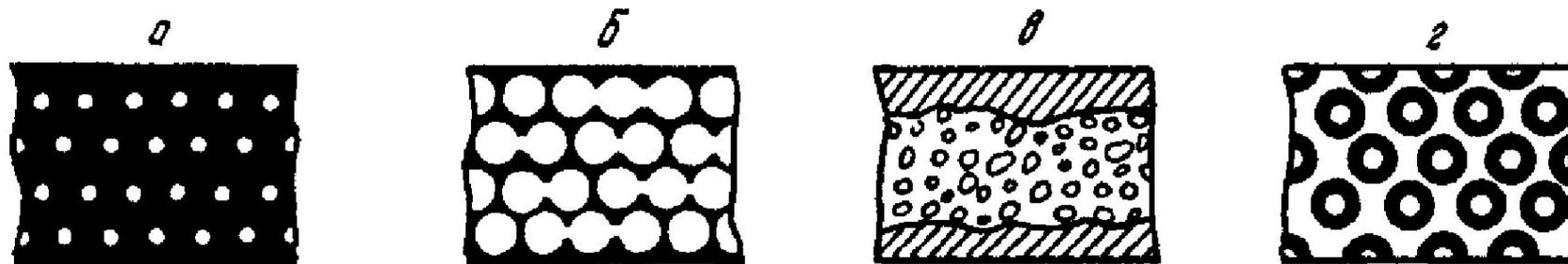


Производство вспененных изделий

Технологии вспенивания

Композиционные материалы на основе полимеров, содержащие в своем составе газовую фазу, называются газосодержащими, или газонаполненными, полимерными материалами.

Газосодержащие полимерные материалы по структуре можно разделить на четыре группы: с закрытопористой структурой — пенопласты; с открытопористой структурой — поропласты; интегральные пеноматериалы; синтактные пенопласты.



а - закрытопористая, б - открытопористая. в - интегральная (выраженный градиент плотности от поверхности к сердцевине), синтактная (с полыми наполнителями)

По значению кажущейся плотности пеноматериалы делят на:

Тип пеноматериала	Кажущаяся плотность, кг/м³
Сверхлегкие	10 ÷ 50
Легкие	50 ÷ 150
Средней плотности	150 ÷ 400
Плотные	400 ÷ 700
Сверхплотные	>700

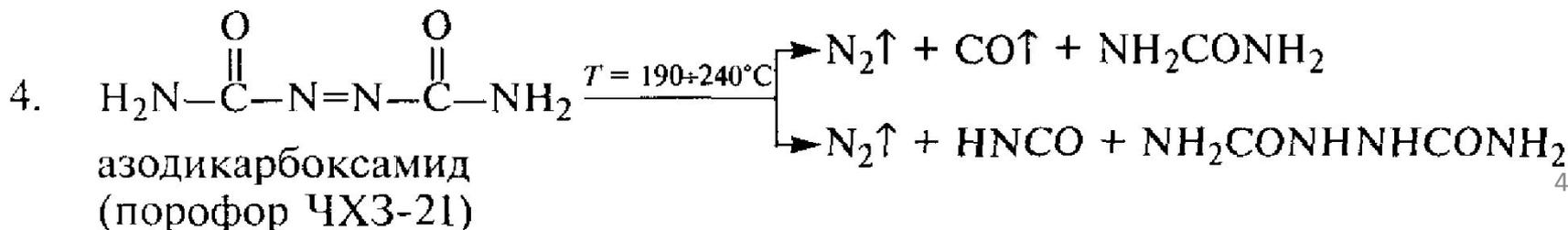
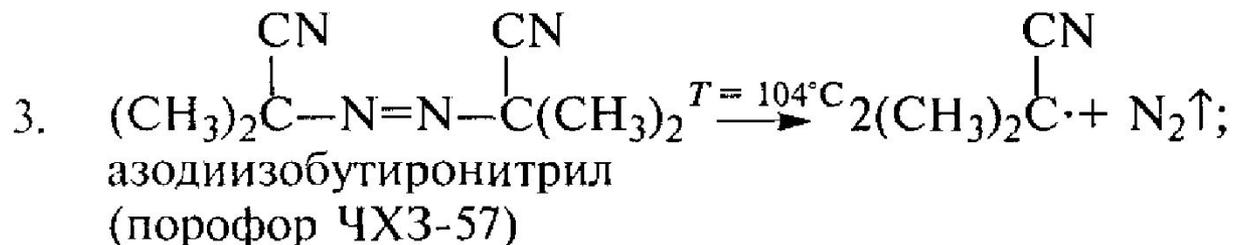
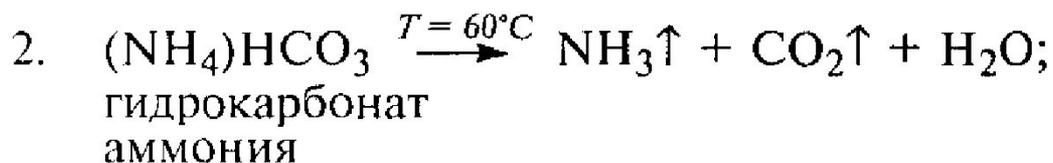
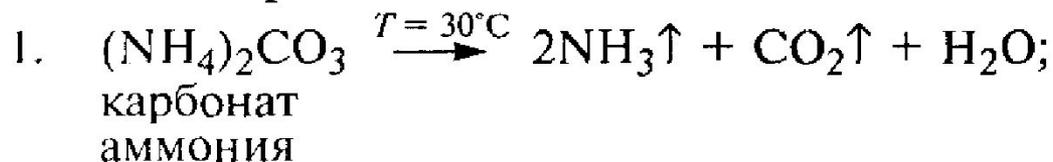
По кажущемуся модулю упругости

Тип пеноматериала	Напряжение при 50% деформации сжатия, МПа
Эластичные	10 ÷ 50
Жесткие	50 ÷ 150

Химические газообразователи — вещества и их смеси, выделяющие газ в результате: 1) процессов термического разложения (порофоры) или 2) химических реакций взаимодействия компонентов композиции.

