

Лекция №11

ПЕНОПЛАСТЫ

11.1. Классификация пенопластов

Пенопласты (вспененные или ячеистые пластмассы) – газонаполненные полимеры, представляющие собой композиционные материалы с каркасом (матрицей) из полимерных материалов, образующих стенки и ребра ячеек (пор), заполненных газом. Объемное соотношение газовой и полимерной фаз в пенопластах составляет от 30:1 до 1:10.

В соответствии с видом полимерного материала, используемого для получения пенопластов, различают пенопласты на основе поливинилхлорида, пенополистиролы, пенополиуретаны, пенопласты на основе фенолоформальдегидных смол, поропласты на основе мочевиноформальдегидных смол, вспененные синтетические каучуки, пенополиэтилен.

По реакции на тепловое воздействие пенопласты разделяются на *термопластичные*: обладают свойством размягчаться при нагревании и затвердевать при охлаждении, например, пенополистиролы, пенопласты на основе поливинилхлорида; и *термореактивные*: однажды затвердев (заполимеризовавшись), не способны снова размягчаться при повышении температуры, например, пенополиуретаны, пенопласты на основе фенолоформальдегидных смол.

Поскольку основной объем пенопласта занимает газ, плотность пенопласта существенно ниже, чем плотность исходного полимера. Это обуславливает сравнительно высокие тепло- и звукоизоляционные свойства материалов данного класса.

Все газонаполненные полимеры разделяют на материалы с *закрытыми порами* (пены или пенопласты) и с *открытыми порами* (губки или поропласты). Однако это деление несколько условно. В подавляющем большинстве реальных пенопластов имеется определенная доля как закрытых, так и открытых газовых ячеек, и свойства композита определяются их соотношением. Отнесение газонаполненного полимера к одному из названных классов осуществляется, как правило, по его проницаемости и поглощающей способности, по которым губки и пены принципиально отличаются. Вследствие непрерывности газовой фазы губки характеризуются значительно большей проницаемостью и поглощающей

способностью (газо-, водо- паропоглощение и проницаемость) по сравнению с пенами.

Кроме того, все газонаполненные полимеры подразделяют по степени вспенивания или по кажущемуся удельному весу. Различают 5 категорий: 1) легчайшие ($3 \div 50 \text{ кг/м}^3$), 2) легкие ($50 \div 150 \text{ кг/м}^3$), 3) средние ($150 \div 400 \text{ кг/м}^3$), 4) тяжелые ($400 \div 700 \text{ кг/м}^3$), 5) сверхтяжелые (700 и более кг/м^3). Степень вспенивания определяет основные механические характеристики пенопластов и их отличительные свойства, такие как теплоизоляционные, звукоизоляционные и некоторые другие.

Помимо этого пенопласты делят по их модулю упругости на жесткие, полужесткие и мягкие, что в основном обуславливается модулем упругости полимера и в некоторой степени кратностью вспенивания.

11.2. Структура и свойства газонаполненных полимеров

Основными структурными параметрами любой пены, определяющими свойства пенопласта, являются следующие характеристики:

- объемная доля газовой фазы в композите или степень вспенивания;
- количество газовых ячеек (пузырьков) в единице объема;
- размер (диаметр) газовых ячеек;
- доля открытых ячеек или непрерывность газовой фазы (пена или губка).

Эти характеристики определяются структурой пены и свойствами полимера. Рассмотрим связь структуры со свойствами пенопластов.

Механические, теплоизолирующие и звукоизолирующие свойства пенопластов определяются в основном степенью вспенивания.

Пенопласты всех видов дают значительную деформацию при сжатии. Различают предел прочности при сжатии у жестких пенопластов (пенополистирола марок ПС-1 и ПС-4, фенолоформальдегидных марок ФРП-1, ФФ) и предел прочности при 10 %-ном сжатии у эластичных пенопластов (пенополистирол марки ПСБ, эластичные пенополиуретаны). Предел прочности при сжатии зависит от вида пенопласта, структуры, средней плотности и находится в пределах от 0,02 (мипора марки 10) до 3 МПа (пенопласты на основе фенолоформальдегидных смол средней плотности 200 кг/м^3). Предел прочности при изгибе находится примерно в тех же пределах.

Прочность при сжатии и при растяжении, модуль упругости пенопласта снижаются с увеличением степени вспенивания (рис. 11.1, а). Увеличение степени вспенивания повышает долю открытых газовых ячеек, а это ведет к росту поглощающей способности и проницаемости пенопласта. Но эту характеристику можно менять в достаточно широких пределах путем

регулирования доли открытых газовых ячеек за счет управления технологическими условиями вспенивания.

