:					
температура, °С	-	-	60 – 65	-	-
продолжительность, мин	-	-	20 – 30	-	-

Режим	Номер композиции				
	1	2	3	4	5
Смешение компонентов: температура, °С	60 – 70	20 – 25	50 – 55	50 – 60	Ниже температуры кипения используемого фреона 0,5 – 1,0
продолжительность, мин	25	5 – 10	5 – 10	5 – 10	
Выдержка композиции: температура, °С	60	40 – 45	80	20 – 25	20 – 22
продолжительность, мин	40	20 – 30	50 – 80	30	1 – 10
Отверждение: температура, °С	110 – 120	120 – 125	100 – 120	20 – 25	20 – 22
продолжительность, мин	60	60	60	До 30 суток	30

Задание 2 (НИРС)

Исследовать влияние каждого компонента конкретной композиции на кажущуюся плотность, структуру и свойства получаемого пенопласта.

Исследовать влияние количества порофора ЧХЗ-57. Внимание! Порофор ЧХЗ-57 (азоизобутиронитрил) - вещество с повышенной опасностью, взрывается при ударе и нагреве, токсичное. При работе соблюдать осторожность. Максимальное количество порофора в композиции не более 7 мас. ч.

Определить вид и количество:

- поверхностно-активного вещества;
- отвердителя;
- пластификатора.

Задание 3 (НИРС)

Исследовать на конкретной композиции влияние дисперсно-волоконистых наполнителей на свойства пенопластов.

Лабораторная работа 8

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ РЕЗОЛЬНЫХ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ЗАЛИВОЧНЫМ СПОСОБОМ

Цель работы: Изучить кинетику вспенивания пенопласта, получаемого методом заливки в зависимости от различных факторов.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение компонентов композиции (табл. 11).
2. Получить пенопласт. Определить индукционный период и кратность вспенивания данной композиции.
3. Исследовать свойства полученного пенопласта.
4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделать выводы.
5. Составить отчет о работе.

Оборудование: металлический стакан, технические весы, форма.

Материалы: резольный феноло-формальдегидный олигомер, алюминиевая пудра, поверхностно-активное вещество, отвердитель ВАГ-3.

Методика выполнения

1. Получить у преподавателя задание.
2. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы.
3. Взвесить на технических весах ФФО в металлическом стакане, затем добавить остальные компоненты. Навеску продукта ВАГ-3 (см. табл. 10) помещают в отдельный стаканчик.
4. Перемешать вручную или на электрической мешалке содержимое металлического стакана в течение 30 с. Затем быстро влить навеску ВАГ-3 и перемешивать смесь еще 30 с. Мешалку остановить и композицию вылить в бумажную форму.

5. Одновременно с началом добавления ВАГ-3 включить секундомер, по которому отметить время до начала подъема пены. Принять это время за индукционный период.

Таблица 10

Рецептура пенопласта на основе резольных ФФО

Компонент композиции	Содержание компонента, г		
	ФРП-1А	ФРП-2	ФРП
Смола ФРП-1А	50	-	-
Смола ФРП-1	-	50	-
Смола СФЖ	-	-	50
ВАГ-3	7 – 10	8 – 10	8 – 10
Алюминиевая пудра	-	1-3	1 – 3
ОП-7 (ОП-10)	-	-	0,5 – 1

6. Извлечь пенопласт из формы и определить кратность вспенивания, для чего измерить высоту образца пенопласта h). Кратность вспенивания K рассчитать по формуле

$$K = Sgh/m ,$$

где S – площадь дна формы, в которой происходит вспенивание, m^2 ;

g – плотность композиции при $20\text{ }^\circ\text{C}$, $кг/м^3$;

m – навеска композиции, $кг$;

h – высота образца, $м$.

7. Исследовать свойства полученного пенопласта по стандартам.

Задание 2 (НИРС)

Используя методику, изложенную в задании 1, изучить влияние на кратность вспенивания количества отвердителя ВАГ-3.

Задание 3 (НИРС)

Используя методику, изложенную в задании 1, получить трехслойную панель, средний слой – пенопласт на основе ФФО, наружные слои – декоративно-слоистый пластик.

Лабораторная работа 9

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ФЕНОЛО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

Цель работы: приобретение практических навыков получения пенопластов на основе новолачных ФФО, изучение свойств полученных пенопластов и факторов, влияющих на эти свойства.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение компонентов композиций.
2. Получить пенопласт.
3. Исследовать свойства полученного пенопласта.
4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделать выводы.
5. Составить отчет о работе.

Оборудование: металлическая форма, термошкаф, шаровая мельница, технические весы.

Материалы: новолачный феноло-формальдегидный олигомер, гексаметиленetetрамин, порофор ЧХЗ-57.

Методика выполнения

1. Получить у преподавателя задание на получение пенопласта заданной плотности (от 150 до 700 кг/м³).
2. Получить у лаборанта необходимые оборудование и материалы.
3. Рассчитать необходимые навески всех компонентов, исходя из данных табл. 10, заданной плотности и объема формы и коэффициента потерь, который принять равным 1,2.

Рецептура пенопласта на основе новолачных ФФО (мас. ч)

Новолачный феноло-формальдегидный олигомер 100

Гексаметилентетрамин 10

Порофор ЧХЗ-57 6,5

Количество порофора указывает преподаватель.

4. Взвесить на технических весах рассчитанное количество компонентов и поместить их в шаровую мельницу. Время смешения определяет преподаватель.

5. Загрузить в ограничительную форму и нагревать в термошкафу по следующему режиму: 30 мин при 80 – 85 °С; 2,0 – 2,5 ч при 100 – 110 °С и 2,5 – 3,0 ч при 150 – 160 °С. Форму перед загрузкой обкладывают бумагой или смазывают машинным маслом.

6. После отверждения пенопласт охладить и извлечь из формы.

7. Исследовать свойства полученного пенопласта по стандартам.

Задание 2 (НИРС)

Используя методику, изложенную в задании 1, изучить влияние количества уротропина и газообразователя на свойства получаемого пенопласта.

Лабораторная работа 10

ПОЛУЧЕНИЕ ПЕНОПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ВЗБИВАНИЯ

Цель работы: приобретение практических навыков получения пенопластов способом механического вспенивания раствора полимера; изучение влияния технологических факторов на качество пенопласта.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение каждого компонента композиции, ознакомиться с оборудованием.

2. Получить пенопласт (марку указывает преподаватель).

3. Исследовать свойства полученного пенопласта.

4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделать выводы о работе.

5. Составить отчет о работе.

Оборудование: механическая мешалка с числом оборотов 1400 в минуту, технические весы, водяная баня вместимостью 2 л, металлический стакан из нержавеющей стали вместимостью 2 л, секундомер, стаканы термостойкие для приготовления растворов вместимостью 500, 750, 1000 мл, мерные цилиндры вместимостью 500, 50, , 25 и 10 мл, термометр от 0 до 100 °С, форма для разлива пены.

Материалы представлены в табл. 11.

Методика выполнения:

1. Получить у преподавателя конкретное задание на получение пенопласта определенной марки (см. табл. 11).

Таблица 11

Рецептура пенопластов на основе поливинилформальа, мас. ч.

Сырье	ГПВФ-1	ГПВФ-2	ТПВФ-3	ГПВФ-4	МПВФ	ГПВФА
Поливиниловый спирт	100	100	100	100	100	100
Выравниватель А (100 %)	5.38	4.0	4.74	4	4	4
Поваренная соль (100 %)	82.6	52	58.7	52	52	42
Соляная кислота концентрированная ($d = 1,180 \text{ кг/м}^3$)	-	79	-	164	75.5	79
Серная кислота концентри- рованная ($d = 1840 \text{ кг/м}^3$)	117	-	76.6	-	-	-
Формалин (37 %)	137	136	171	226	137	136
Метилцеллюлоза (100 %)	-	-	-	22.0	-	-
Желатина полиграфиче- ская (в зернах)	-	-	-	-	-	20
Абразивное зерно КЗ-10	-	-	-	-	-	1000
Вода дистиллированная	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25	5,25

2. Получить у лаборанта необходимые приборы, оснастку и сырье.

3. Подготовка сырья.

Она заключается в приготовлении водных растворов ПВС, отмеривании (дозировании) необходимых количеств формалина, раствора хлористого натрия, поверхностно-активного вещества.

Для приготовления раствора ПВС навеску взвешивают на технических весах, высыпают ее в течение 1 – 2 мин в стакан с холодной водой при непрерывном перемешивании шпателем до образования однородной без сухих комков желтоватой рыхлой массы. Затем стакан со смесью нагревают на водяной бане (90 – 100 °С) при непрерывном перемешивании до образования прозрачного раствора, не содержащего пленок и сгустков.

Растворы формалина, насыщенного хлористого натрия, выравнивателя дозируют мерными цилиндрами с учетом плотностей этих растворов.

4. Взбивание и разлив пены.

Рецептура загрузки на одно вспенивание МПВФ (мас. ч.)

16%-ный раствор ПВС	100
30%-ный раствор выравнивателя А	30
Формалин 37%-ный	30
Насыщенный раствор NaCl	57,2
Соляная кислота, $d = 1180 \text{ кг/м}^3$	8,6

Загрузка компонентов и взбивание пены производятся в следующей последовательности. В металлический стакан загружают навеску горячего раствора ПВС (температура не менее $65 \text{ }^\circ\text{C}$), взвешенную на технических весах. К навеске приливают раствор ПАВ и смесь взбивают механической мешалкой в течение 10 мин. Далее при остановленной мешалке в стакан заливают формалин и перемешивание продолжается еще 10 мин. По истечении этого времени заливают раствор хлористого натрия. Взбивание с ним продолжают еще 5 мин. Затем при работающей мешалке и при опущенных створках тяги с большой осторожностью быстро выливают в пену кислоту ближе к краю кружки. Необходимо опасаться разбрызгивания кислоты из-за попадания ее на вал мешалки.

После заливки кислоты пену в кружке взбивают точно 1 мин, а затем выливают пену в форму для вызревания, предварительно отметив в кружке уровень пены для определения кратности взбивания. Пену выгружают с помощью шпателя. Металлический стакан от остатков пены отмывают горячей водой.

5. Вызревание пенопласта

Формы, заполненные пеной, оставляют в вытяжном шкафу, предварительно закрыв крышкой, чтобы не было удаления летучих. Пенопласт вызревает при комнатной температуре в течение 2 сут, а при нагревании ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 12 ч.

6. Промывка

Перед промывкой измеряют размер образца для определения усадки, а затем образцы промывают проточной водой с периодическим отжимом до нейтральной реакции промывных вод. Рассол, который остался в форме после вызревания, сливают в слив.

При промывке пенопласта, содержащего наполнитель, применяют 5%-ный раствор аммиака для нейтрализации кислоты в пенопласте.

7. Сушка ППВФ

Промытый и отжатый образец сушат в две стадии. На первой стадии образцы пенопласта помещают в вакуум-сушильный шкаф. При температуре 60 – 80 °С под вакуумом 0,6 – 0,8 ат выдерживают двое суток. На второй стадии образцы пенопласта сушат в обычном термощкафу без вакуума при 100 °С в течение суток до постоянной массы.