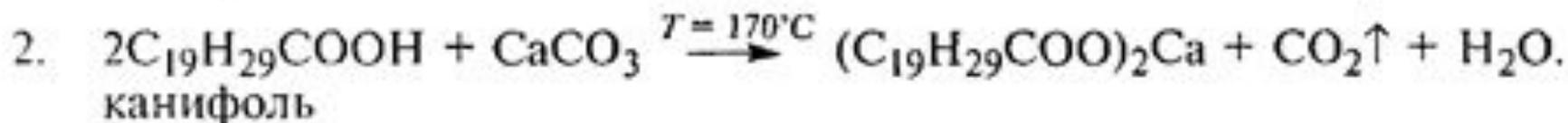
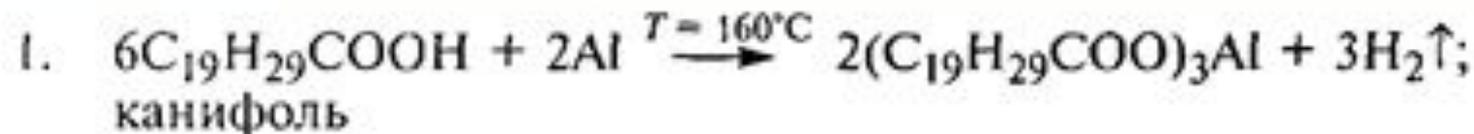
Основные требования к ХГО сводятся к следующему: температура разложения ХГО должна быть близка к температуре плавления или отверждения полимера; газ должен выделяться в узком температурном интервале.

ХГО первого типа

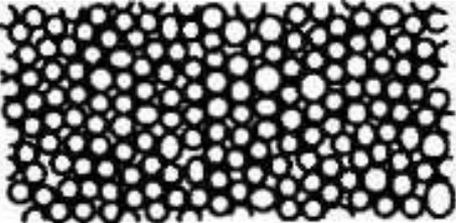
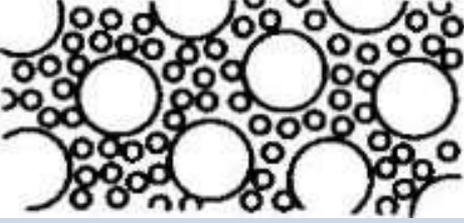
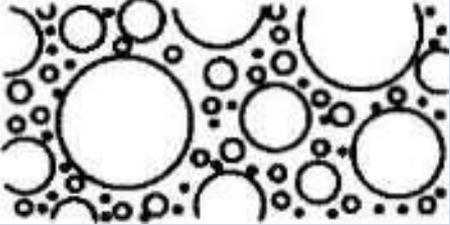


ХГО второго типа вещества, выделяющие газы в

результате химического взаимодействия компонентов композиции (например, смеси порошков металлов, карбонатов) с органическими и минеральными кислотами:



Классификация ячеистой структуры полимерных пен основанная на моно-, би- и полимодальных представлениях

Мономодальные пены	Бимодальные пены	Полимодальные пены
<p>только микроячейки (МИТ процесс) только пены с высокой плотностью</p> 	<p>только микро- и макро- только два типа ячеек Полимодальные пены</p> 	<p>макроячейки (смесь) широкий интервал размеров ячеек</p> 

Основные способы введения газовой фазы в полимеры (или олигомеры)

Со вспениванием:

Механическое или вбивание газа в жидкую композицию при $P_{атм}$

Насыщение жидкой композиции инертным газом или легкокипящей жидкостью под $P > P_{атм}$, испаряющимися при нагреве или снижении давления

Введение в жидкие и твердые композиции газообразователей, выделяющих газообразные продукты при разложении или при химич. реакциях

Выделение газов в результате химических реакций в самом полимере (или олигомере)

Без вспенивания

Удаление - вымывание, растворение, выплавление, сублимация - частиц одного из компонентов ПКМ

Частичное спекание пористых и монолитных полимерных порошков

Наполнение полыми и пористыми наполнителями

Высушивание жидких систем, полученных полимеризацией в растворе

МЕХАНИЗМЫ ВСПЕНИВАНИЯ

Диспергирование газовой фазы в жидкой системе

для низковязких систем (олигомеры, растворы и дисперсии полимеров)

предварительное распределение газа в системе

Конденсация (выделение) растворенной газовой фазы из расплава или отверждающегося олигомера