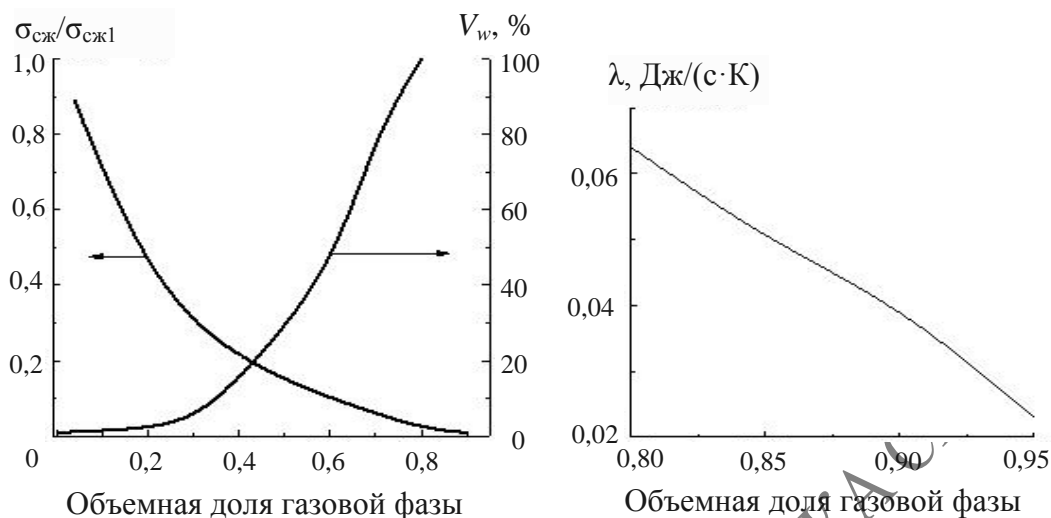


Рис. 11.1. Зависимость относительной прочности пенопласта при сжатии, водопоглощения V_w и коэффициента теплопроводности λ от объемного содержания газовой фазы

Пенопласты характеризуются очень низкой теплопроводностью, которая снижается с увеличением степени вспенивания (рис. 11.1, б).

Размер ячеек весьма существенно влияет на прочностные свойства пенопластов. С уменьшением размера пузырьков газовой фазы (т.е. с увеличением их количества в единице объема) прочность пенопластов заметно повышается и растет величина предельной деформации при разрыве (рис. 11.2).

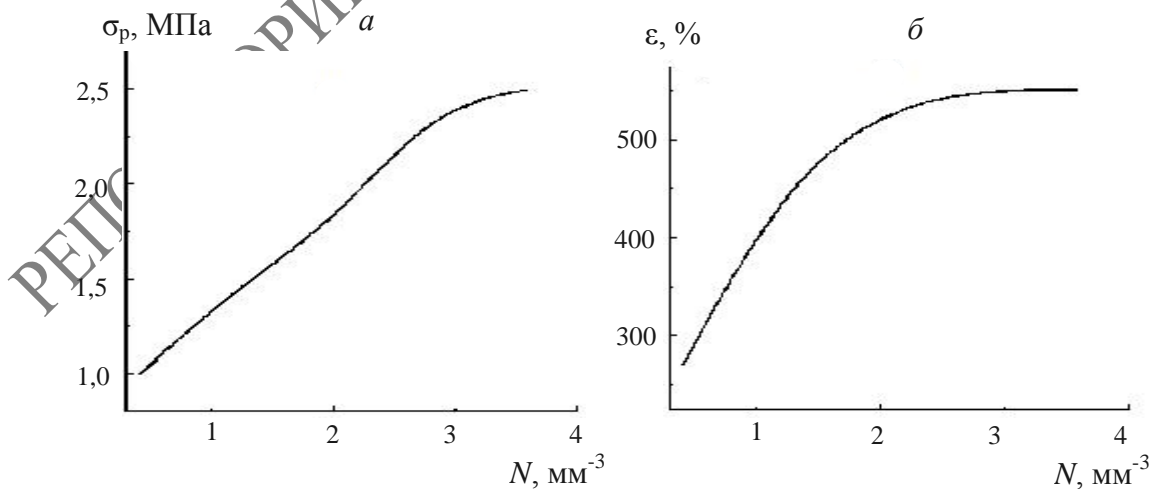


Рис. 11.2. Зависимость прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) пенополиуретана с плотностью $32 \text{ кг}/\text{м}^3$ от числа пор (N) в единице объема

На поглощающую способность пенопластов и их проницаемость наиболее сильное влияние оказывает доля открытых ячеек в пенопласте. Чем больше эта доля, тем выше проницаемость пенопластов и поглощение ими различных жидкостей и газов.

11.3. Общие принципы получения газонаполненных полимеров

Существует множество технологических приемов получения газонаполненных полимеров. Тем не менее, во всех этих разнообразных методах имеются общие принципы.

Наполнить множеством пузырьков газа можно только жидкость (олигомер, мономер) или полимер, находящийся в вязкотекучем состоянии. Полученные при этом газонаполненные жидкие среды являются термодинамически и кинетически неравновесными системами, стремящимися к расслоению. Время их жизни ограничено, поэтому пену необходимо зафиксировать путем перевода полимерной матрицы в нетекучее состояние. В связи с этим получение любого газонаполненного полимера включает в себя две стадии:

- 1) получение пены (наполнение жидкого полимера пузырьками газа);
- 2) фиксация полученной пены.