8. Методы испытания:

1. Оценка степени однородности.
2. Определение кажущейся плотности по стандарту.
3. Определение водопоглощения по стандарту.
4. Определение остаточной влажности.

Для проведения испытания используют образцы, подготовленные для определения кажущейся плотности. Непосредственно перед испытанием образцы взвешивают с точностью до 0,01 г, затем высушивают до постоянной массы при температуре 80 °С.

Остаточная влажность W определяется по формуле

$$W = \frac{P - P_1}{P_1} 100 \% ,$$

где P – первоначальная масса образца, г; P_1 – масса образца, доведенного до постоянной массы, г.

За результат принимают среднеарифметическое из трех определений.

9. Определение рН водной вытяжки

В коническую колбу вместимостью 250 см³ со шлифом помещают 0,6 г истертого на терке пенопласта без просева и взвешивают с точностью до 0,01 г. Затем в колбу добавляют 100 см³ дистиллированной воды, соединяют колбу с обратным холодильником. Содержимое колбы кипятят на электроплитке в течение 1 ч. Затем колбу охлаждают, порошок ПВФ отфильтровывают и промывают на фильтре дистиллированной водой. Фильтрат собирают в мерную колбу вместимостью 250 см³ и доводят дистиллированной водой до метки. Определение рН фильтрата проводят на рН-метре любого типа.

10. Оценка степени однородности

Визуально определяют диаметр ячеек пенопласта, рассматривая через микроскоп, снабженный окуляром с мерной сеткой. Для этого с двух-трех образцов испытуемого пенопласта делают лезвием тонкие срезы и подсчитывают под микроскопом количество ячеек, приходящееся на единицу поверхности. Чтобы ячейки просматривались более четко, поверхность среза рекомендуется слегка затушевать графитом. Средний диаметр ячеек рассчитывают по формуле

$$d_{\text{ср}} = 2 \sqrt{\frac{S}{n\pi} \left(1 - \frac{\rho_{\text{к}}}{\rho_0}\right)},$$

где S – площадь, на которой производился подсчет ячеек, см²; n – число ячеек на этой площади; $\rho_{\text{к}}$ – кажущаяся плотность пенопласта, г/см³; ρ_0 – плотность полимера, г/см³.

Степень однородности Y количественно оценить с помощью критерия однородности структуры:

$$Y = \frac{\Delta d}{d_{\text{ср}}} 100\%,$$

где $d_{\text{ср}}$ – отклонение от среднего диаметра ячеек, см.

Полученные результаты записывают в таблицу результатов.

Задание 2

Используя методики, изложенные в задании 1, изучить влияние содержания наполнителя (порошка Al_2O_3) на кратность вспенивания, кажущуюся плотность, прочность при сжатии. Изготовить четыре образца пенопласта из 22%-ного раствора ПВС, при соотношении ПВГ: наполнитель – 1:0; 1:0,5; 1:1; 1:2. Сделать срез пенопласта для определения его структуры под микроскопом.

Задание 3

Изучить влияние продолжительности взбивания раствора ПВС с поверхностно-активным веществом и формалином на кратность пены и свойства пенопласта, уменьшая и увеличивая время смешения соответственно в 1,5 и 2 раза. Изготовить четыре образца пенопласта. Определить кратность вспенивания, усадку пены, кажущуюся плотность и водопоглощение пенопластов в течение 2 ч.

Задание 4

Определить влияние температуры на скорость вызревания (усадка, стабильность пены, структура, водопоглощение пенопласта). Изготовить четыре образца, два из них поставить в термошкаф, нагретый до 60 °С (333 К), и выдержать эти образцы при нагревании в течение 12 ч. Два образца поставить на вызревание в вытяжной шкаф и выдержать при 20 °С в течение 48 ч.

Задание 5

Изучить влияние температуры сушки пенопласта на усадку, кажущуюся плотность, водопоглощение. Сушить образцы пенопласта при температуре 70, 100, 130 °С.

Лабораторная работа 11

ПОЛУЧЕНИЕ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО ПЕНОПЛАСТА МЕТОДОМ МЕХАНИЧЕСКОГО ВЗБИВАНИЯ

В отличие от получения пенополивинилформаль при получении карбамидного пенопласта газовая фаза вводится не в раствор полимера, а в раствор мочевиноформальдегидного олигомера при смешении композиции, находящейся в вязкотекучем состоянии и при нормальном давлении (механическое вспенивание).

При механическом вспенивании в растворы вводят поверхностно-активное вещество, способствующее равномерному распределению в объеме материала пузырьков газа и обеспечивающее устойчивость пены в течение времени, достаточного для образования сетчатого полимера (нерастворимого).

Принцип вспенивания основан на том, что кислый катализатор отверждает и фиксирует пеноструктуру термореактивной карбамидной смолы.

Цель работы: приобретение практических навыков получения пенопластов способом механического вспенивания.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение каждого компонента композиции, ознакомиться с оборудованием.

2. Получить пеноизделие.
3. Исследовать свойства полученного пенопласта.
4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные.
5. Составить отчет.

Оборудование: механическая мешалка с числом оборотов 1400 в минуту, технические весы, металлический стакан из нержавеющей стали вместимостью 2 л, секундомер, мерные цилиндры вместимостью 500, 50, 25 и 10 мл, мензурка вместимостью 500 мл, пробирки, форма для разлива пены.

Материалы: АВО-2 – агент вспенивания и отверждения, карбамидоформальдегидная смола УКС, метилоранж 1%-ный водный раствор.

АВО-2 – водный раствор триэтаноаминовых солей различных сульфированных спиртов эфирного ряда $C_8 - C_{20}$, например лаурилсульфаты и ортофосфорная кислота, разбавленная карбамидоформальдегидная смола УКС (до сухого остатка 40 – 45 %).

Методика выполнения

1. Преподаватель выдает конкретное задание на получение мочевиноформальдегидного пенопласта.
2. Получить у лаборанта необходимое оборудование и материалы.
3. Определить общую массу композиции m по формуле, кг

$$m = 1,2 \frac{V}{\rho},$$

где V – объем формирующей полости формы, m^3 ; ρ – плотность пенопласта, kg/m^3 . Рассчитать массу каждого компонента.

Для вспенивания отмерить равные по объему раствор АВО-2 и разбавленную карбамидоформальдегидную смолу (1:1). Раствор АВО-2 вливают в металлический стакан и взбивают мешалкой в течение 3 мин до полного исчезновения крупных пузырей. В полученную пену быстро вливают при вращающейся мешалке раствор смолы и перемешивают в течение времени, равного величине реактивности. Полученную пену выливают в форму и наблюдают процесс отверждения.

4. Определить стабильность и кратность АВО-2: вспенить в течение 3 мин 50 мл раствора АВО-2, пену быстро вылить (выложить) в мензурку, выровнять ее поверхность. По секундомеру отметить время стабильности пены T_1 , по истечении которого объем пены V_1 уменьшится на 10 %. После полного разрушения пены у раствора АВО-2 точно определяют объем V_2 и кратность K пены:

$$K = \frac{V_2}{V_1}.$$

5. Определяют реактивность смолы, быстро смешав 10 мл смолы в пробирке, 3 – 4 капли метилоранжа и 10 мл АВО-2, по секундомеру отмечают время первого появления крупных хлопьев (т.е. время гелеобразования).

6. Исследовать свойства полученного сухого пенопласта (температура сушки 50 °С, продолжительность 2 сут). По указанию преподавателя определить кажущуюся плотность, прочность при сжатии, линейную и объемную усадку, теплофизические свойства, влагопоглощение пенопласта. Сравнить полученные результаты со справочными данными.

Задание 2 (НИРС)

Используя методики, изложенные в задании 1, исследовать, как влияет на кратность, стабильность, структуру пены наличие в пене 0,1 мас.% ацетона или масел.

Задание 3 (НИРС)

Используя методики, изложенные в задании 1, исследовать, как влияет продолжительность перемешивания смолы со вспененным АВО-2 на качество пены и пенопласта.

Контрольные вопросы

1. Какие химические реакции протекают в процессе получения пенопласта?
2. Назначение компонентов вспенивающихся композиций.
3. Каковы перспективы развития способа получения пенопласта механическим вспениванием?

4. Достоинства и недостатки метода механического взбивания.
5. Можно ли получать ППВФ и МПВФ непрерывным методом? Ответ обоснуйте.
6. Какие вспенивающие вещества используют для получения эластичного и жесткого ППУ? Какими параметрами они характеризуются?
7. Какие основные химические реакции протекают при получении эластичного и жесткого ППУ? Напишите.
8. Какими свойствами характеризуются амортизирующие материалы и пенопласты?
9. Перечислите и охарактеризуйте основные методы получения эластичного и жесткого ППУ.
10. Перечислите основные области применения эластичного и жесткого ППУ.
11. Каковы назначение компонентов вспенивающихся композиций и их свойства?
12. В чем заключается отличие композиций для получения пенопласта с помощью внешнего подогрева от композиций для получения пенопластов заливочным методом?
13. Свойства эпоксидных пенопластов. Сравните их с пенопластами на основе других полимеров.
14. Факторы, влияющие на качество пенопласта.
15. Сравните методы получения пеноэпоксидов с точки зрения свойств пенопласта и с точки зрения экономики.
16. Основные области использования пеноэпоксидов.
17. Компоненты вспенивающейся композиции. Их свойства и назначение. Принципы подбора.
18. Причина высокой коррозионной активности пенопластов марки ФРП и способы их снижения.
19. Технологические факторы, влияющие на свойства пенопластов.
20. Цель и способы модификации пенопластов.
21. Свойства и применение пенопластов на основе ФФО.

Глава 5

ПЕНОПЛАСТЫ СО СПЕЦИАЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ

В настоящее время существуют два вида полимерных материалов, наполненных полым сферическим наполнителем, нашедших наиболее широкое применение. Это синтактные пенопласты, или сферопластики, и сотопласты. Синтактные пенопласты состоят из полимерной матрицы (связующего) и распределенных в ней полых сферических частиц (наполнителя). Сотопласты – полимерные материалы, которые представляют собой закономерно чередующиеся ячейки определенной формы. Синтактные пенопласты и сотопласты отличаются друг от друга как видом используемого для их приготовления сырья, так и технологией изготовления, поэтому рассмотрим их отдельно

5.1. Синтактные пенопласты

Сырье. В качестве полых наполнителей используют частицы сферической формы диаметром 1 – 500 мкм (лучше 20 – 70 мкм) с толщиной стенки 1,5 – 3 % диаметра, насыпной плотностью 70 – 500 кг/м³. Такие частицы называются микросферами, микробаллонами. Могут также использоваться микросферы диаметром 10 – 40 мм.

Полые сферические наполнители могут быть полимерными, стеклянными, углеродными, керамическими, металлическими. Наиболее широко используются стеклянные и фенолоформальдегидные микросферы. Основные требования, предъявляемые к полым микросферам: сыпучесть, прочность, бездефектность, влаго- и химическая стойкость, возможность изменения гранулометрического состава и коэффициента заполнения объема в широких пределах.