для вязких расплавов полимеров

предварительное распределение газа в системе

растворение газа

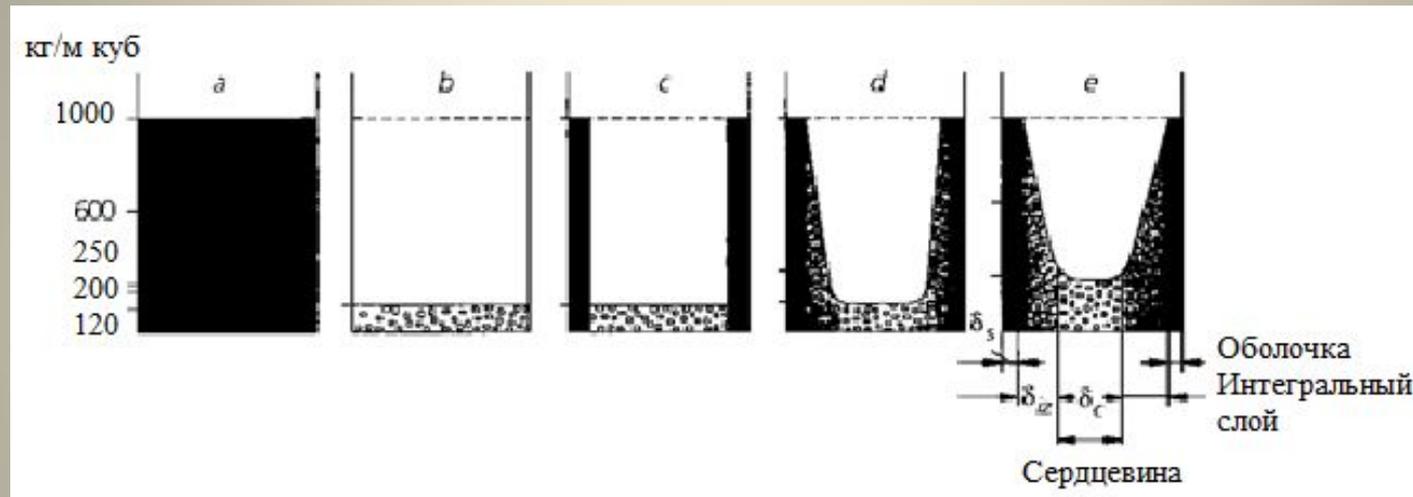
зарождение пузырьков

рост пузырьков

фиксация структуры

• Три поколения полимерных пен

- Полимерные пены представляют много типов полимерных материалов,
- таких как твердый (непористый), наполненный, ламинированный и т. д.
- Все типы вспененных полимеров могут быть классифицированы
- на основе их плотности и распределения плотностей



a — невспененный (монолитный) пластик, $\rho = 1100 \text{ кг/м}^3$;

b — неинтегральный (изотропный) вспененный пластик, $\rho = 120 \text{ кг/м}^3$;

c — клеенный сэндвич из невспененных пластиковых листов, $\rho = 1100 \text{ кг/м}^3$, и неинтегральный вспененный пластиковый лист, $\rho = 120 \text{ кг/м}^3$;

d — интегральная полимерная пена со средней плотностью $\rho = 200 \text{ кг/м}^3$ (плотность сердцевины $\rho = 120 \text{ кг/м}^3$);

e — интегральная полимерная пена со средней плотностью $\rho = 600 \text{ кг/м}^3$ (плотность сердцевины $\rho = 250 \text{ кг/м}^3$);

На диаграммах due показаны три зоны интегральных структур

Поколение	Тип пены
Первое поколение: 1940 - 1970	Изотропные пены. Сандвичевые структуры
Второе поколение: 1970 - 1985	Структурные (интегральные) пены. Синтактные пены. Армированные и наполненные пены. Вспененные ламинаты RIM и RRIM пены. Микропористые пены.
Третье поколение: 1985 -	Односторонние структурные пены. Инверсные структурные пены. Синтактные структурные пены. Вспененные синтаксические пены. Вспененные волокна и пленки. Макро/микро (бимодальные) пены. Структуры пена-в-пене . Нанопены.

ИСТОРИЯ

Жидкий ароматич изоцианат +
жидкий полиол + добавки
(St+ стабилизаторы) →
целевой продукт **не стабильный**

Реакцию открыл в 1941 г
О. Байер - лабораторный
синтез
1952 г - первый завод всененных
материалов
1954 г. - по всему миру началось
производство блоков ППУ
1958 г - "технология 1-го
выстрела"

ЭЛАСТИЧНЫЕ
ПОЛИУРЕТАНОВЫЕ
ПЕНЫ

Жидкий ароматич изоцианат +
жидкий полиол + простой эфир +
добавки (St+ стабилизаторы) →
целевой продукт **стабильный**