Существует ряд способов осуществления как первой, так и второй стадий процесса. Все способы получения пены можно разделить на две группы, принципиально различающиеся по механизму образования газовых пузырьков в полимере:

- 1) механическое диспергирование газа в полимере (взбивание пены);
- 2) вспенивание полимера пузырьками газа, образующимися непосредственно в объеме композиции.

Для осуществления первого метода необходимо создать очень эффективное перемешивание жидкости с воздухом до образования достаточно устойчивой пены.

Второй способ вспенивания предполагает, что в массе самого полимера имеется источник газа, который выделяется в результате какого-либо воздействия (изменения) и образует пузырьки (ячейки) газа. Существуют следующие источники газа или газообразователи (ГО), вспенивающие полимер:

- 1) газ, растворенный в вязкотекучем полимере (олигомере) под давлением (газ выделяется при сбросе давления);

2) растворенная в полимере легкокипящая жидкость, которая при нагревании превращается в пар;

3) вводимые в полимер твердые вещества – химические газообразователи (ХГО), разлагающиеся при нагревании с выделением газообразных продуктов;

4) газообразные продукты, выделяющиеся при смешении компонентов полимерной композиции вследствие взаимодействия последних.

После газообразования и формирования ячеистой структуры в полимере необходима ее фиксация. Как уже отмечалось, коллоидная система «жидкость–газ» кинетически неустойчива и быстро распадается. Поэтому требуется перевод такой короткоживущей системы в «безгранично долго живущую» систему «твердое тело–газ». Этот переход всегда осуществляется по одному принципу – увеличением вязкости жидкой матрицы вплоть до потери текучести. Реализация этого принципа может быть осуществлена различными физическими или химическими методами. Можно выделить следующие основные методы фиксации ячеистой структуры:

1) физический: охлаждение расплава термопласта ниже температуры плавления или стеклования;

2) химические:

а) «сшивание» макромолекул термореактивных полимеров поперечными химическими связями за счет:

- радиационного облучения,
- введения инициаторов радикальных процессов,
- взаимодействия реакционно-способных олигомеров,
- взаимодействия добавляемых мономеров;

б) синтез полимерной матрицы из олигомеров или форполимеров в процессе вспенивания.

11.4. Механическое вспенивание

Для получения пены механическим путем необходимо создать очень интенсивное перемешивание жидкости с газом (например, воздухом) с высоким значением критерия (числа) Рейнольдса. Это возможно только при низкой вязкости жидкости, и поэтому осуществимо только для мономеров, олигомеров, или растворов полимеров в мономерах или пластификаторах. Этот метод неприменим для расплавов ВМС. Для облегчения пенообразования и стабилизации пены в жидкость вводят ПАВ. Степень вспенивания (объемное содержание газа) и размер пузырьков определяется дозированием газа в смеситель, эффективностью перемешивания и природой

ПАВ. Эффективность различных ПАВ в полимерах неодинакова. Для получения мелкоячеистой структуры необходимы ПАВ, наиболее эффективно снижающие поверхностное натяжение полимера. После получения пены или непосредственно в процессе ее получения осуществляют отверждение полимерной матрицы одним из вышеперечисленных методов.

Этот метод нашел применение для получения пены из карбамид-формальдегидных и фенолформальдегидных смол, пластизолов поливинилхлорида – дисперсий эмульсионного ПВХ в пластификаторе.

11.5. Методы вспенивания полимеров газами, образующимися непосредственно в объеме композиции

Вспенивание газом, растворенным в полимере под давлением. Сущность метода состоит в том, что жидкий (расплавленный) полимер предварительно насыщают газом за счет создания высокого давления в изолированной емкости. Для ускорения растворения газа процесс ведут при перемешивании полимера. Низковязкие олигомеры и форполимеры перемешивают в автоклавном реакторе, а высоковязкие полимеры насыщают газом в шнековых смесителях (экструдерах). Количество растворенного газа регулируют давлением и температурой. Затем насыщенный газом полимер вспенивают за счет снижения давления. Вспенивание можно производить непосредственно в автоклаве или в отдельной емкости (в форме), после передавливания туда полимера. Затем или одновременно с формированием пены ее фиксируют путем охлаждения полимера о стенки формы (для термопластов), либо отверждением олигомера химическим путем (для реактопластов) за счет выдержки в нагретом состоянии.

В качестве вспенивающего газа можно использовать любой относительно безопасный газ или пары любой жидкости, ограниченно растворимой под давлением в полимере. В качестве газа чаще всего используют наименее безопасный азот или хладоны.

Степень вспенивания (плотность пенопласта) регулируют количеством растворенного газа или величиной перепада давления. При передавливании расплава в форму степень вспенивания можно регулировать еще и путем изменения соотношения объемов загружаемого в форму расплава и формирующей полости. Размер газовых ячеек регулируют скоростью сброса давления.

