



ПолимерТехИнвест

## Влияние минеральных наполнителей на процессы газообразования в пенополимерминеральных системах

Умеркин Г.Х., д.т.н., Копцов 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 тепловых сетей.

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<sub>2</sub> (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, состоящих 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<sub>2</sub>. Эти пузырьки быстро стабилизируются во время отверждения композиции, когда быстро нарастает вязкость системы.



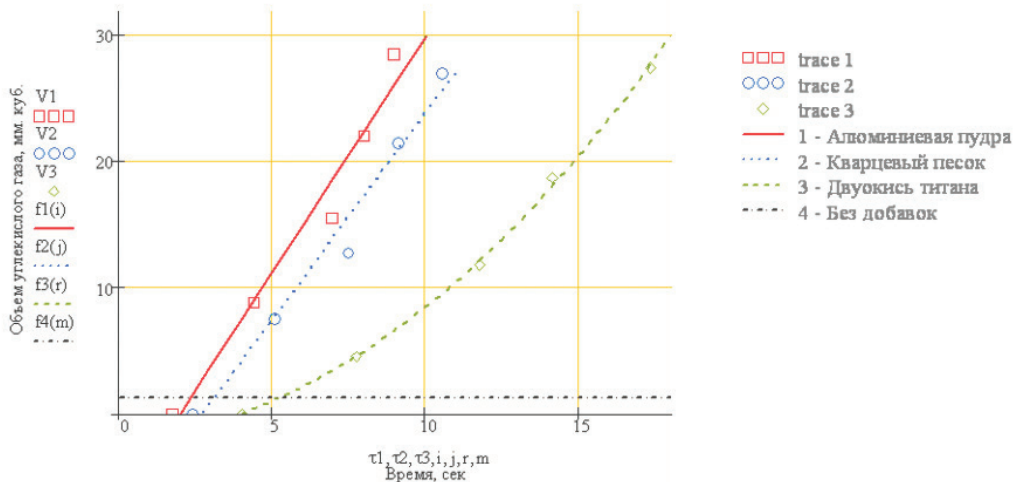


Рисунок 1. Влияние химической природы добавок на процесс зарождения пузырьков CO<sub>2</sub> в ППМ композиции.

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

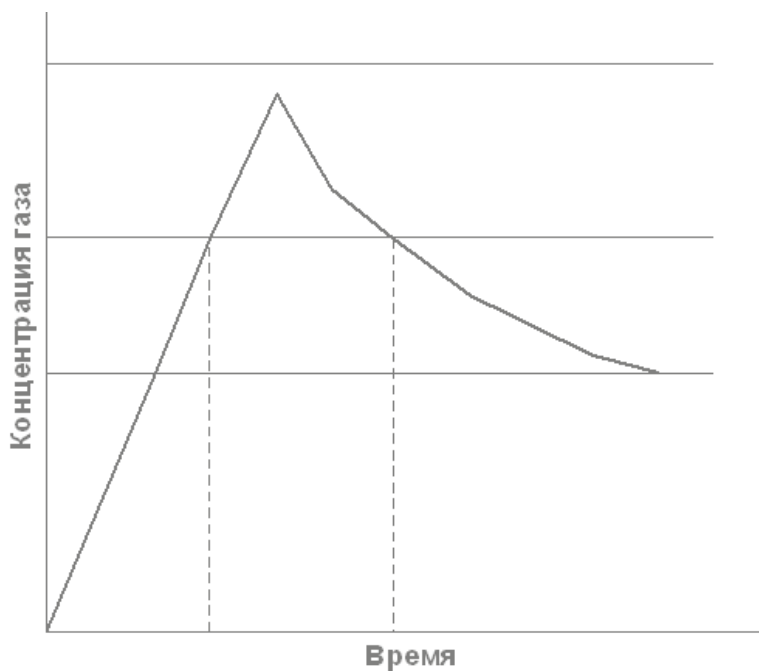




Рисунок 2. Измерение концентрации газа в растворе при образовании и росте ячеек в полимерной фазе.

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.





ПолимерТехИнвест

## Влияние минеральных наполнителей на процессы газообразования в пенополимерминеральных системах

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(ППМИ).