жидкий полиизоцианат
(0,999) + простой эфир +
кремний + ПАВ

→
стабильный продукт

ПОЛИИЗОЦИАНАТЫ

полиолы на основе
простых полиэфиров

ПРОИЗВОДСТВО
ЭЛАСТИЧНОГО
ПОЛИУРЕТАНА

ПРИМЕНЕНИЕ



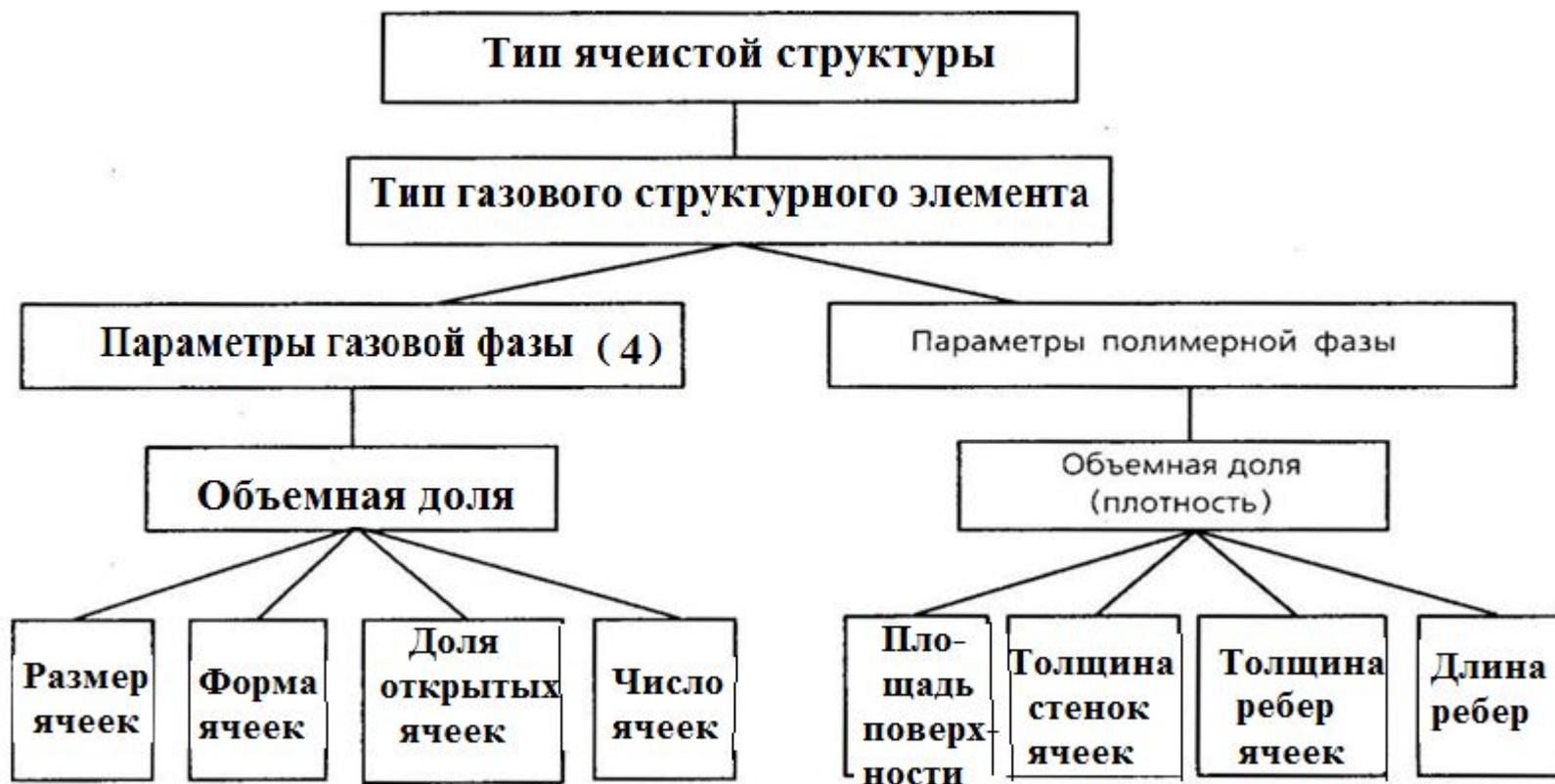
Основные рецептуры эластичных полиуретановых вспененных материалов

Компонент	Массовая доля
Полиол	0–100
Сополимер полиола	0–100
Неорганические наполнители	0–150
Регулятор длины цепей	0–20
Сшивающий агент	0–10
Вода	0–6
Силиконовое ПАВ	0–2,5
Аминные катализаторы	0–1
Оловянные катализаторы	0–0,5
Внутренние смазки	0–10
Красители	Переменное количество
Добавки	Переменное количество
Вспомогательный вспенивающий агент	0–35
Изоцианат	Сколько требуется