Вспенивание за счет растворенной в полимере легколетучей жидкости. По этому методу в полимере предварительно растворяют несколько

процентов низкомолекулярной легколетучей жидкости. Температура кипения жидкости должна быть немного ниже температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние. Растворение проводят либо путем набухания твердого полимера (порошка или гранул) в жидкости, либо жидкость вводят в мономер на стадии получения полимера. При последующем нагревании полимера, согласно закону Генри, растворимость жидкости в полимере снижается, в результате чего образуется пересыщенный раствор. Пересыщенный раствор существует до температуры перехода полимера в вязкотекучее состояние. При достижении этой температуры происходит расслоение раствора на газ и жидкость с выделением пузырьков газовой фазы. Происходит вспенивание полимера. Затем вспененный полимер отверждают охлаждением или "сшиванием" макромолекул.

Наиболее широкое промышленное использование этот метод нашел для получения пенополистирола. В качестве легколетучей жидкости для вспенивания ПС чаще всего используют изопентановую углеводородную фракцию.

Вспенивание за счет термического разложения специально вводимых в полимер твердых газообразователей. В качестве ГО в этом методе используют термически неустойчивые твердые химические соединения, которые при нагревании разлагаются с образованием инертных газообразных продуктов. Эти вещества получили название *химические газообразователи* (ХГО). Температура разложения этих веществ близка к температуре текучести или отверждения полимера. Для получения вспенивающейся композиции ХГО в виде высокодисперсного порошка распределяют равномерно в объеме полимера, олигомера или форполимера путем смешивания или перетирания компонентов. При нагревании такой композиции происходит разложение частиц ГО с выделением газа. Образующийся газ растворяется в полимере с образованием пересыщенного раствора, а затем начинает выделяться в газовую фазу. В результате происходит вспенивание олигомера или вязкотекучего полимера. Затем или одновременно полученную пену фиксируют (отверждают) одним из известных методов.

При таком способе вспенивания твердые частицы ГО могут являться одновременно и центрами зарождения новой газовой фазы. В этом случае образующийся газ может попадать в растущую газовую ячейку, минуя стадию растворения в полимере. Степень вспенивания полимера определяется количеством ГО (рис. 11.3).

Этот метод вспенивания является сравнительно дорогостоящим из-за высокой стоимости вспенивающих агентов. Но вместе с тем он является

наиболее универсальным, пригодным для очень широкого класса полимеров, олигомеров и форполимеров. Кроме того, его достоинствами являются большие возможности по регулированию структуры пенопласта, сравнительно несложное аппаратное оформление процесса. Благодаря этому он нашел наиболее широкое промышленное применение из всех перечисленных методов получения газонаполненных полимеров.

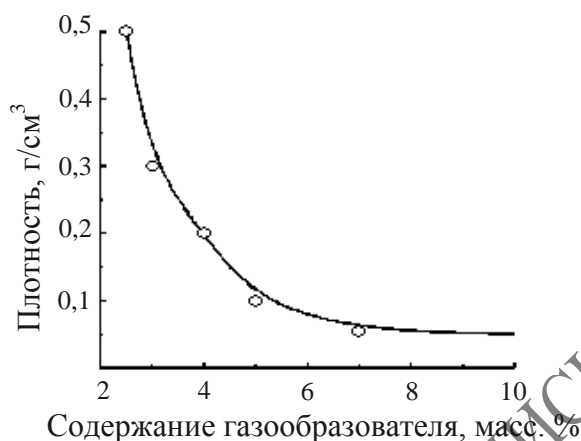


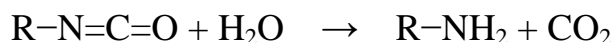
Рис. 11.3. Зависимость плотности пенопласта от количества газообразователя

Технологические приемы введения газообразователя в полимер и вспенивания композиции весьма разнообразны и рассмотрены ниже.

Вспенивание за счет газов, выделяющихся при взаимодействии компонентов полимерной композиции. Этот метод нашел применение при вспенивании полимеров или полимерных композиций, получаемых смешением нескольких компонентов. Газообразование и вспенивание идет непосредственно в процессе полимеробразования или получения композиции. Например, при синтезе поликонденсационных полимеров (полиуретанов, карбаминоформальдегидных или фенолформальдегидных смол), при отверждении олигомеров (эпоксидных, кремнийорганических), при введении пластификатора в полимер (ПВХ пластикаты). При таком методе получения полимеров имеется возможность получения газа за счет химической реакции двух веществ, например, металла и кислоты, или воды и изоцианата. Эти вещества предварительно вводят в компоненты, образующие полимер или композицию. При последующем смешении компонентов эти вещества реагируют с образованием газа, который вспенивает образующийся полимер или композицию. Газообразующими компонентами могут быть и мономерные компоненты полимера, если при их взаимодействии образуется газ.