Сферические частицы из стекла получают в вертикальных трубчатых печах, тепловой режим в которых поддерживают сжиганием газа. Тонкодисперсную порошкообразную композицию на

основе натрий-боросиликатного стекла и соединений, разлагающихся при температуре плавления стекла с образованием газообразных продуктов, распыляют в нижнюю часть камеры печи. Композиция плавится во взвешенном состоянии; в процессе плавления разлагается газообразователь и выделяется газ, который раздувает оплавленные частицы стекла. Образующиеся полые сферические частицы перемещаются горячими газами в верхнюю (холодную) зону печи и там охлаждаются. Полученные частицы контролируют по размерам в форме, например, с помощью ситового анализа или флотации. Для устранения различия частиц по прочности их обрабатывают в камерах с высоким гидростатическим давлением, в которых разрушаются наименее прочные микросферы. Такая обработка приводит к повышению прочности синтактных пенопластов на 15 – 40 %.

В настоящее время перспективным полым наполнителем считаются микросферы энергетических зол – ценосферы. Ценосферы (рис. 14) это полые стеклокристаллические алюмосиликатные микросферы размерами в среднем от 20 – 50 до 400 – 500 мкм, которые образуются в составе летучей золы при высокотемпературном факельном сжигании угля.

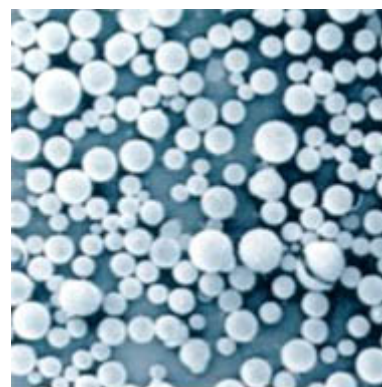


Рис. 14. Ценосферы при увеличении в 100 раз

Полые сферы из фенолоформальдегидных смол получают на дисковых распределительных сушилках. Композиция, состоящая из смолы (обычно раствора резольной феноло-формальдегидной смолы), газообразователя (диазобутиронитрила), ПАВ (ОП-4), с помощью форсунок подвергается тонкодисперсному распылению и потоком горячего воздуха переносится в сушилку. При попадании в зону высоких температур происходят разложение газообразователя, образование сферических частиц, нарастание вязкости и их отверждение. Микросферы на основе феноло-формальдегидных смол обладают прочностью в 3 – 5 раз меньше, чем стеклянные, для которых разрушающее гидростатическое давление составляет 7 – 12 МПа.

В качестве связующего для получения сферопластиков очень часто используют терморезактивные эпоксидные и полиэфирные смолы. Имеются сведения об использовании полиимидных связующих в изделиях специального назначения. В работах профессора В.Ю. Чухланова рассматривается новый класс термостойких синтактных пенопластов с кремнийорганическими связующими.

Связующее должно удовлетворять комплексу требований: низкая вязкость, легко регулируемое время гелеобразования, малый экзотермический эффект, низкие усадки в процессе отверждения, высокая адгезия и смачиваемость поверхности наполнителя, хорошая совместимость с модифицирующими добавками.

Изготовление синтактных пенопластов. Синтактные материалы перерабатывают в зависимости от типа связующего и содержания наполнителя различными способами: свободной заливкой, прессованием, литьем и экструзией. Процесс изготовления состоит в смешении микросфер со связующим, заполнении полученной композицией форм или конструкций и отверждении материала при комнатной или повышенной температуре с использованием давления или без него. В зависимости от соотношения связующего и полого наполнителя полуфабрикат может представлять собой вязкую жидкость (литьевой тип) или пасту (прессовочный тип). Полуфабрикаты можно получать двумя способами. При первом способе компоненты смешивают под вакуумом в герметичной емкости, заливают полученную композицию в формы (желательно под вакуумом) и отверждают. Способ характеризуется высокой производительностью и применяется для изготовления больших отливок, а также для заливки крупногабаритных конструкций. При втором способе сферы загружают в герметичную форму и создают в ней разрежение, в результате чего под действием атмосферного давления промежутки между сферами заполняются связующим. Полученную композицию можно отверждать в той же форме.

Для получения синтактных пенопластов из полуфабриката литьевого типа можно использовать различные виды смесителей периодического действия или заливочные установки полунепрерывного действия. Из пастообразных композиций изделия получают в пресс-формах под давлением 0,5 – 1,5 МПа.

При любых методах изготовления синтактных пенопластов качество конечных материалов существенным образом зависит от реологических свойств исходной композиции, наполненной микросферами. Установлено, что при содержании микросфер более 5 % композиции приобретают свойства тиксотропных систем: при увеличении напряжения сдвига их вязкость снижается, причем это снижение тем больше, чем выше содержание микросфер. Таким образом, смешивающие устройства должны обеспечивать такие скорости сдвига, при которых композиции максимально разжижаются. (В частности, для связующих на основе ненасыщенных олигомеров при содержании микросфер 45 – 50 % скорость сдвига должна быть $300 - 350 \text{ с}^{-1}$). Кроме того, в момент выхода композиции из смесителя ее вязкость должна быть низкой, чтобы обеспечить быстрое заполнение, однако дальнейшее повышение вязкости должно происходить достаточно быстро, чтобы исключить возможность расслаивания композиции из-за всплывания микросфер.

Свойства и применение синтактных пенопластов. Плотность синтактных пенопластов определяется в основном относительным содержанием микросфер в синтактных композициях. Нижний предел кажущейся плотности определяется количеством наполнителя, при котором наблюдается его наиболее плотная упаковка. В этом случае синтактные материалы обладают наиболее высокой удельной прочностью. При увеличении содержания наполнителя выше критического (67 об.%) количество связующего становится меньше свободного объема между микросферами. В результате не все микросферы обволакиваются пленкой связующего и монолитность системы нарушается, что приводит к появлению дефектных мест – пустот. При этом весь комплекс микроскопических свойств материала ухудшается.

Прочность, как и другие свойства синтактных пенопластов, определяется несколькими факторами: составом и соотношением связующего и наполнителя, методами получения и отверждения, физико-химией процессов, протекающих на границе раздела связующее–наполнитель. Синтактные пенопласты имеют высокую удельную прочность, равномерную плотность по объему, отсутствие расклинивающих давлений при заливке, низкое поглощение.

Свойства синтактных пенопластов на основе эпоксидных связующих марок ЭДС (со стеклянными микросферами) и ЭДМ (с фенольными микросферами) и на основе полиэфирных связующих марок СПС (со стеклянными микросферами) и СПМ (с фенольными микросферами) приведены в табл. 12.

Таблица 12

Свойства отечественных литевых и прессовочных синтактных материалов

Показатель	Марка синтактных пенопластов			
	ЭДМ	ЭДС	СПБ	СПС
Литьевые материалы				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	600 – 750	600 – 750	600 – 750	600 – 750
Разрушающее напряжение, МПа:				
при растяжении	42 – 14	19 – 25	5 – 8	10 – 13
сжатии	29 – 55	55 – 100	18 – 25	40 – 55
изгибе	15 – 25	25 – 42	10 – 12	20 – 25
Модуль упругости при сжатии, МПа	800 – 1500	1500 – 3000	300 – 500	900 – 1800
Ударная вязкость, кДж/м ²	1 – 3	3 – 7	1 – 2	1 – 2
Прессовочные материалы				
Кажущаяся плотность, кг/м ³	260-450	280-500	400-480	-
Разрушающее напряжение, МПа:				
при изгибе	3,5 – 10	4 – 15	3 – 5	-
сжатии	6 – 23	7 – 27	2 – 3	-
Модуль упругости при сжатии, МПа	15 – 43	10 – 40	22 – 43	-
Ударная вязкость, кДж/м ²	0,5 – 1,0	1,5 – 2,5	0,3 – 0,4	-

Прочностные свойства могут быть модифицированы несколькими путями. Простейший – отбраковка дефектных наполнителей – позволяет повысить прочность синтактных пенопластов на 15 – 25 и более 40 %. Используя надслой эластичного полимера, наносимый на наполнитель, можно добиться значительного снижения напряжения на границе раздела связующее–наполнитель и повысить относительное удлинение синтактных материалов с 1 до 10 %.

Другое важное преимущество синтактных пенопластов – низкое водопоглощение – обусловлено их закрытоячеистой структурой. При содержании микросфер менее 67 об.% водопоглощение синтактных

материалов очень слабо зависит от их кажущейся плотности, при более высоком содержании наполнителя водопоглощение резко увеличивается из-за очевидного нарушения целостности связующего – появления открытой пористости.

Для повышения водостойкости сферопластиков, содержащих стеклянные микросферы, применяют те же способы, что и для стеклопластиков – введение гидрофобно-адгезионных соединений в связующее (производных алкилалкоксисиланов) и аппретирование микросфер. В качестве аппретов применяют аминоэтоксисиланы (γ -аминопропилтриэтоксисилан). В табл. 13 приведено водопоглощение сферопластиков некоторых марок.

Таблица 13

Водопоглощение синтактных пенопластов

Давление, МН/м ²	Водопоглощение за 30 сут, %	
	ЭДС	ЭДС-А (аппретированные микросферы)
0,1	1 – 1,2	0,4 – 0,6
20	1,5 – 2,5	0,8 – 1,2
40	2,8 – 3,2	1,2 – 1,4
60	8 – 10	Не более 3

Как видно из табл. 13, сферопластики обладают малым водопоглощением, и при больших давлениях малое водопоглощение сочетается с высокой водостойкостью.

Сохранение прочности при сжатии после месячного пребывания под давлением 60 МПа для пластиков типа ЭДС и ЭДС-А составляет 80 и 95 % соответственно. Кроме того, синтактные пенопласты обладают высокими теплофизическими и диэлектрическими свойствами. Весьма высока у них и химическая стойкость.

Особенности свойств сферопластиков определяют области их использования. Из синтактных пенопластов изготавливают глубоководные поплавки и аппараты, устройства для проведения подводных спасательных работ, средства для ремонта гидротехнических сооружений, корпуса и перегородки подводных лодок. Они применяются в авиации и космической технике как конструкционные, теплоизоляционные и теплозащитные материалы. В последнее время появились сведения об использовании синтактных пенопластов в строительной отрасли.

5.2. Сотопласты

Сотовые структуры – общий вид продукции. Для производства продукции из сотовых структур используют непропитанные и пропитанные связующим крафт-бумаги, алюминиевые сплавы, арамидные бумаги, стеклопластики на основе различных видов тканей и связующих.

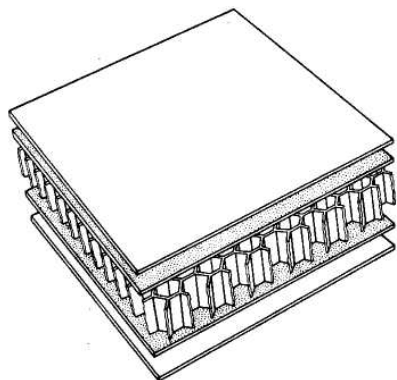


Рис. 15. Сотовая (сандвичевая) конструкция

Сотопласты служат легким наполнителем в многослойных (чаще всего в трехслойных) панелях (рис. 15). Виды ячеистых структур приведены на рис. 16.