Количественные параметры ячеистой структуры



Характеристики ячеистых структур



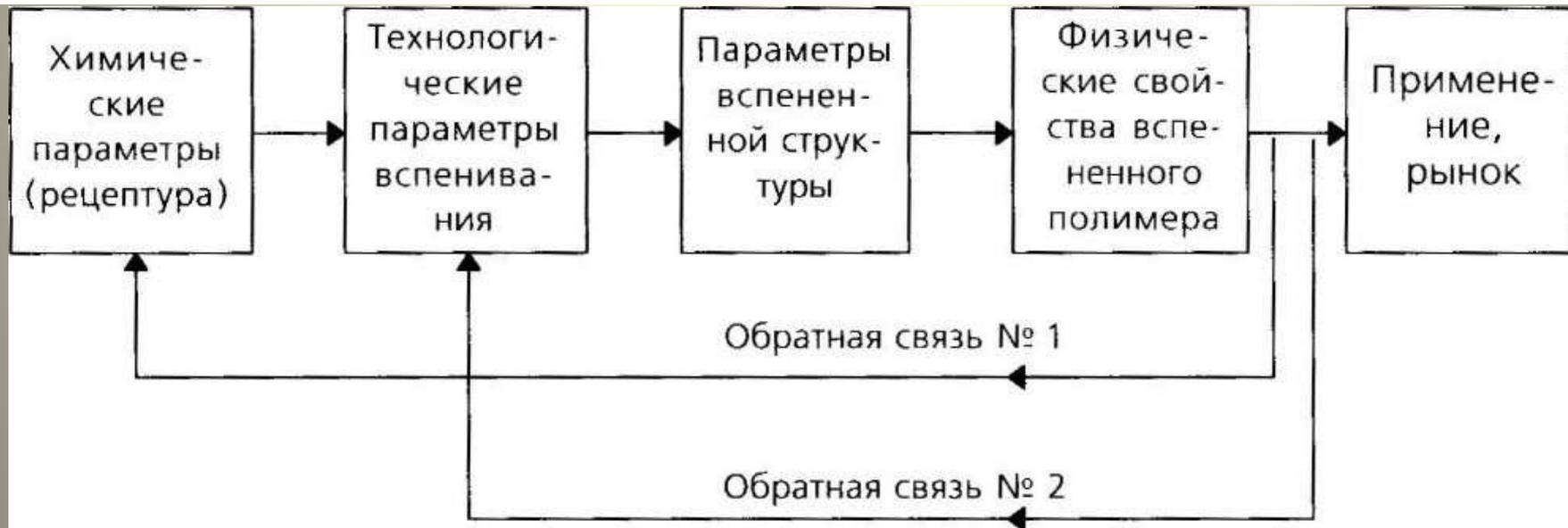
Технологические представления

Есть несколько технологических (перерабатывающих) принципов регулирования ячеистой структуры полимерных пен, т.е. технических свойств конечных материалов и структур.

Схема : **общая методология изменения ячеистой структуры**: если конечные свойства не соответствуют требованиям рынка, то

❖ **изменение рецептуры (обратная связь № 1)**, в частности **содержания и типа пенообразователей**.

❖ **обратная связь № 2** – технологические параметры процесса, но технологические параметры влияющие на ячеистую структуру очень разнообразны.



СТРОИТЕЛЬСТВО И ТОВАРЫ ДЛЯ ДОМА

Утеплители

Плиты

Трубы

Листы

Полностью вспененные изделия

Матрасы

Для отдыха
и
развлечений

Мебель

домашняя

коммерческая

мебель для сада

Ковровые покрытия

Подоснова

Облицовка
стен

Для дома

Для учреждений

Транспортная упаковка
электроприборов,
бытовой техники, электроники

ТРАНСПОРТ И
УПАКОВКА

Авиация

Автомобили

Ж/д транспорт

Подушки
безопасности

Сиденья

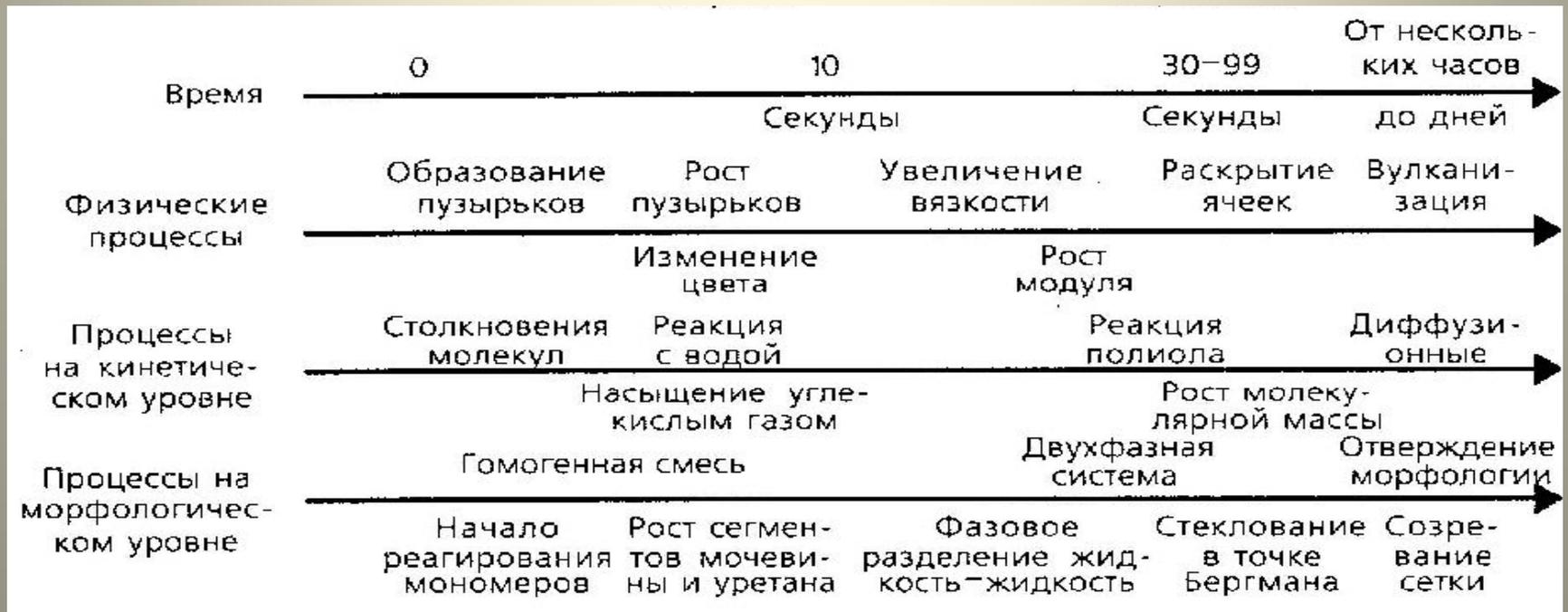
Звукоизоляция

Виброгашение

Рулевые колеса,
подголовники, фильтры
электропроводка



МОДЕЛИ ОБРАЗОВАНИЯ ЭЛАСТИЧНЫХ ВСПЕНЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВСПЕНИВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