Наиболее широкое промышленное применение этот метод нашел для изготовления различных пенополиуретанов, получаемых взаимодействием

диизоцианатов с полиэфирдиолами. Для этого в полиэфир предварительно вводят небольшое количество воды. При последующем смешении полиэфира с диизоцианатом одновременно идет образование полиуретана и выделение газа за счет реакции изоцианатных групп с водой:



В результате образуется вспененный пенополиуретан. Степень вспенивания регулируют количеством компонентов газообразования. В этом случае очень важно согласование скоростей полимеризации (возрастания вязкости) и газообразования.

11.6. Теоретические основы вспенивания полимеров

Свойства пены определяются ее структурными параметрами, которые в свою очередь зависят от технологии процесса вспенивания.

При вспенивании полимера газом, выделяющимся в полимере, процесс формирования газовых пузырьков можно условно разделить на следующие стадии:

- 1) растворение в полимере газа, выделяющегося или вводимого извне;
- 2) образование перенасыщенного раствора газа в полимере;
- 3) зарождение частиц новой газовой фазы;
- 4) рост частиц газовой фазы;
- 5) фиксация полученной пены.

Рассмотрим эти стадии подробнее.

Растворение газа. Независимо от того, вводится ли газ в полимер под давлением, или он выделяется при разложении веществ, или в результате испарения легколетучей жидкости, сначала идет его растворение в полимере. Затем каким-либо методом создаются условия образования в полимере перенасыщенного раствора газа.

Образование перенасыщенного раствора. Растворимость газов в жидкостях (C_2) приблизительно описывается законом Генри:

$$C_2 = K_0 \exp(-Q/RT) \cdot P_n,$$

где K_0 – константа, зависящая от природы жидкости и газа, Q – теплота растворения, T – температура, P_n – внешнее давление.

Уменьшить растворимость газа в жидкости можно повышением температуры или снижением давления. Поэтому получить перенасыщенный раствор газа в полимере можно либо за счет повышения температуры, либо за счет снижения давления, либо из-за выделения (введения) дополнительных количеств газа химическим газообразователем. Выбор способа создания

пересыщенного раствора газа в полимере зависит от метода и технологии вспенивания; часто прибегают к совместному использованию этих способов.

Зарождение газовой фазы. Перенасыщенный раствор термодинамически неустойчив и склонен к распаду на фазы. Выделение газовой фазы начинается с зародышеобразования. Для зарождения газовой фазы необходимо, чтобы концентрация растворенного газа в полимере превышала на определенную величину его равновесную концентрацию. Необходимая для этого степень перенасыщенности раствора выражается внутренним давлением системы.

Внутреннее давление перенасыщенного газа в системе – это давление, до которого необходимо сжать перенасыщенный газом раствор для его перевода в равновесное состояние. Необходимая для выделения газовой фазы степень перенасыщения жидкости (полимера) газом растет с увеличением модуля упругости и поверхностного натяжения жидкости. Модуль сдвига жидкости пропорционален ее вязкости. Поэтому для вспенивания перенасыщенность раствора должна быть тем выше, чем больше вязкость полимерной среды и ее поверхностное натяжение. В сверхвязких или твердых полимерах даже очень высокое перенасыщение полимера газом не приводит к образованию газовой фазы. В этом случае газ постепенно улетучивается из полимера через внешнюю поверхность изделия в результате диффузии. В низковязких средах выделение газа происходит при небольшом ее перенасыщении.

Источниками зародышей газовой фазы могут быть твердые включения, перегретые локальные участки полимера. При отсутствии источников зародышеобразования или их малом количестве может произойти многократное перенасыщение полимера газом.

Количество образующихся газовых пузырьков определяется концентрацией зародышеобразователей и степенью перенасыщенности раствора. Чем выше концентрация зародышеобразователей и степень перенасыщенности раствора, тем больше образуется пузырьков в единице объема композиции. Следовательно, для получения мелкоячеистой структуры пенопласта необходимо вводить зародышеобразователи. Ими могут быть некоторые высокодисперсные наполнители, а также вещества, разлагающиеся с выделением тепла (перекиси, ГО, фотоинициаторы). Если зародышами газовой фазы являются частицы ГО, то для получения мелкоячеистой структуры необходимо так отрегулировать технологические параметры процесса, чтобы эти частицы к моменту вспенивания еще не успели полностью разложиться.

Рост газовой фазы. После того как образовались зародыши газовой фазы, ее дальнейший рост происходит самопроизвольно за счет диффузии растворенного газа из жидкости в газовые пузырьки и/или за счет образования новых количеств газа газообразователем. Для роста ячеек необходимо, чтобы давление газа в пузырьках могло преодолеть сопротивление вязкой среды:

$$P_{\text{в}} = 2,5G + 2\sigma/r,$$

где $P_{\text{в}}$ – внутреннее давление в системе; G – модуль сдвига жидкости (расплава полимера), r – радиус пузырька, σ – межфазное натяжение на границе полимер–газ. Поэтому кратность вспенивания $K = V_{\text{п}}/V_0$ (где $V_{\text{п}}$ – объем пенопласта, V_0 – объем исходного полимера или композиции) тем больше, чем больше газообразователя и меньше вязкость полимерной среды.