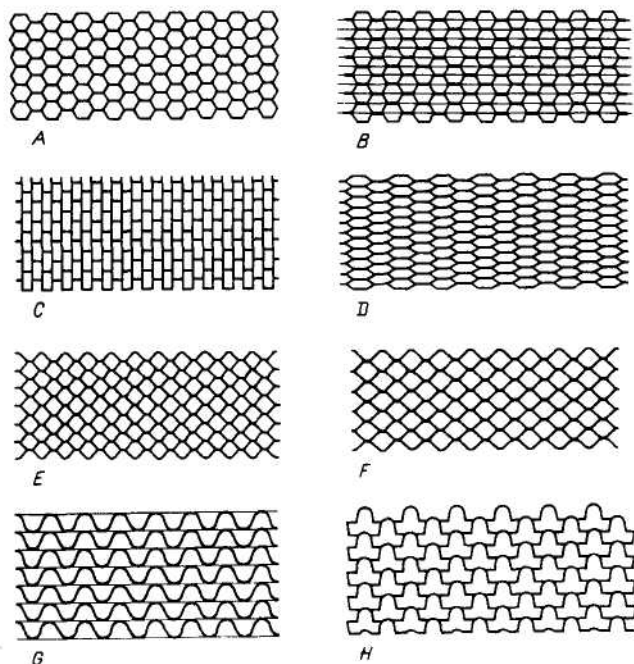


Рис. 16. Различные виды конфигурации ячеек в сотовых заполнителях

B и *C* могут быть получены только методом рифления. При производстве сотовой структуры

типа *F* из сплавов используется сварное соединение ячеек. В наполнителе *E* использован изгиб по одной оси, в *G* и *H* – по двум осям. Варианты *A*, *C* и *D* отличаются степенью растяжения сотового наполнителя: *C* – полностью растянутый; *D* – растяжение на 50%; *B* – структура с усиленными слоями, чередующимися с рифлеными.

Сотовая панель склеивается с несущими обшивками, что обеспечивает высокую жесткость панелей при малой массе. Сотопласты из-

готавливают из наполненных и ненаполненных пластиков в виде сотового блока, который разрезают на сотовые панели одинаковой или переменной высоты. Изготовление сотопластов – сложный процесс, состоящий

из множества операций, трудно поддающихся механизации. Обычно изготавливают гофрированные заготовки из ткани или бумаги, пропитанных заранее или в процессе формования связующим с последующим склеиванием заготовок в блок, который подвергают термообработке.

Прочность сотопластов, полученных этим методом, определяется прочностью склеивания гофрированных заготовок. Для повышения прочности соединения стенок применяют объемную тканевую заготовку с заданной формой ячеек. Тканевую заготовку растягивают, чтобы ячейки приобрели соответствующую форму, пропитывают смолой и подвергают термообработке.

Сотопласты из полимерной пленки, например полиэтилентерефталатной, получают химической сваркой заготовок, которым придают гофрированный вид в открытой пресс-форме нагреванием до 160 °С с последующим охлаждением до комнатной температуры.

Сотопласты – анизотропные материалы. Они имеют наиболее высокую прочность при сжатии в направлении, перпендикулярном несущим обшивкам. Прочность при сдвиге и отрыве соединения обшивки с готовой панелью существенно зависит от величины клеевых утолщений на торцах сотопластов и может быть повышена применением клеевой пленки.

Прочность сотопласта зависит от размера готовой ячейки и толщины ее стенок. Например, прочность сотопласта, полученного объемным ткачеством при применении полиамидного связующего с объемной массой 140 – 150 кг/м³, составляет 3,5 МПа, а у феноло-формальдегидного связующего и стеклянной ткани той же плотности – 4,8 МПа.

Панели с наполнителем из сотопластиков (сэндвич-панели) применяют в авиа- и судостроении как декоративные и звукопоглощающие материалы, в несущих конструкциях полов, переборок, кресел, лопастей вертолетов и других деталях самолетов и вертолетов. Высокие теплоизоляционные свойства сотопластов, полученных из стеклопластиков, обусловили их применение в создании наружной теплозащиты и теплоизоляции космических кораблей. Сотопласты из полиэтилентерефталатной пленки используют для теплоизоляции сосудов в криогенной технике.

Лабораторная работа 12

ПОЛУЧЕНИЕ СИНТАКТНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ

Цель работы: приобретение практических навыков получения пластиков с полым наполнителем, состоящим из полимерной матрицы (связующего) и распределенных в нем полых сферических частиц (наполнителя), которые в научной литературе имеют несколько названий: синтактные пенопласты или сферопласты.

Задание 1

1. Изучить свойства и назначение каждого компонента композиции, ознакомиться с оборудованием.
2. Получить пенопласт (марку указывает преподаватель).
3. Исследовать свойства полученного пластика с полым наполнителем.
4. Обработать и проанализировать полученные экспериментальные данные, сделать выводы о работе.
5. Составить отчет о работе.

Оборудование: весы технические; Z-образный смеситель вместимостью 500 мл; коэффициент заполнения 0,7; термошкаф с максимальной рабочей температурой 473 К; фарфоровый стакан вместимостью 500 мл; мензурка вместимостью 100 мл; форма для получения пенопласта; бумага для обкладывания формы; шпатели.

Материалы представлены в табл. 14.

Таблица 14

Состав композиции для изготовления пластиков с полым наполнителем

Компонент композиции	Рецептура, мас. %		
	Л	П	СП
Резольная смола СФЖ-309	75	50	25 – 40
Феноло-формальдегидные микросферы	25	50	75 – 60
Ценосферы (отходы газовых выбросов ТЭЦ)	25	50	75 – 60

Методика выполнения

1. Преподаватель выдает конкретное задание на получение пенопласта определенной марки.

2. Получить у лаборанта необходимые приборы, оснастку, сырье. Микросферы взвешивают (в соответствии с заданием) и высыплют в смеситель. Смолу выливают в смеситель при вращающейся мешалке тонкой струей. После смешения композицией заполняют трамбованием форму (обложенную бумагой или смазанную). Заполненную форму устанавливают в термошкаф для отверждения связующего.

При получении синтактных материалов использовать технологические операции, приведенные в табл. 15.

Таблица 15

Основные технологические операции получения пластика с полым наполнителем

Операция	Контролируемая величина	Интервал значений
Дозирование компонентов	В соответствии с заданием	
Связующее – смола СФЖ-309	Объем, мл	20 – 70
Наполнитель – микросферы	Масса, г	25 – 75
Смешение компонентов в Z-образном смесителе	Время, ч	0,25
	Температура, К	293
Формование полуфабрикатов в форму трамбованием	Температура, К	293
	Время, ч	2,0
Отверждение связующего (образцов в форме) в термошкафу	Температура, К	423

После отверждения образец извлекают из формы. Определить кажущуюся плотность, прочность на сжатие, водопоглощение, теплофизические свойства. Сравнить полученные результаты со справочными данными.

Задание 2 (НИРС)

Используя методики, изложенные в задании 1, исследовать влияние соотношения связующего и полого наполнителя на свойства полуфабриката пластика и газонаполненных изделий на их основе.

Для этого изготовить 3 партии полуфабриката при соотношении связующего (резольная смола СФЖ-309) и полого наполнителя (фенолоформальдегидные микросферы) по рецептурам Л, П, СП (см. табл. 14).

Задание 3 (НИРС)

Изучить влияние размера микросфер на свойства пластика, полученного со связующим резольная смола СФЖ-309 по рецептуре СП (см. табл. 14). Изготовить 3 образца и 3 фракции микросфер диаметром не менее 0,1; 0,25 – 0,63, более 0,63 мм.

Задание 4 (НИРС)

Аналогично заданию 3 изготовить 3 образца с другим полым наполнителем – ценосферами (см. табл. 14).

Лабораторная работа 13

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ТРЕХСЛОЙНОЙ ПАНЕЛИ С ЗАПОЛНИТЕЛЕМ ИЗ СТЕКЛОСОТОПЛАСТА

Методика выполнения

1. Рассчитать параметры сотопласта

Параметры сотопласта $\sigma_{сж}$ (рис. 16) в зависимости от заданной прочности при сжатии рассчитывают по формуле

$$\sigma_{сж} = \frac{\sigma_{сж.зад} f}{4\delta a},$$

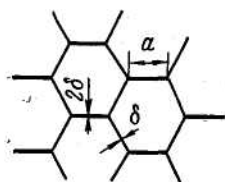


Рис. 16. Параметры ячейки сотопласта

где $\sigma_{сж.зад}$ – заданная величина прочности при сжатии трехслойной панели, кгс/см²; f – площадь одной ячейки сотопласта, см² (для шестигранной ячейки

$f = \frac{3\sqrt{3}}{2} a^2$); δ – толщина стенки ячейки, см; a –

длина стороны ячейки, см; $4\delta a$ – площадь поперечного сечения стенок ячейки F с учетом четырех «смежных» стенок:

$$F = a \left(2\delta + 4 \frac{\delta}{2} \right) = 4\delta a.$$

2. Выбрав стеклотекстолит для изготовления сотопласта (см. табл. 16), подставить в формулу соответствующее значение предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$. При этом необходимо учитывать, что направление сжимающего напряжения (по основе или по утку) определяется расположением нитей основы в стеклоткани при изготовлении сотопласта.

Таблица 16

Пределы прочности при сжатии стеклотекстолитов

Сжимаемое напряжение, кгс/см ²	Стеклотекстолит				
	КАСТ-В	КАСТ-П	ВФТ-С	ЭФ 32-301	ФН
Вдоль основы	715	1415	1650	2600	1070
Вдоль утка	710	625	1100	1930	780

При расчете параметров сотопласта возможны два варианта. По первому варианту, выбрав размер ячейки a , определить толщину стенки ячейки δ . По второму варианту, наоборот, задавшись толщиной стенки δ , определить размер ячейки a . В обоих случаях следует проверить устойчивость стенок стеклосотопласта по формуле

$$\sigma_{кр} = A \left(\frac{100\delta}{a} \right)^2 \geq \sigma_{сж},$$

где $\sigma_{кр}$ – критическое напряжение сжатия, при котором наступает потеря устойчивости сотопласта, если считать грани ячеек жестко заделанными по всем кромкам (в готовой панели), кгс/см²; A – коэффициент, выбираемый по табл. 17 в зависимости от соотношения параметров стенки ячейки $\gamma = h/a$, где h – толщина сотопласта (обычно $h = 8$ мм).

Таблица 17

Коэффициент A при сжатии с потерей устойчивости

Показатель	Направление сжатия									
	Вдоль основы					Вдоль утка				
	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5
$\gamma = h/a$	0,50	0,75	1,0	1,25	1,50	0,50	0,75	1,0	1,25	1,5
A	262	142	109	104,5	89,5	186	114	105,7	88	81,1

После проверки параметров ячейки сотопласта и выбора компонентов для изготовления стеклотекстолита приступить к формированию трехслойной панели.

