

Влияние минеральных наполнителей на процессы газообразования в пенополимерминеральных системах

*Умеркин Г.Х., д.т.н., Коцов В.А.,
Семенова Е.С. ОАО «ВНИПИЭнергопром»*

Для выяснения роли и механизма действия минеральных наполнителей на высоконаполненные пенополиуретановые системы в ОАО «ВНИПИЭнергопром» были проведены исследования процессов, происходящих в пенополимерминеральных (ППМ) композициях, используемых для получения теплогидроизоляционных конструкций теплопроводов.

Образование пузырьков газа в полимерной композиции – первый этап получения пены. Для ППМ систем таким газом является двуокись углерода, выделяющаяся при взаимодействии изоцианата с различными компонентами системы.

Ниже приведены результаты исследований, проведенных в ОАО «ВНИПИЭнергопром» по изучению влияния различных наполнителей на процесс зарождения пузырьков CO_2 (рис. 1).

Как видно из рисунка, в отсутствие добавок не наблюдалось никаких изменений системы (кривая 4) в течение более 20 секунд.

При добавлении мелкодисперсных наполнителей: двуокиси титана (кривая 3), алюминиевой пудры (кривая 1) и мелкодисперсного, а также крупнодисперсного песка (кривая 2) наблюдается картина нарастания активности газообразования.

Для каждого из наполнителей характерен свой индукционный период и своя скорость начального газообразования. Наиболее активной оказалась алюминиевая пудра.

ППМ композицию следует отнести к категории гетерогенных дисперсных систем, состоящей из газообразователей, жидкой и твердой фаз.

В таких системах инициирование зарождения газовых пузырьков в присутствии готовых поверхностей раздела фаз – дисперсных наполнителей наступает при степенях пересыщения более низких, чем для гомогенных систем.

Активным инициатором зарождения газовых пузырьков являются поверхности раздела фаз, которые образуются при введении нерастворимых в воде наполнителей. На этих поверхностях и происходит адсорбция молекул двуокиси углерода – основного вспенивающего агента и рост газовых пузырьков.

Таким образом, в гетерогенной ППМ композиции инициаторами зарождения газовых пузырьков являются дисперсные инертные наполнители.

Газ, выделяющийся из раствора, быстро образует в жидкой фазе бесчисленное множество пузырьков CO_2 . Эти пузырьки быстро стабилизируются во время отверждения композиции, когда быстро нарастает вязкость системы.