Скорость роста пузырьков определяется давлением в пузырьке, а, следовательно, степенью перенасыщенности раствора газом, скоростью выделения новых порций газа газообразователем, а также вязкостью полимерной среды и ее поверхностным натяжением. Чем больше поверхностное натяжение и вязкость полимера, тем медленнее, при прочих равных условиях, растет пузырек газовой фазы.

Устойчивость образующейся пены. Полученная пена термодинамически и кинетически неустойчива и стремится к минимуму поверхностной энергии (поверхности). Ее пузырьки постепенно сливаются в более крупные, вплоть до отделения жидкости от газа. Для получения пенопласта пена должна обладать определенным временем жизни, иначе она распадется (оседет) до ее фиксации. Главным фактором устойчивости полимерной пены является высокая вязкость среды. Повышение вязкости среды замедляет процесс истекания жидкости (полимера) из межячеичного пространства и препятствует слиянию пузырьков и оседанию пены, и увеличивает время жизни пены.

Совместный анализ стадий зарождения, роста пузырьков и стабильности пены позволяет сделать следующие выводы. При низкой вязкости среды (в случае олигомеров) вспенивание происходит при малом внутреннем давлении, однако такая пена быстро распадается (оседает). При слишком низкой вязкости среды пену вообще не удастся зафиксировать до ее распада. Вспенивание высоковязкого полимера требует более высокого внутреннего давления ($P_{\text{в}}$) растворенного газа и большего времени, но полученная пена может достаточно долго жить без значительного увеличения размеров пузырьков и уменьшения их числа.

Помимо термодинамических причин распада пены имеются и механические причины. Пузырек может лопнуть под действием давления

газа в нем, если $P_v > 2\sigma_p\delta/r$, где σ_p – предел прочности жидкости при растяжении, δ – толщина стенки пузырька. Поэтому слишком высокая скорость газовыделения, а, следовательно, высокое давление газа ведет к разрыву большого числа пузырьков и их объединению. В результате образуется грубодисперсная пена с малым числом пузырьков и большим числом открытых пор. Для получения мелкодисперсной пены необходимо медленное вспенивание. Однако в низковязких олигомерных системах стабильность пены невелика, поэтому слишком медленное вспенивание может привести к оседанию пены. В этом случае важно выбрать оптимальную скорость газовыделения.

Если процессы отверждения и вспенивания олигомера или форполимера идут одновременно, то необходимо, чтобы вспенивание не произошло до набора матрицей определенной вязкости, обеспечивающей стабильность пены, но и не позже отверждения матрицы, когда вспенивание уже будет невозможным. Поэтому в таких системах очень важно согласование скоростей отверждения (роста вязкости) и вспенивания.

Каждый растущий пузырек окружен другими пузырьками неравномерно, поэтому толщина его стенок неодинакова. В результате, давление внутри пузырька может превышать прочность только одной стенки, которая лопнет. В этом случае произойдет образование открытой ячейки. Если случаев разрушения одной или двух участков газовой ячейки будет много, то получится газонаполненный полимер с открытыми ячейками (губка). Поэтому, чем больше кратность вспенивания и больше ее скорость, тем выше вероятность образования губки (поропласта).

Регулируя скорость изменения T , P_v и P_n можно менять степень перенасыщения полимера газом, скорость вспенивания, размер ячеек пены и непрерывность газовой фазы. При этом необходимо учитывать влияние температуры как на вязкость полимерной среды, так и на скорость ее отверждения.

Таким образом, число, размеры ячеек и доля открытых ячеек в пенопласте определяются концентрацией источника газа, скоростью изменения температуры и давления при вспенивании, концентрацией зародышей газовой фазы, вязкостью среды и скоростью ее изменения. Как показывает практика, наибольшее влияние на число и размер пузырьков (при одинаковой степени вспенивания) оказывает наличие и концентрация зародышей газовой фазы.

11.7. Характеристики твердых газообразователей

Как уже отмечалось, наиболее широкое применение нашел метод вспенивания за счет введенных в полимер твердых веществ – химических газообразователей (ХГО). Для получения пенопласта ГО должен обладать определенными свойствами. Идеальным можно считать ГО, отвечающий следующим требованиям:

- 1) газ должен выделяться в определенном узком интервале температур, близком к температуре плавления или отверждения полимера;
- 2) выделение газа должно идти с определенной скоростью и достаточно легко поддаваться регулированию (температурой, давлением);
- 3) выделяющийся газ должен быть неактивным, инертным;
- 4) выделяющийся газ должен иметь низкую растворимость в полимере;
- 5) ГО должен хорошо диспергироваться в полимере;
- 6) ГО должен быть дешевым и устойчивым при хранении и транспортировке.