Термодинамика вспенивания определяется изменением изобарно-изотермического потенциала ($-\Delta G$):

$$\Delta G = \sigma_{гж} S_{гж} - \Delta\mu,$$

где $\sigma_{гж}$ - поверхностное натяжение на границе газ - жидкость;
 $S_{гж}$ - площадь образующейся поверхности, $\Delta\mu$ - изменение химического потенциала системы

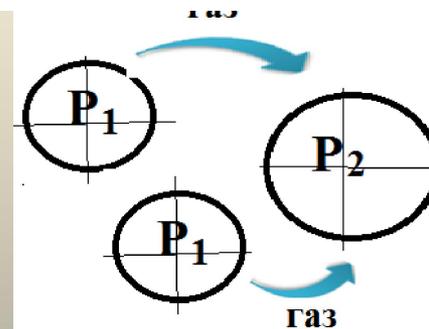
Диспергирование газовой фазы \Rightarrow рост $S_{гж}$ и требует затрат энергии на ее формирование.

Введение ПАВ \Rightarrow уменьшает $\sigma_{гж}$ и снижает энергетические затраты, стабилизирует пену, замедляя перетекание газа из мелких пор в крупные, снижая перепад давления между ними.

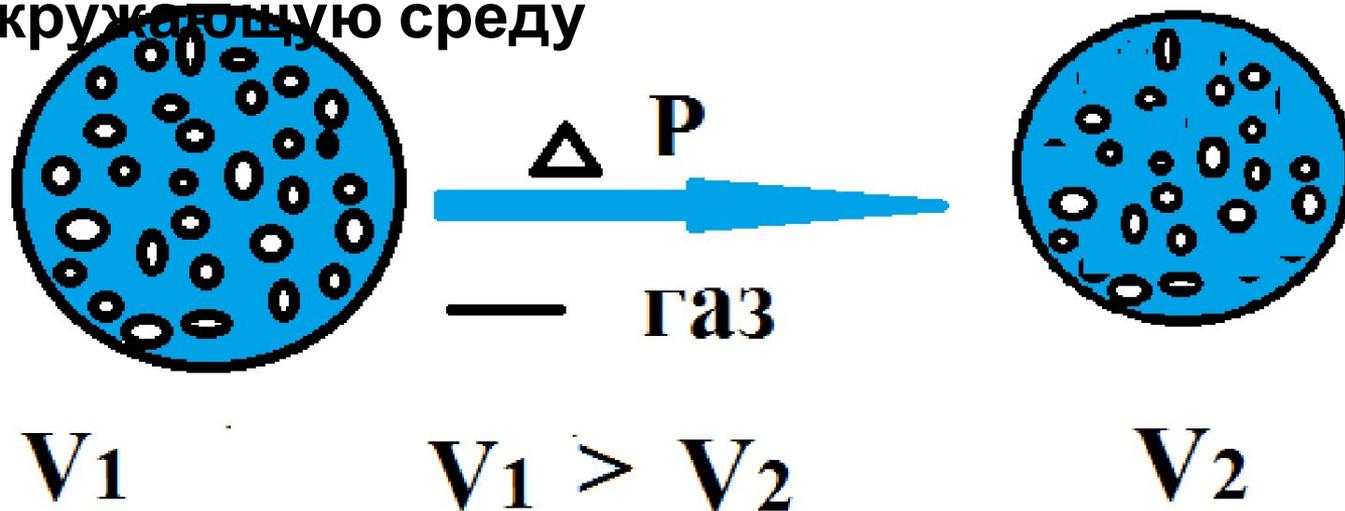
$$\Delta p = 2\sigma_{гж}(1/R_1 - 1/R_2),$$

где Δp — перепад давления между мелкими (R_1) и крупными (R_2) пузырьками.

$$P_1 > P_2$$



Перепад давления – это и причина утечки газа из поверхностных слоев изделия в окружающую среду