3. Изготовить сотопласт

В зависимости от рассчитанного параметра ячейки стеклосотопласт изготовить одним из трех способов: химической сваркой гофрированных заготовок, склеиванием гофрированных заготовок или пропиткой стеклосот.

Применяя способ № 1 (химическая сварка) или способ № 2 (склеивание), изготовить стеклосотопласт со следующими параметрами: $h = 8$ мм, $a = 6$ мм, σ – расчетная величина.

Изготовление сотопласта способами 1-м или 2-м начинать с раскраивания стеклоткани, пропитанной связующим и высушенной для удаления растворителя. Раскраивать вдоль основы или утка в зависимости от направления, выбранного при расчете на прочность сотопласта. Длина тканевых заготовок должна обеспечивать длину гофров не менее 120 мм. Ширина заготовок должна быть равной 60 мм. Количество заготовок n стеклоткани рассчитывают из отношения размеров сотоблока и гофра:

$$n = \frac{8 \cdot 120 \cdot 240}{\frac{\sqrt{3}a}{2} \cdot 60 \cdot 120}.$$

Гофрирование заготовок производить в приспособлении, показанном на рис. 17, с заданным параметром гофров a (не менее 6 мм во избежание разрушения стекловолокон ткани). Для этого приспособление установить между нагреваемыми плитами ручного гидропресса. Для предотвращения прилипания гофров формирующую поверхность выложить целлофаном.

Режим отверждения определяется типом связующего. В случае последующей химической сварки гофров технологическая выдержка при их прессовании сокращается на 30 %.

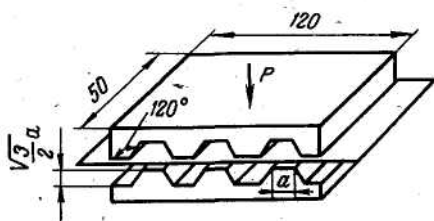


Рис. 17. Схема приспособления для прессования гофров

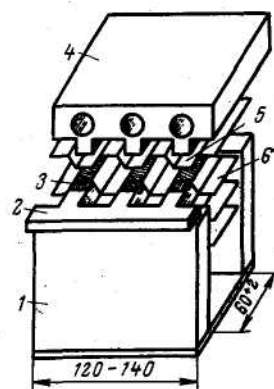


Рис. 18. Схема приспособления для сборки сотопласта

Способ № 1 – химическая сварка гофров

После удаления целлофана собрать гофры в сотоблоки. На рис. 18 представлена схема приспособления для сборки сотоблока, которое устанавливают между плитами ручного гидропресса. Приспособление состоит из основания 1, вилки 2 и гребенки 4, снабженной нагревательными элементами 3. Для предотвращения больших тепловых потерь на поверхность гребенки наносят прессшпан или кремнийорганическую резину. Одновременно эта прокладка выравнивает давление в зоне контакта гофров и облегчает выдвижение вилки после присоединения очередного гофра. При сборке гофры 5 соединяют по выступающим поверхностям. Зажатые между вилкой 2 и гребенкой 4 под давлением 30 – 50 кгс/см² гофры по месту соединения прогреваются контактным способом. По мере наращивания сотоблок 6 заполняет свободное пространство в основании 1. Продолжительность химической сварки каждого гофра при 160 – 200 °С в зависимости от типа и степени отверждения связующего составляет 1 – 2 мин.

Способ № 2 – склеивание гофров

Стыкуемые поверхности гофров очистить от целлофана, слегка протереть тампоном, смоченным в ацетоне, и нанести на них один из клеев. После открытой выдержки, проведенной для удаления части растворителя из клеевой пленки, собрать гофры в сотоблоки с помощью приспособления, показанного на рис. 18. Скорость сборки гофров и температурный режим зависят от марки клея.

Способ № 3 – пропитка стеклосот

Способ заключается в пропитке отверждающимся связующим заготовки сотопласта, полученного из нескольких слоев стеклоткани, соединенных клеевыми полосами так, что в растянутом состоянии образуются ячейки заданной формы. Исходные параметры: $h = 8$ мм, δ – в зависимости от толщины пропитанной связующим ткани; a – расчетная величина. Раскрой ткани и определение числа тканевых заготовок описаны выше. Особенность способа № 3 состоит в том, что раскраивается стеклоткань, не пропитанная связующим. Для соединения заготовок можно использовать один из клеев.

Клеевые полосы нанести на стеклоткань кистью с применением пазового шаблона или рифленным роликом. Ширина паза или валка определяется величиной a (рис. 19). Для получения правильной шестигранной ячейки расстояние между клеевыми полосами должно равняться $3a$. Часть растворителя удалить открытой выдержкой согласно режиму, указанному преподавателем. Затем слои стеклоткани уложить так, чтобы в сечении клеевые полосы расположились в шахматном порядке (см. рис. 19).

Пакет сотоблока отпрессовать на гидропрессе с ручным управлением по режиму, принятому для выбранного клея. Для клея БФ-2 рекомендуется, например, следующий режим прессования:

- 1) пакет сотоблока поместить между холодными плитами пресса и в течение 20 мин нагревать до $100\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 2) создать давление, равное $0,2\text{ кгс/см}^2$ и нагревать до $150\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 3) повысить давление до 5 кгс/см^2 и выдержать 1 мин;
- 4) снизить давление до $0,5\text{ кгс/см}^2$ и в течение 1,5 ч выдержать при этом давлении и температуре $140 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$;
- 5) водяным охлаждением плит пресса снизить температуру пакета до $40 - 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ и снять давление.

Стеглосоты растянуть и укрепить в приспособлении (рис. 20).

Пропитку стеклосот осуществить окунанием заготовки, растянутой на металлической рамке, на 2 мин в раствор связующего, например в бакелитовый лак марки А плотностью $940 - 960\text{ кг/м}^3$.

Для сушки использовать пластину (рис. 21), вращающуюся со скоростью 20 – 30 об/мин, для того чтобы избежать потеков связующего и повысить однородность пропитки. Если одновременно обдувать сотоблок теплым воздухом, то продолжительность сушки составит 1 ч (при комнатной температуре – до 6 ч).

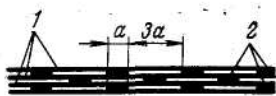


Рис. 19. Схема сборки пакета из листов стеклотекстолита (1) с клеевыми полосами (2)

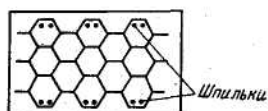


Рис.20. Закрепление сотовых заготовок на рамках

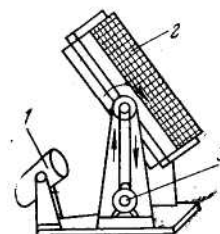


Рис. 21. Приспособление для сушки сотопластов: 1 – вентилятор; 2 – сотопласт; 3 – электродвигатель

Связующее отверждать в термощкафу, в котором для бакелитового лака поддерживать следующий режим: нагреть до 100 °С и выдержать при этой температуре 10 мин, нагреть до 160 – 170 °С и выдержать при этой температуре 1 ч.

4. После изготовления сотопласта любым из трех рассмотренных способов найти его кажущуюся плотность, для чего определить массу и габариты сотоблока. Затем разрезать его на ленточнопильной установке на плиты толщиной 8 мм. Торцевые части сотовых плит тщательно очистить от пыли и протереть растворителем.

5. Подготовить обшивки панели

Из листового стеклотекстолита толщиной 1 мм вырезать две заготовки размерами 120 × 240 мм. Каждую из них с одной стороны зашкурить и тщательно протереть тампоном, смоченным в растворителе (спирте, ацетоне).

Для приклеивания обшивок к сотозаполнителю рекомендуется использовать пленочные клеи. Клеевую пленку прикатать либо непосредственно к склеиваемой поверхности обшивки, либо к подслою клея на обшивке. Порядок нанесения подслоя описан в способе № 1.

Клеевые пленки прикатать холодным или горячим роликом. Температуру, до которой нужно нагреть ролик, установить опытным путем в зависимости от марки клея.

При отсутствии клеевой пленки ее можно изготовить заранее поливом или нанесением на стеклосетку клеевого раствора. Расход клея составляет 1200 – 1400 г/м². Воздушной сушкой снижают содержание летучих в клеевой пленке до 10 %.

6. Собрать панель

Для сборки панели используют ограничительную форму. Поместив на дно приспособления одну из обшивок клеевой пленкой вверх, уложить на нее сотовый наполнитель, как показано на рис. 22. Между собой заготовки не склеивать, а соединять ячейка в ячейку или по выступающим граням.

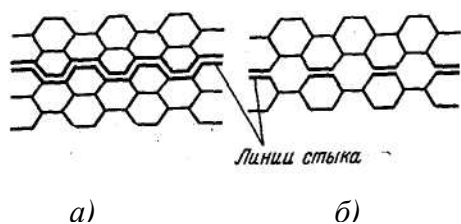


Рис. 22. Виды стыка заготовок сотонаполнителя: а – ячейка в ячейку; б – по выступающим граням

После установки второй панели и крышки приспособление поместить между плитами гидропресса с ручным управлением. Собранный трехслойную панель фиксировать, нагревая по режиму, зависящему от марки клея. Для клеевой пленки рекомендуется следующий режим прессования:

- 1) создать давление, равное 1 кгс/см², и равномерно нагревать до 180 °С;
- 2) повысить давление до 3 кгс/см² и при 180 °С выдержать 2 ч с подпрессовкой в течение первого часа через каждые 10–15 мин.

Контрольные вопросы

1. Дайте классификацию методов получения сотопластов.
2. Назовите особенности рассмотренных способов формования трехслойных конструкций.
3. Объясните причину увеличения модуля упругости конструкций с введением наполнителя.

4. Назовите возможные области использования трехслойных конструкций.

5. Назовите основные способы производства полуфабрикатов для получения пластика с полым наполнителем.

6. В каком случае при получении синтактных пенопластов можно добиться минимального значения его кажущейся плотности?

7. Назовите области применения синтактных пенопластов.

8. Чем определяются физико-механические свойства данных пеноматериалов?

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рецептуры и технологии получения газонаполненных пластических масс, представленные в учебном пособии, на протяжении обозримого будущего будут представлять значительный интерес для большинства отраслей науки и техники.

Исходя из ограниченности природных энергоносителей и необходимости их экономии, можно с уверенностью прогнозировать, что газонаполненные пластмассы в силу их уникальных теплофизических характеристик получат дальнейшее значительное распространение в промышленном и гражданском строительстве.

Несомненно, газонаполненные материалы, такие как интегральные пенопласты, синтактные пенопласты, сотопласты, сочетающие в себе высокую прочность и низкую теплопроводность, будут находить дальнейшее применение в автомобилестроении, судостроении, авиационной и космической технике. В ближайшее время можно ожидать появление принципиально новых газонаполненных материалов, например композиционных газонаполненных материалов, в которых в качестве газонаполненных элементов будут использоваться полые неорганические и органические волокна. Такие газонаполненные материалы будут сочетать в себе малую плотность и высокую прочность, сравнимую с прочностью современных композиционных материалов – стеклопластиков и углепластиков.