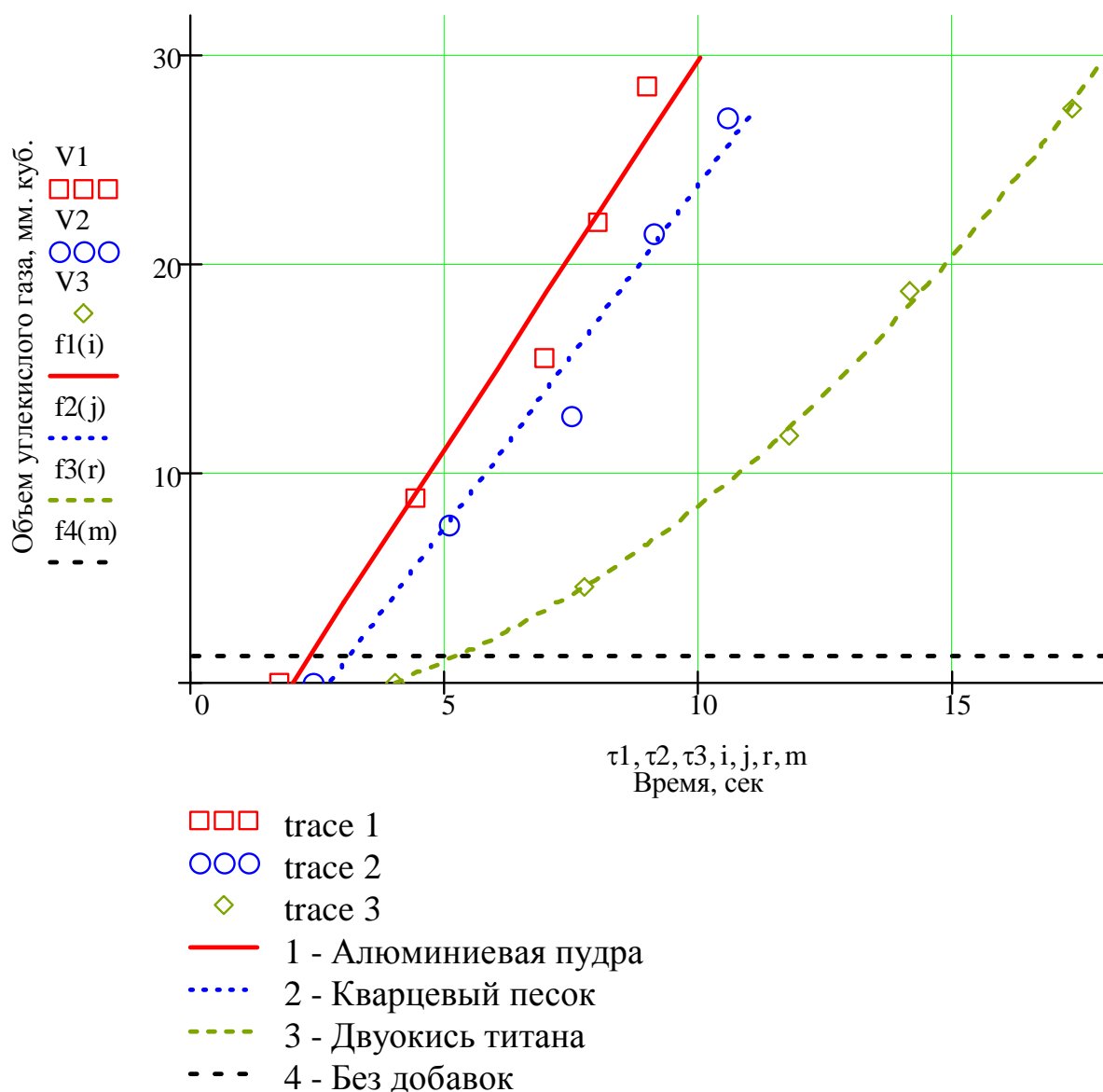
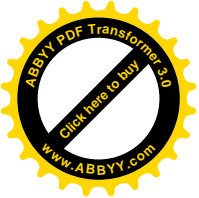
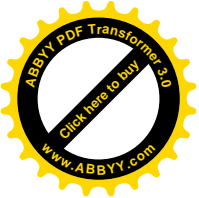


Рисунок 1. Влияние химической природы добавок на процесс зарождения пузырьков CO_2 в ППМ композиции.



Согласно (1) процесс образования газовых пузырьков в растворе газ – жидкость можно представить в схематическом виде (рис.2).