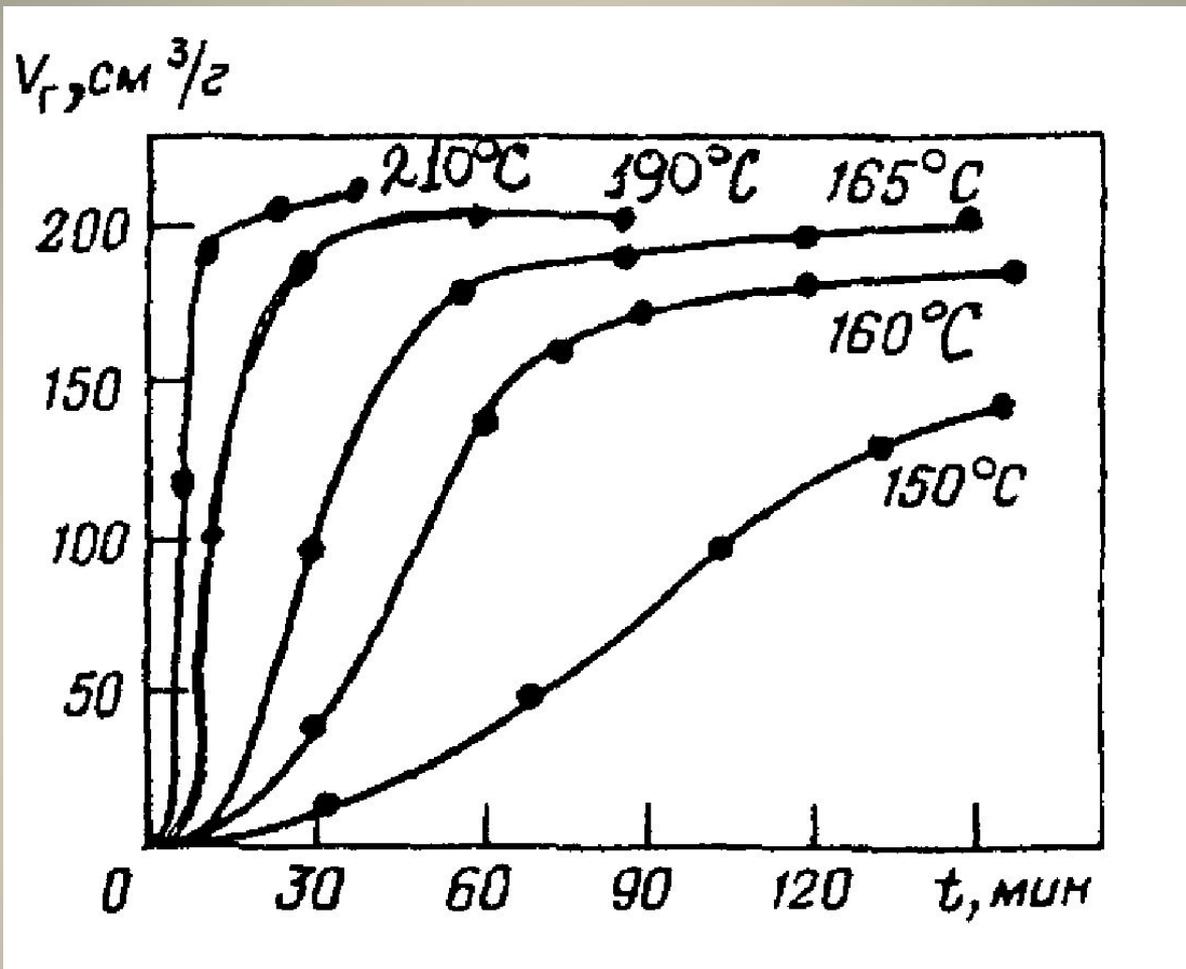
f(растворение газов и паров в полимерах)

Вспенивание: *f(выделение газовой фазы)*

f(диффузия газов из полимеров)

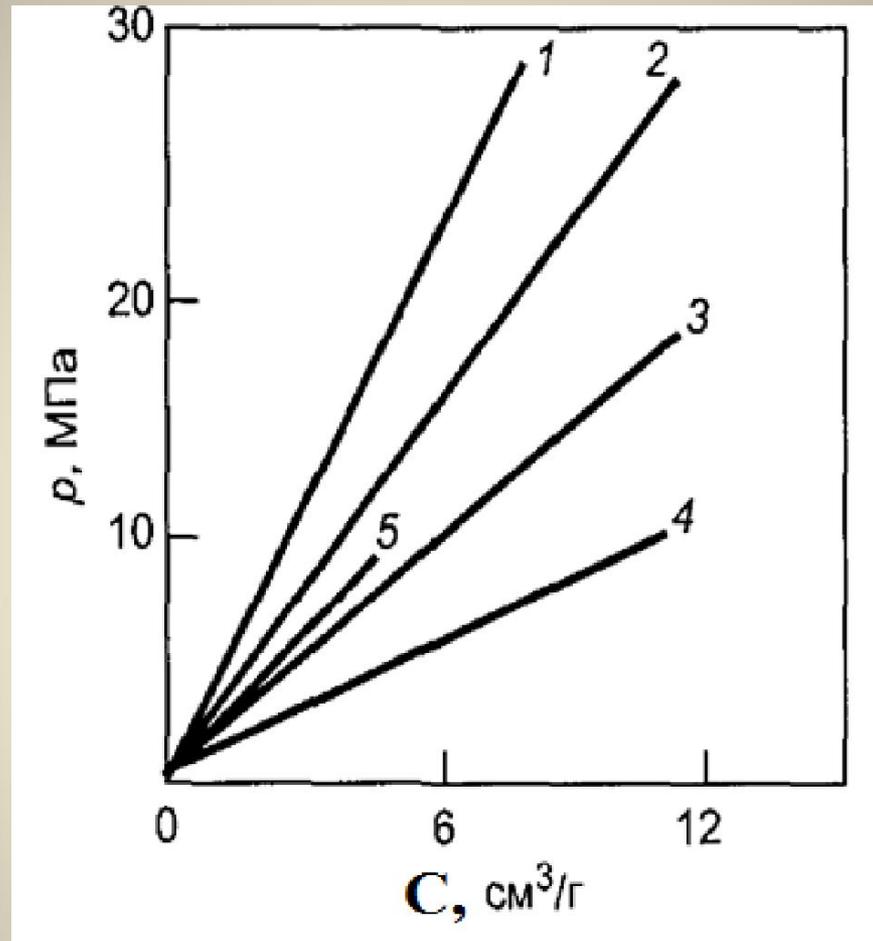
Растворимость газов в жидкостях:

Закон Генри: $c = k / p$
 c – концентрация газа
 k – коэффициент растворимости
 p – давление газа



Кинетика выделения газа при разложении азодикарбоксамида при разных температурах

Зависимость растворимости газа в ПС от давления.