Таким образом, перспектива увеличения промышленного выпуска газонаполненных материалов сохранится во всех промышленно развитых странах. В связи с этим данное учебное пособие весьма актуально не только для студентов, но и для аспирантов и научно-технических работников, занимающихся изучением процессов переработки полимерных материалов.

Техника безопасности при работе в лаборатории

Прежде чем приступить к работе, нужно изучить имеющиеся в каждой химической лаборатории инструкции по технике безопасности, противопожарным мероприятиям, оказанию первой помощи при несчастных случаях. Эти инструкции составляются на основании действующей Системы стандартов безопасности труда (ССБТ).

Общие правила работы

1. Во время работы в лаборатории соблюдайте чистоту, тишину и порядок. Беспорядочность, поспешность или неряшливость часто приводят к несчастным случаям. Поэтому запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории, и отвлекать их. Все работы в лаборатории должны проводиться в хлопчатобумажных халатах, застегивающихся спереди. Для защиты глаз от химических ожогов и механических повреждений следует пользоваться очками типа ОЗО (открытые защитные очки) или защитной маской С-40 из органического стекла. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения и одному работать в лаборатории.

2. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя.

3. Запрещается производить в лаборатории какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.

4. Приступайте к каждой работе только с разрешения руководителя и после полного уяснения всех ее операций. План работы должен быть записан в рабочем журнале и утвержден подписью руководителя.

5. Перед проведением каждой операции тщательно осмотрите аппаратуру и посуду, убедитесь в том, что установка или прибор собраны правильно и что взятые химические вещества соответствуют указанным в работе. Немедленно сообщайте лаборанту или преподавателю о замеченной неисправности электрической проводки, газовой и водопроводной сети, лабораторных аппаратов и приборов, аналитических весов, вакуум-насосов, тяги и т. п.

6. Перед тем как начать загрузку реагентов, нужно тщательно осмотреть прибор и убедиться в том, что он правильно собран, а при наличии мешалки проверить ее работу. Внутреннее пространство любого прибора, не предназначенного для работы под давлением или под вакуумом, во избежание взрыва всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

7. При работе с газовыми горелками необходимо следить за тем, чтобы:

- газовые горелки стояли на керамической или асбестовой подставке;
- поблизости не было легковоспламеняющихся веществ;
- пламя не отрывалось от горелки и не проскакивало внутрь нее. В последнем случае горелку нужно погасить, дать остыть и лишь затем зажечь.

8. Рабочее место содержите в чистоте и порядке, не загромождайте его посудой, бумагой и материалами.

9. Не пейте воду в лаборатории, не принимайте пищу, не курите; никотин часто притупляет восприятие предупреждающих запахов токсичных веществ.

10. Во всех лабораториях должны быть противопожарные асбестовые одеяла, ящики с песком, совок, углекислотные огнетушители вместимостью 2,5 и 8 л (ОУ-2, ОУ-5, ОУ-8).

В случае возникновения пожара надо прежде всего погасить горелки, выключить газ и плитки, унести находящиеся поблизости горючие вещества, а затем тушить пламя углекислотным огнетушителем, песком или использовать противопожарное асбестовое одеяло. Песок применяют при загорании небольших количеств веществ. Углекислотные огнетушители служат для тех же целей, но при больших очагах пожара, а также для тушения электропроводки и электроустановок.

Воду нельзя применять для тушения горящих жидкостей, не смешивающихся с водой. Будучи легче воды, они образуют на ее поверхности тонкую пленку, что приводит к распространению и усилению пожара. Водой нельзя тушить электропроводку и электроустановки, находящиеся под напряжением.

Если загорелась одежда, то на пострадавшего следует набросить противопожарное асбестовое одеяло. Пострадавший должен броситься на пол и, перекаtywаясь по полу, гасить горящую одежду. Пострадавшему нельзя давать бежать.

11. Прежде чем приступать к работе в лаборатории, студент должен сдать экзамен по технике безопасности и противопожарным мероприятиям.

12. Уходя из лаборатории, проверьте, выключены ли газ, вода и электричество на вашем рабочем месте.

ПРИЛОЖЕНИЕ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВОЙСТВ ГАЗОНАПОЛНЕННЫХ ПЛАСТМАСС

1. *Определение влагопоглощения пенопластов*

Оборудование: штангенциркуль, эксикатор, разрывная машина, технические весы.

Материалы: пенопласт, дистиллированная вода. Пенопласт кондиционируется в течение 24 ч при температуре $T = 23 \pm 2$ °С.

Методика выполнения

1. Изготовить образцы кубической формы с длиной ребра $30 \pm 0,3$ мм (не менее трех для каждого материала) без видимых дефектов поверхностной пленки.
2. Измерить размеры и определить первоначальную массу образца.
3. Образцы поместить в эксикатор. Эксикатор предварительно заполняют водой в нижней части, образцы размещают на сетке над водой.
4. Образцы выдержать в плотно закрытом эксикаторе, в течение 24 ч, если в ТУ на материал не оговаривается конкретное время. Относительная влажность 98 %.
5. По истечении указанного времени образцы вновь взвешивают и определяют водопоглощение B , %:

$$B = \frac{m_1 - m_0}{m_0} 100,$$

где m_0 – масса исходного образца, г;

m_1 – масса образца после выдержки в эксикаторе, г.

2. *Определение водопоглощения пенопластов*

Оборудование: весы, позволяющие проводить гидростатическое взвешивание, сосуд цилиндрический диаметром 120 мм и высотой 240 мм, штангенциркуль, рамка для выдержки образцов в воде и гидростатического взвешивания.

Материалы: жесткий пенопласт (феноло-формальдегидный, эпоксидный, с угольным наполнителем), дистиллированная вода.

Методика выполнения

1. Изготовить образцы в виде куба с ребром $50 \pm 0,5$ мм. При толщине испытуемого материала менее 50 мм изготовить образец высотой не менее 15 мм. Количество образцов не менее 5 штук. Они должны иметь ровную поверхность без видимых дефектов ячеистой структуры.

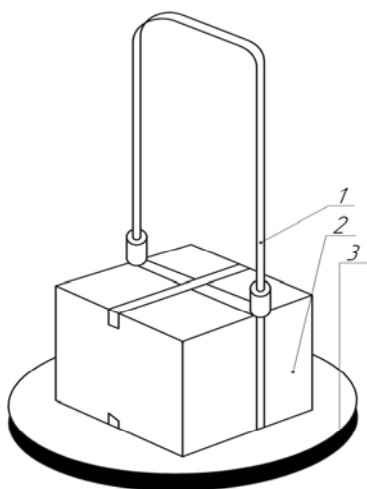


Рис. П1. Проволочная рамка для определения водопоглощения:
1 – рамка; 2 – образец; 3 – груз

2. Определить линейные размеры, первоначальный объем и полную геометрическую поверхность образцов (рис. П1).
3. Поместить образцы в проволочные рамки и опустить в открытый сосуд с дистиллированной водой так, чтобы слой воды над образцом был 50 мм. Температура воды $T = 23 \pm 2$ °С.
4. Через 1 мин провести первое взвешивание образца с рамкой в воде, выдержать образцы в погруженном состоянии в течение 7 сут.
5. Провести повторное взвешивание. Непосредственно перед каждым взвешиванием удалить с поверхности образца пузырьки воздуха стеклянной палочкой. После повторного взвешивания не более чем через минуту измерить линейные размеры образца и его объем.
6. Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальному объему W_V в процентах:

$$W_V = \left(\frac{m - m_0}{V_0 \rho} + \frac{V - V_0}{V_0} \right) 100,$$

где V_0 – объем образца до испытаний, см^3 ;

V – объем образца после испытаний, см³;

ρ – плотность воды при температуре $T = 23 \pm 2$ °С, г/см³;

m_0 – масса образца с рамкой в воде по истечении 1 мин выдержки в воде, г;

m – масса образца с рамкой в воде по истечении 7 сут выдержки в воде, г.

Водопоглощение пенопласта по отношению к первоначальной полной поверхности, см³/м²

$$W_S = \left(\frac{m - m_0}{S\rho} + \frac{V - V_0}{S} \right) 10^4,$$

где S – полная геометрическая поверхность образца, см³.

3. Определение кажущейся плотности пенопластов

Оборудование: весы с погрешностью взвешивания не более 0,5 % определяемой величины, штангенциркуль, мерный цилиндр.

Материалы: образцы (блоки) жестких и эластичных пенопластов.

Методика выполнения

1. Изготовить из плит (блоков) путем механической обработки образцы в форме куба или параллелепипеда со сторонами 100×100×100 мм или с любыми другими гранями, исходя из положения: чем больше образец, тем точнее полученный результат. Для испытания необходимо не менее трех образцов.
2. Измерить линейные размеры образцов с помощью штангенциркуля или путем вытеснения воды.
3. Определить массу образца с погрешностью не более 0,5 % от определяемой величины.
4. Рассчитать кажущуюся плотность каждого образца.

$$\rho = \frac{m}{V} 10^6,$$

где ρ – кажущаяся плотность пенопласта, кг/м³;

m – масса образца, г;

V – объем образца, мм³.

Отличие в определении кажущейся плотности у интегральных пенопластов заключается в необходимости сохранения краевой зоны.

При изготовлении пенопласта методом литья под давлением обмеряют и взвешивают целиком все изделие. В случае использования других методов получения вырезают образцы, размерами 100×100 мм и толщиной, соответствующей толщине плиты.

4. Определение прочности при сжатии, растяжении и изгибе жестких пенопластов

Оборудование: универсальная разрывная машина, обеспечивающая изменение нагрузки с погрешностью не более 1% измеряемой величины, штангенциркуль.

Материалы: образцы (блоки) жестких пенопластов.

Методика выполнения

1. Изготовить из плит (блоков) путем механической обработки образцы, форма и размеры которых приведены на рис. П2.

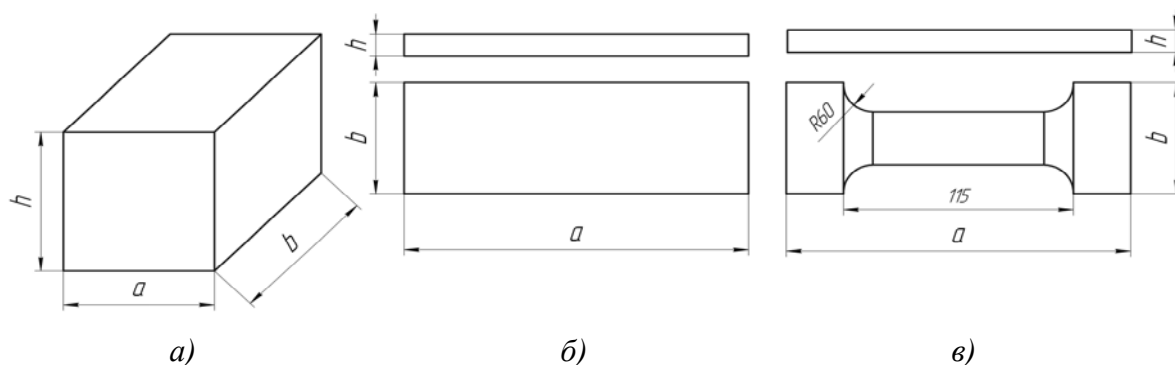


Рис. П2. Форма и размеры образцов для сжатия: а – куб; б – пластина; в – лопатка; ($a=b=h=30$ мм), изгиба ($a=210$ мм; $b=50$ мм; $h=15$ мм) и растяжения ($a=200$ мм; $b=30$ мм; $h=15$ мм)

2. Измерить с точностью до 0,1 мм линейные размеры приготовленных образцов.
3. Включить универсальную испытательную машину. Для испытания высокопрочных пеноизделий с большой плотностью можно использовать разрывную машину с максимальным усилием 6000 кг. Для испытаний легких, непрочных пенопластов можно использовать машину, представленную на рис. П3, с диапазоном измерения 0 – 50, 0 – 100, 0 – 250 кг.