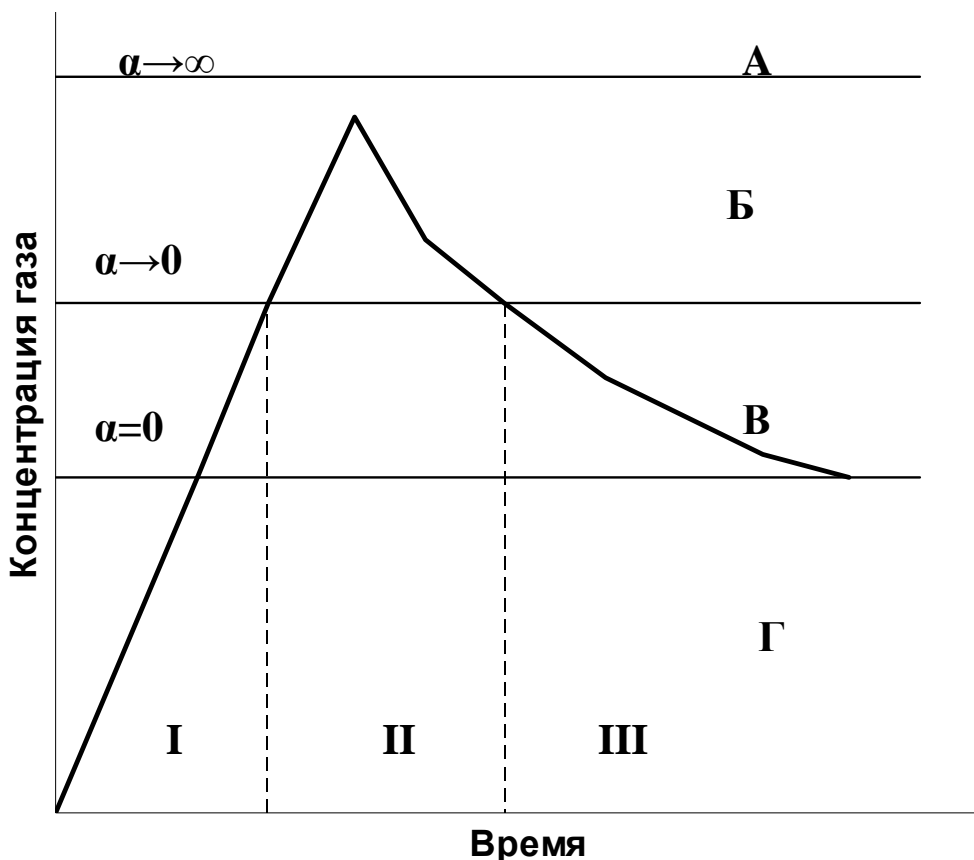


Рисунок 2. Измерение концентрации газа в растворе при образовании и росте ячеек в полимерной фазе.

Эту теоретическую схему можно применять для описания процесса образования ППМ композиций. Предположим, вначале, что в системе отсутствует агент зародышеобразования.

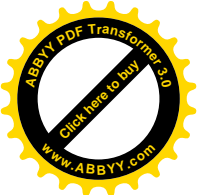
В зоне I раствор пересыщен газом до такой концентрации, при которой начинается самозарождение пузырьков с одновременным быстрым образованием пены. Увеличить скорость образования газа можно химическим путем – введением катализаторов, реакции изоцианата с водой или физическим – повышением температуры или снижением давления.

Самозарождение пузырьков газа (зона II) продолжается до тех пор, пока концентрация газа не начинает уменьшаться за счет образования новых пузырьков и диффузии газа в ранее образовавшиеся пузырьки. С этого момента пузырьки могут увеличиваться в размерах при диффузии газа из меньших пузырьков в большие, при слиянии пузырьков, при температурном расширении газа в пузырьках.

Интервал зоны I равен примерно 10 сек. Начало зоны II соответствует появлению пены. Время, соответствующее зоне II, зависит от рецептуры, типа катализатора, связующего и т.д., но составляет не менее 80-120 сек. – времени достижения максимального объема пены. Интервал зоны III определяется по моменту, когда закончен подъем пены.

Таким образом на начальных стадиях образования пены действует ряд факторов, стабилизирующих процесс получения пенополимерминеральных композиций:

- уменьшение избытка адсорбированного компонента (по мере утонения пленки) увеличивает поверхностное натяжение утонению и разрыву пленки;



- увеличение вязкости полимерной фазы препятствует утонению перегородок; для вспененной ППМ системы этот фактор играет наибольшую роль и преобладает спустя примерно 60 секунд после начала образования пены.

Важен и фактор изменения вязкоупругих свойств пеносистемы. При получении жестких ППМ система переходит в пластичный гель, а затем превращается в жесткий полимер.

Из рисунка 2 видно, что момент интенсивного увеличения объема пены сопровождается увеличением молекулярной массы композиции и образованием трехмерной сетчатой структуры.

Жидкая полимерная фаза в процессе отверждения постоянно переходит в высоковязкий полимер. Отдельные узлы разветвления превращаются в поперечные связи, полимерная фаза становится нерастворимой, но сохраняет эластичность. Дальнейшее развитие сетчатых элементов структуры приводит к резкому снижению вязкости.

В моменты максимального газовыделения стенки пор могут разрываться, что приводит к образованию открытоячеистых систем.

Раскрытие пор может не происходить, когда в момент максимального газообразования степень превращения в сетчатый полимер недостаточно высока и после окончания газовыделения отверждение системы происходит с высокой скоростью. В нашей практике получения ППМ композиций получалась преимущественно закрытоячеистая система, так как в момент максимального газовыделения достигалась высокая степень превращения олигомера в прочный полимер за счет вспенивания и отверждения ППМ системы в области высокоэластичного состояния.

Кроме того в нашем технологическом процессе используется изохорный способ получения закрытоячеистой системы путем изменения давления внутри ограниченного объема формы, что предопределяет получение закрытоячеистой структуры ППМ изоляции.

Список использованной литературы.

1. Harding R.H., Hilado C.&, J. Appe. Polyer. Sci., 1964, №5 p.2445-2460

Информационная система по теплоснабжению – РосТепло.ру, www.rosteplo.ru