Однако такой идеальный ХГО пока не создан, все имеющиеся ГО имеют те или иные недостатки. Важнейшими характеристиками ХГО являются:

- 1) газовое число, или количество газа, выделяющегося из ХГО, $\text{см}^3/\text{г}$;
- 2) начальная температура разложения;
- 3) скорость или кинетика газовой выделения;
- 4) максимальное давление газа.

Указанные характеристики определяют экспериментально при термическом разложении ХГО в жидкой среде (масле, глицерине, дибутилфталате и др.).

Газовое число наиболее распространенных ХГО лежит в пределах $100 \div 200 \text{ см}^3/\text{г}$. Начальная температура разложения должна быть в пределах $100 \div 200 \text{ }^\circ\text{C}$. В зависимости от температурных характеристик полимера используют тот или иной ХГО.

Требования к давлению, развиваемому ХГО, определяются вязкостью вспениваемого полимера (рис. 11.4). Скорость газовой выделения определяет скорость вспенивания и регулируется скоростью нагрева композиции при вспенивании (рис. 11.5).

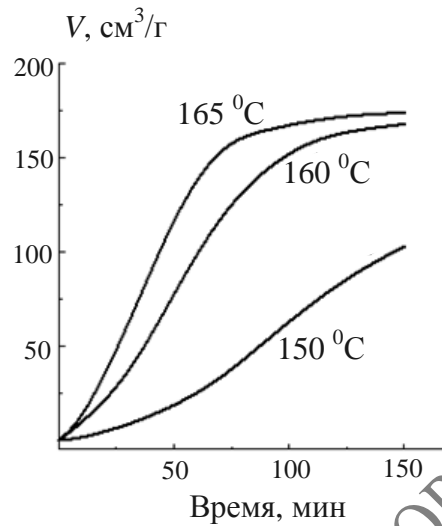
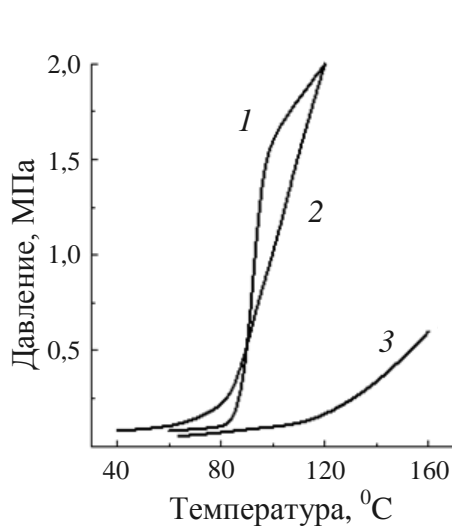


Рис. 11.4. Давление, создаваемое ХГО при различной температуре: диазоаминобензол (1), карбонат аммония (2), бикарбонат натрия (3)

Рис. 11.5. Кинетика газовыделения диамида азодикарбоновой кислоты при различных температурах

Наиболее распространенными газообразователями являются:

- 1) азотсодержащие соединения вида $R-N=N-R$;
- 2) сульфонилгидразиды $R-SO_2NHNH_2$;
- 3) нитрозосоединения

$$R-N-R$$

$$|$$

$$NO$$
- 4) азиды кислот $R-CON_3$;
- 5) производные гуанидина

$$NH=C-R$$

$$|$$

$$NH_2$$

Из неорганических соединений в качестве ГО применяют карбонат аммония $(NH_4)_2CO_3$ и бикарбонат натрия $NaHCO_3$.

11.8. Методы получения изделий из вспененных полимеров

Одним из достоинств полимеров является простота их переработки в изделия. Поэтому невыгодно отдельно получать пенопласт, а затем из него изготавливать изделие, целесообразнее вспенивать изделие при его получении.

Существует большое количество методов и разновидностей получения пенопластовых изделий. Из них можно выделить три наиболее распространенных:

- 1) экструзия,
- 2) литье при низком давлении,

3) вспенивание в форме.

Экструзионный метод. Сущность метода заключается в том, что вспенивание происходит за счет снижения давления при выходе полимера из головки экструдера. В качестве источников вспенивающего газа при таком методе могут использоваться сжатый газ, легкокипящая жидкость и ХГО.

По этому методу гранулы полимера подают в бункер червячного экструдера. Сюда же подается ГО. Метод подачи ГО зависит от его типа.

ХГО в виде высокодисперсного порошка дозируют в бункер экструдера вместе с гранулами полимера, где он нагревается, диспергируется в расплаве полимера и частично разлагается. Под давлением, создаваемым экструдером, выделяющийся газ растворяется в полимере. Может произойти незначительное вспенивание полимера. При выходе из головки экструдера в атмосферу давление расплава резко снижается, из-за чего растворимость газа падает, и он вспенивает полимер. Скорость разложения ХГО с уменьшением давления увеличивается. Поэтому при вспенивании идет образование новых количеств газа за счет продолжающегося разложения оставшегося ХГО. На выходе из экструдера, как правило, устанавливают холодную калибрующую головку, ограничивающую степень вспенивания и придающую форму вспененному профилю. Поверхность расплава, соприкасающаяся с холодными стенками калибрующей головки, затвердевает, сохраняя тем самым форму профиля. Дальнейшее охлаждение профиля и фиксацию ячеистой структуры производят холодной водой или воздухом. Получаемый профиль отводится от экструдера при помощи тянущего устройства. Таким методом получают листы, жгуты, трубы и другие профильные вспененные изделия.