Универсальная разрывная машина А1-102 работает следующим образом (см. рис. ПЗ): устанавливают сменный груз 11, и соответствующую этому грузу шкалу 6. Включают машину следующим образом: переключают 4 в положение «Вкл» и нажимают одновременно кнопки 3 и 12, нажатие на кнопку 12 должно быть более 1 – 1,5 с. Если машина не включается, одновременное нажатие необходимо повторить. Установить (закрепить) испытываемый образец в зажимах 7. Установить заданную скорость перемещения (обычно минимальную) 9 и направление перемещения 10, при сжатии и изгибе – вверх, при растяжении – вниз. Испытания проводить до разрушения образца или до достижения заданной деформации.

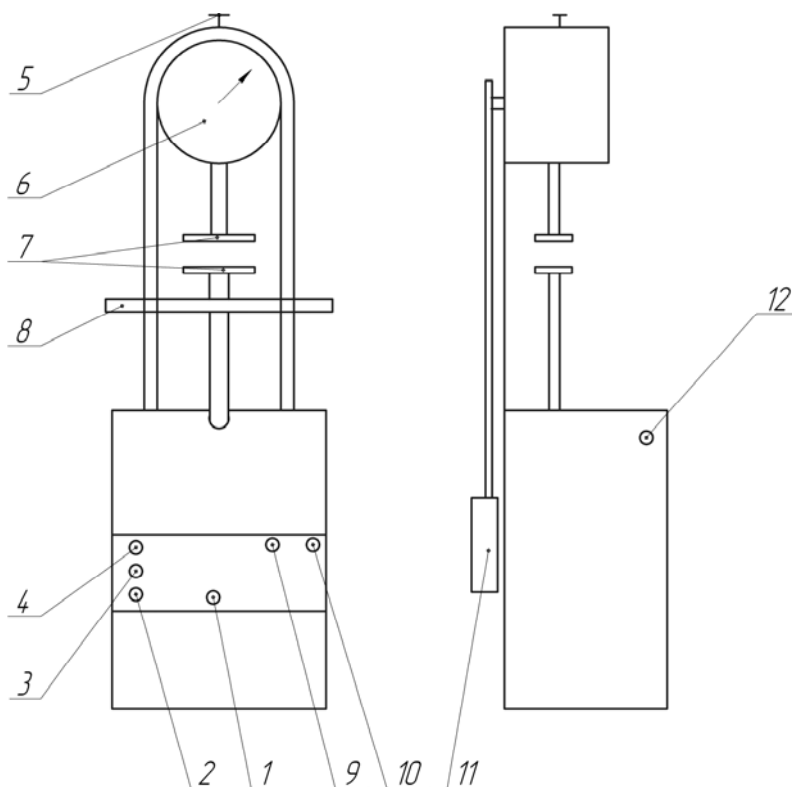


Рис. ПЗ. Универсальная испытательная машина А1-102: 1 – кнопка аварийной остановки; 2 – переключатель «включено-выключено»; 3 – кнопка пуска; 4 – кнопка остановки машины; 5 – рычажок смены шкал; 6 – шкала нагрузки; 7 – сменные комплекты сжимающих прокладок и приспособлений для испытания на изгиб и растяжение; 8 – рейка для помещения образца на изгиб; 9 – регулятор скорости перемещения подвижного стола; 10 – регулятор направления движения стола; 11 – сменные грузы; 12 – муфта выключения

4. При растяжении образцы нагружают до разрушения, при сжатии или изгибе – до разрушения или до 10%-ного сжатия (при испытании на сжатие) или до предельного прогиба ($\epsilon_{пр}=8,75$ мм), если образец не разрушается. При растяжении записывают диаграмму «нагрузка – деформация».

При испытании на сжатие прочность при сжатии и растяжении σ_p рассчитывается по формуле

$$\sigma_p = \frac{P}{S},$$

где P – усилие, соответствующее разрушению образца или 10%-ной деформации;

S – площадь начального поперечного сечения образца.

Модуль упругости при сжатии $E_{сж}$ или растяжении E_p , МПа, вычислить по формуле

$$E = \frac{\Delta P l_0}{\Delta l S},$$

где ΔP – разница по нагрузке между двумя точками участка линейного подъема диаграммы «нагрузка-деформация»;

Δl – приращение деформации на этом участке;

l_0 – первоначальная расчетная длина образца;

S – первоначальная площадь поперечного сечения рабочей части образца.

При испытании на изгиб прочность при изгибе определяют по следующей формуле:

$$\sigma_{и} = \frac{3P_{и}l}{2bh^2},$$

где $P_{и}$ – изгибающая нагрузка в момент разрушения образца или при достижении заданного прогиба;

l – расстояние между опорами;

b, h – высота и ширина образца (см. рис. П2).

5. Определение адгезии жестких пенопластов к конструкционным материалам

Метод предназначен для оценки адгезионной прочности пенопластов к металлам и другим конструкционным материалам. Сущность метода заключается в определении максимального усилия и последующем расчете предельного напряжения, требуемого для разрушения связи между пенопластом и конструкционным материалам под действием растягивающих сил, нормальных к плоскости контакта материалов.

Оборудование: универсальная разрывная машина, обеспечивающая изменение нагрузки с погрешностью не более 1 %. Испытания следует проводить в приспособлении, установленном в захват испытательной машины (рис. П4). Приспособление должно обеспечить строгое совпадение продольной оси испытуемого образца с направлением прилагаемого усилия.

Материалы: в зависимости от технологии получения пенопласта, образцы для испытаний приготавливают следующим образом:

а) для определения адгезии пенопластов, получаемых методом напыления или свободного вспенивания, образцы приготавливают путем напыления или заливки композиции в металлическую коробку, в днище которой укреплены диски из конструкционного материала (рис. П5). После вспенивания и отверждения с помощью механической обработки пеноматериал доводится по диаметру до размеров диска ($d = 50 \pm 0,5$ мм), а по высоте – до 30 ± 1 мм. Полученные таким образом образцы попарно склеивают эпоксидным клеем (смола ЭД-5 с полиэтиленполиамином в качестве отвердителя, взятыми в соотношении 10:1);

б) для определения адгезии пенопластов, получаемых вспениванием в закрытых объемах, образцы приготавливают заливкой композиции в закрытую форму с помещенными в нее дисками из конструкционного материала, закрепленными в крышке и днище строго напротив друг друга. После стадий вспенивания и отверждения с помощью механической обработки пенопласт доводится по диаметру до размеров диска, а по высоте – до 60 ± 1 мм.

Для испытания используют не менее пяти образцов. Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423- 66 в течение 24 ч при температуре $T = 23 \pm 2$ °С, если в стандартах или технических условиях на материал нет иных указаний.

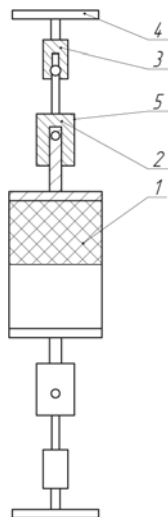


Рис. П4. Приспособление для испытаний: 1 – образец; 2, 3, 5 – шарнирное сочленение; 4 – захваты машины

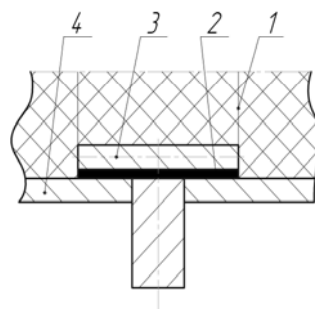


Рис. П5. Подготовка образца: 1 – контур образца; 2 – резиновый уплотнитель; 3 – диск; 4 – днище

Прочность связи пенопласта с конструкционным материалом σ_a , МПа, определяют по формуле

$$\sigma_a = \frac{P_{\max}}{S}, \quad (*)$$

где P_{\max} – максимальное усилие при отрыве или разрушении образца, Н;
 S – площадь поперечного сечения образца, мм².

6. Определение адгезии жестких напыленных пенопластов к конструкционным материалам

Метод предназначен для оценки прочности адгезионной связи по первому слою напыленных пенопластов с металлами и другими конструкционными материалами. Сущность метода заключается в определении максимального усилия и последующем расчете предельного

напряжения, требуемого для нарушения связи между пенопластом и конструкционным материалом под действием растягивающих сил, нормальных к плоскости контакта материалов.

Отбор проб

Для определения адгезии пенопластов изготавливают образцы путем напыления пенопласта на плиты из конструкционного материала размерами 400×400 мм. После вспенивания и отверждения с помощью механической обработки верхний слой пеноматериала срезают до толщины первого напыленного слоя, но не менее 6 мм. Затем вырезают образцы размерами 40×40 мм. На полученные таким образом образцы наклеивают с помощью эпоксидного клея площадки прямоугольной формы размерами 40×40 мм из стали Ст.3. Поверхность площадок необходимо обезжирить. Для испытания используют не менее пяти образцов.

Оборудование: универсальная разрывная машина, обеспечивающая изменение нагрузки с погрешностью не более 1 %. Испытание образцов следует проводить в специальном приспособлении, установленном в захватах испытательной машины (рис. П6). Приспособление устроено так, что позволяет продвигать плиту с образцами под центр верхнего захвата. В верхний зажим машины вставляется переходник с шарнирным сочленением. Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423-66 в течение 24 ч при температуре $T = 23 \pm 2$ °С, если в стандартах или технических условиях на

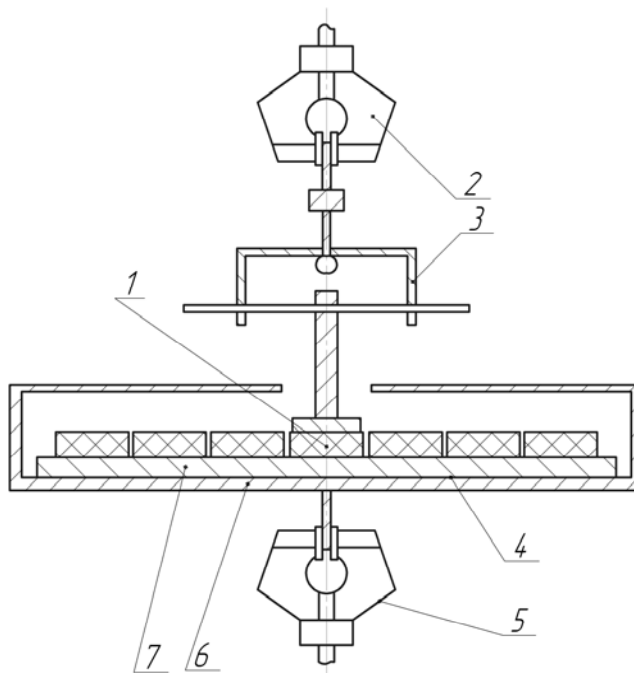


Рис. П6. Приспособление для испытаний:
1 – образец с приклеенной к нему площадкой; 2, 5 – захваты машины; 3 – шарнирное сочленение; 4 – образцы; 6 – приспособление; 7 – плита из конструкционного материала

материал нет иных указаний. Испытания проводят при температуре 23 ± 2 °С и скорости раздвижения захватов 5 ± 1 мм/мин. Растяжение проводят до разрушения или отрыва образца.