По аналогичному механизму происходит вспенивание полимера и в случае использования в качестве газообразователей растворенного под давлением газа или легкокипящей жидкости. Легкокипящую жидкость (как правило, хлорорганическое соединение, хладоны) или газ (азот) подают в экструдер под давлением в ту зону экструдера, где полимер уже находится в вязкотекучем состоянии. Газ или испарившаяся жидкость растворяются в расплаве полимера под давлением, создаваемым экструдером. При выходе из экструдера давление снижается, происходит зарождение и рост газовой фазы, и вспенивание расплава полимера. Далее следует калибровка и охлаждение (фиксация) вспененного изделия.

Литье при низком давлении. Сущность метода заключается в том, что в форму впрыскивают определенную порцию разогретого, насыщенного газом и сжатого до определенного давления полимера. В результате происходящего при этом снижении давления полимер вспенивается, вследствие чего

заполняет форму до создания в ней небольшого давления. В форме происходит фиксация пены и конфигурации изделия за счет охлаждения ниже температуры текучести или за счет химического сшивания. Для этого термопласты впрыскивают в холодную форму, а реактопласты – в горячую.

Газообразователями в этом методе могут служить ХГО, легкокипящие жидкости и газ, растворенный под давлением. Подготовку полимера к впрыску (его разогрев, насыщение газом, сжатие), чаще всего производят в экструдере, так как это описано выше. Впрыск расплава в форму осуществляется за счет поступательного движения шнека в материальном цилиндре экструдера, или за счет вращения шнека.

При невысокой вязкости расплава полимера его подготовка (насыщение газом) может быть осуществлена и в реакторе с мешалкой. В этом случае впрыск расплава в формующую полость может быть осуществлен передавливанием полимера давлением газа.

Вспенивание в форме. Это наиболее универсальный, но низкопроизводительный метод изготовления вспененных изделий. По этому методу в форму помещают гранулы или порошок полимера, или олигомер, или форполимер, содержащий газообразующие добавки. Газообразующими веществами могут быть: легколетучая жидкость, растворенная в полимере, или ХГО, или двухкомпонентный ГО. Газообразующие добавки предварительно вводят в полимеры на смесителях различного типа (вальцах, роторных или червячных смесителях, шаровых мельницах и т.п.). При дальнейшем разогреве композиции о стенки формы происходит выделение газа и вспенивание полимера. В результате вспененная композиция расширяется и заполняет форму. Если полимер термореактивный, то вследствие нагрева происходит его отверждение по поликонденсационному либо по радикальному механизму. Термопластичные полимеры после вспенивания охлаждают вместе с формой. Затем извлекают изделие из формы.

Получившие широкое применение в строительстве плиты из пенополистирола и полуформы для упаковки электронного оборудования изготавливают именно по такой технологии. Вспениванию подвергают гранулы полистирола, содержащие в качестве вспенивающего агента легколетучую жидкость (изопентановую углеводородную фракцию).

Похожим образом заполняют пенопластом пустоты в различных строительных или других конструкциях. Обычно для этого используют низковязкие олигомерные композиции, способные заполнять емкость за счет течения под действием силы тяжести. Если вспенивание и отверждение композиции должно происходить без изменения температуры и давления

(при атмосферном давлении и комнатной температуре), то используют двухкомпонентные вспенивающие добавки. Время жизни таких композиций невелико, поэтому смешение компонентов ведут непосредственно перед заливкой в специальных смесительных головках. Смешение компонентов в таких головках происходит за счет турбулентного течения подаваемых жидкостей. Для предотвращения вспенивания вне формы приготовление композиции часто ведут в автоклаве при небольшом давлении.

11.9. Применение газонаполненных полимеров

Газонаполненные полимеры или пенопласты отличаются от невспененных материалов малым удельным весом, низкой теплопроводностью, хорошими звукоизоляционными свойствами, высокой жесткостью конструкций при их относительно малом весе, а вспененные резины – мягкостью. Все эти отличительные характеристики и особенности определяют и области применения пенопластов:

- для теплоизоляции зданий, помещений, транспорта, холодильных шкафов, приборов, термосов и других изделий;
- для звукоизоляции;
- как всевозможные плавучие средства (плоты, лодки, поплавки, средства спасения на воде и т.д.);
- для заполнения пустотелых конструкций;
- жесткие пенопласты используют как легкие конструкционные материалы при изготовлении мебели, рекламы, декораций, игрушек, малонагруженных (декоративных) конструкций зданий;
- мягкие губки используют для изготовления всевозможных мягких изделий, мягкой мебели, матрасов, сидений в транспорте, мягких игрушек и т.д.