Прочность связи пенопласта с конструкционным материалом определяют по формуле (*).

7. Определение эластичности по отскоку эластичных пенопластов

Определение полезной упругости эластичных пенопластов заключается в измерении доли энергии, возвращенной образцом, по отношению к энергии свободно падающего маятника.

Оборудование: маятниковый эластомер. Боек маятника должен иметь полусферическую форму с радиусом закругления 15 мм, а расстояние от оси вращения маятника до центра удара должно быть 200 мм. Запас энергии маятника в верхнем положении должен составлять 0,2 Дж. Эластомер устанавливают на столе строго горизонтально по имеющемуся на нем уровню.

Материалы: для испытаний используют образцы размерами $50 \times 50 \times 45$ мм, без видимых дефектов ячеистой структуры. Для испытания используют не менее трех образцов. Перед испытанием образцы кондиционируют по ГОСТ 12423-66 в течение 24 ч при температуре $T = 23 \pm 2$ °С, если в стандартах или технических условиях на материал нет иных указаний. Перед испытанием образцы подвергают 8 – 10-кратному сжатию до 70 – 80 % их начальной высоты и дают свободно «отдыхать» не менее 10 мин.

Испытания проводят при температуре 23 ± 2 °С. Образец устанавливают так, чтобы полусферический боек маятника касался середины его наружной поверхности. Маятник поднимают в исходное положение, где он удерживается защелкой. При открытии защелки свободно падающий маятник ударяет по образцу. При этом стрелка на шкале прибора фиксирует величину полезной упругости материала. По каждому образцу производят пять ударов. Подлежат учету показания третьего, четвертого и пятого ударов. За результат испытания принимают среднеарифметическое из показаний третьего, четвертого и пятого ударов для всех образцов, взятых для испытания.

8. Определение средних размеров ячеек в пенопластах

Метод предназначен для быстрой оценки размеров и степени вытянутости ячеек в пенопластах. Сущность метода заключается в подсчете количества ячеек на определенной геометрической площади среза пенопласта. Путем последующего расчета средней площади, занимаемой одной ячейкой, определяют ее линейные размеры.

Определения

1. Поперечный диаметр ячеек – расчетная величина, характеризующая поперечный размер таких усредненных ячеек эллипсоидальной или шаровой форм, из которых состоял бы идеально однородный по структуре ячеистый материал, наиболее близко соответствующий реальному пенопласту по своей структуре и плотности.

2. Коэффициент формы ячеек – параметр, отражающий степень вытянутости ячеек и определяемый как отношение предельного размера усредненной ячейки к ее поперечному размеру.

Оборудование: для проведения испытаний используют масштабную сетку и микроскоп с общим увеличением 15 – 20. Наиболее удобным для этой цели является микроскоп МБС-2, обеспечивающий быстрое изменение степени увеличения. Для пенопластов с диаметром ячеек более 1 мм измерения можно проводить с помощью лупы и невооруженным глазом. Масштабная сетка служит для выбора и измерения площади, на которой производится подсчет ячеек, и представляет собой прозрачную пластину с нанесенными на ней квадратами площадью 1 см². Для удобства работы центральные квадраты разбиты на более мелкие (рис. П7). Масштабная сетка может быть изготовлена путем нанесения линий острой иглой на пластину из оргстекла или фотографическим способом на фотопленке.

Испытание может проводиться на образце любой формы и размеров, имеющем срезанную поверхность. Для определения поперечного диаметра ячеек срез делают в направлении, перпендикулярном направлению вспенивания. При необходимости оценки вытянутости ячеек делают дополнительный срез в направле-

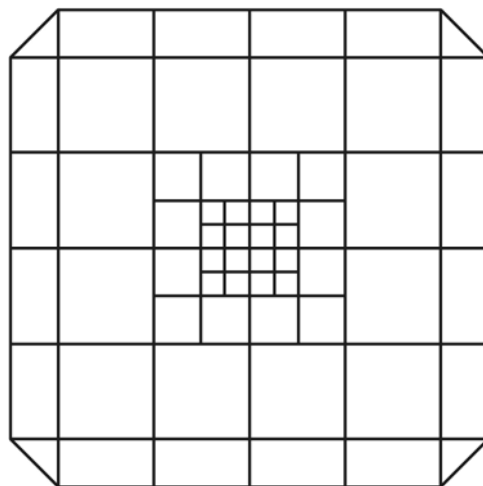


Рис. П7. Масштабная сетка

нии, параллельном вспениванию. Для четкой видимости ячеек поверхность среза слегка закрашивают черной тушью с помощью твердой пластинки или пера, так чтобы нижние слои пенопласта остались чистыми.

На подготовленную поверхность среза накладывают масштабную сетку и на выбранной площади S подсчитывают количество ячеек n .

Подсчет ячеек может быть произведен на фотографии среза с наложенной на него сеткой.

Площадь S , численно определяемую по масштабной сетке, обычно выбирают равной целому числу квадратов и такой величины, чтобы на ней укладывалось не менее 100 – 150 ячеек. При определении n все ячейки, не характерные для общей структуры пенопласта (визуально отличающиеся по диаметру от ячеек основного типа более чем в 4 – 5 раз), рекомендуется подсчитывать в количестве, грубо соответствующем количеству ячеек основного типа, которые уложились бы на их площади. Измерения проводят в 3 – 5 различных местах среза.

Поперечный диаметр ячеек, см, рассчитывают по формуле

$$\bar{D} = 2 \sqrt{\frac{S}{n\pi} \left(1 - \frac{\gamma}{\rho} \right)},$$

где \bar{D} – поперечный диаметр ячеек, мм;

S – площадь среза, на котором производится подсчет ячеек, мм²;

n – число ячеек на площади S ;

γ – кажущаяся плотность пенопласта, кг/м³;

ρ – плотность полимера, кг/м³.

За окончательный результат принимают среднеарифметическое значение \bar{D} , полученных в разных местах блока $D_{\text{ср}}$.

Коэффициент формы ячеек определяют после дополнительного подсчета количества ячеек на некоторой площади среза, параллельного направлению вспенивания. Расчет производят по формуле

$$\alpha = \frac{S_1 n}{n_1 S},$$

где α – коэффициент формы ячеек;

S_1 – площадь среза, параллельного вспениванию, на которой производился подсчет ячеек;

n_1 – количество ячеек на поверхности S_1 ;

S и n – площадь и количество ячеек для среза, перпендикулярного вспениванию соответственно.

Если подсчет ячеек ведется на одинаковых по величине площадях, то расчет упрощается и производится по формуле

$$\alpha = \frac{n}{n_1}.$$

Результаты измерений, полученные в различных местах образца, усредняют.

Библиографический список

1. *Романенков, И. Г.* Физико-механические свойства пенистых пластмасс / И. Г. Романенков. – М. : Изд-во стандартов, 1970. – 128 с.
2. Справочник по пластическим массам. В 2 т. Т. 2. / под ред. М. И. Гарбара [и др.]. – М. : Госстройиздат, 1969. – 155 с.
3. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 2. / под ред. В. А. Кабанова. – М.: Сов. энцикл., 1974. – 549 с.
4. *Тараканов, О. Г.* Пенопласты / О. Г. Тараканов, Ю. С. Мурашов. – М. : Наука, 1975. – 213 с.
5. *Берлин, А. А.* Пенопополимеры на основе реакционноспособных олигомеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М. : Химия, 1978. – 296 с.
6. *Он же.* Упрочненные газонаполненные пластмассы / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М. : Химия, 1980. – 224 с.
7. *Он же.* Химия и технология газонаполненных высокополимеров / А. А. Берлин, Ф. А. Шутов. – М. : Химия, 1980. – 504 с.
8. Вспененные пластические массы : каталог / сост.: М. В. Юркина, Н. М. Павлова. – Черкассы : ВНИИСС, 1982. – 33 с.
9. *Тараканов, О. Г.* Наполненные пенопласты / О. Г. Тараканов, И. В. Шамов, В. Д. Альперн. – М. : Наука, 1989. – 315 с.
10. *Панов, Ю. Т.* Научные основы создания пенопластов второго поколения : монография / Ю. Т. Панов. – Владимир : Ред.-издат. комплекс ВлГУ, 2003. – 176 с. – ISBN 5-89368-379-X.
11. *Семерджиев, С. Г.* Термопластичные конструкционные пенопласты / С. Г. Семерджиев. – Л. : Химия, 1979. – 129 с.
12. *Тагер, А. А.* Физикохимия полимеров / А. А. Тагер. – 3-е изд., перераб. – М. : Химия, 1987. – 544 с.
13. Химические добавки к полимерам : справочник / под ред. И. П. Масловой. – М. : Химия, 1981. – 262 с.
14. *Минскер, К. С.* Деструкция и стабилизация поливинилхлорида / К. С. Минскер, Г. Т. Федосеева. – М. : Химия, 1972. – 420 с.

15. Энциклопедия полимеров. В 3 т. Т. 3 / под ред. В. А. Кабанова. – М. : Сов. энцикл., 1974. – 549 с.
16. Берлин, А. А. Основы производства газонаполненных пластмасс и эластомеров / А. А. Берлин. – М. : Химия, 1979. – 271 с.
17. Тихомиров, В. К. Пены: теория и практика их получения и разрушения / В. К. Тихомиров. – М. : Химия, 1983. – 265 с.
18. Дементьев, А. Г. Структура и свойства пенопластов / А. Г. Дементьев, О. Г. Тараканов. – М. : Химия, 1983. – 176 с.

Учебное издание

ЧУХЛАНОВ Владимир Юрьевич
ПАНОВ Юрий Терентьевич
СИНЯВИН Александр Викторович
и др.

ГАЗОНАПОЛНЕННЫЕ ПЛАСТМАССЫ

Учебное пособие

Подписано в печать 11.06.08
Формат 60x84/16. Усл. печ. л. 8,83 Тираж 135 экз.
Заказ
Издательство
Владимирского государственного университета
600000, Владимир, ул. Горького, 87