Зависимость растворимости газа в ПС от давления
1 - N₂ (170 C), 2 - H₂ (170 C); 3 - H₂ (72 C);
4 - C₂H₄ (170 C); 5 - CO₂ (170 C)

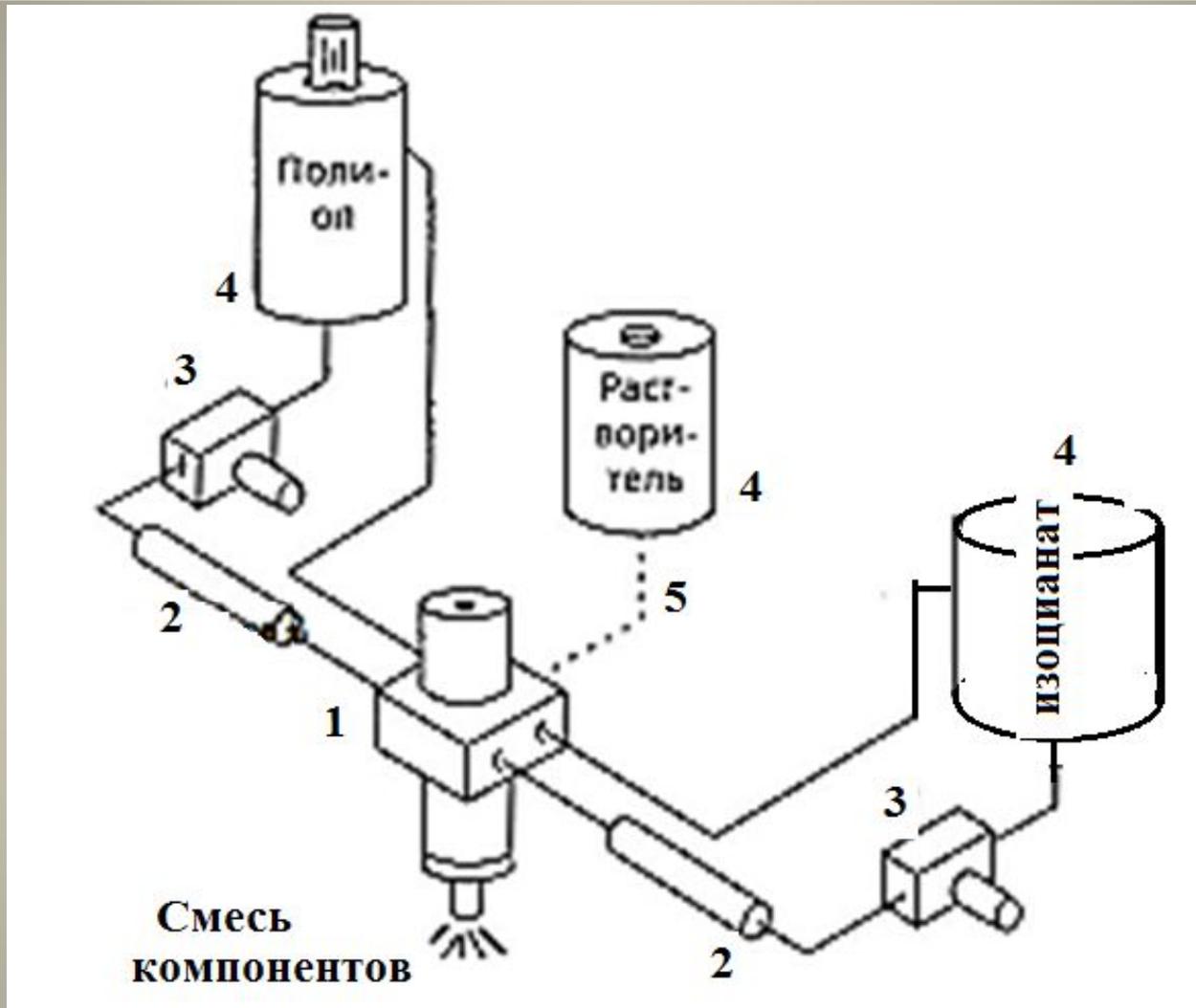
Промышленное производство

Диспергирующее оборудование должно включать следующие элементы:

- баки, которые тщательно подбирают по размерам и конструируют таким образом, чтобы они выдерживали воздействие различных химических веществ;
- регулирующие температуру системы для каждого компонента;
 - программы регулирования соотношения компонентов и скорости подачи каждого компонента;
 - приборы, регулирующие время порообразования;
 - возможность изменять параметры перемешивания в широких пределах;
 - ламинарный поток из смешивающей головки.

Диспергирующее оборудование подразделяют на два типа: низкого давления и высокого — в зависимости от давления жидкости, создаваемого в линиях, а также типа смесительной головки.

Основные элементы диспергирующего оборудования



Для систем низкого давления используют **электрический шестеренчатый насос с регулируемой скоростью** или др. типы насосов.

НО для всех насосов **общий критерий** – создание **внутри технологического контура** давления **менее 2 МПа (20 атм)**

Высокое давление создается при помощи электрического поршневого насоса или, в некоторых случаях, гидроцилиндров. Эти насосы обычно подают материал к смешивающей головке при давлении в интервале от 10 до 20 МПа. В любом случае точность здесь чрезвычайно важна, и измерительные устройства регулярно поверяют в плановом порядке.

Смесительные головки

Смесительная головка — главный узел линий по получению полиуретана. На успех На качество каждой конкретной марки пены сильно влияет полнота смешения компонентов.

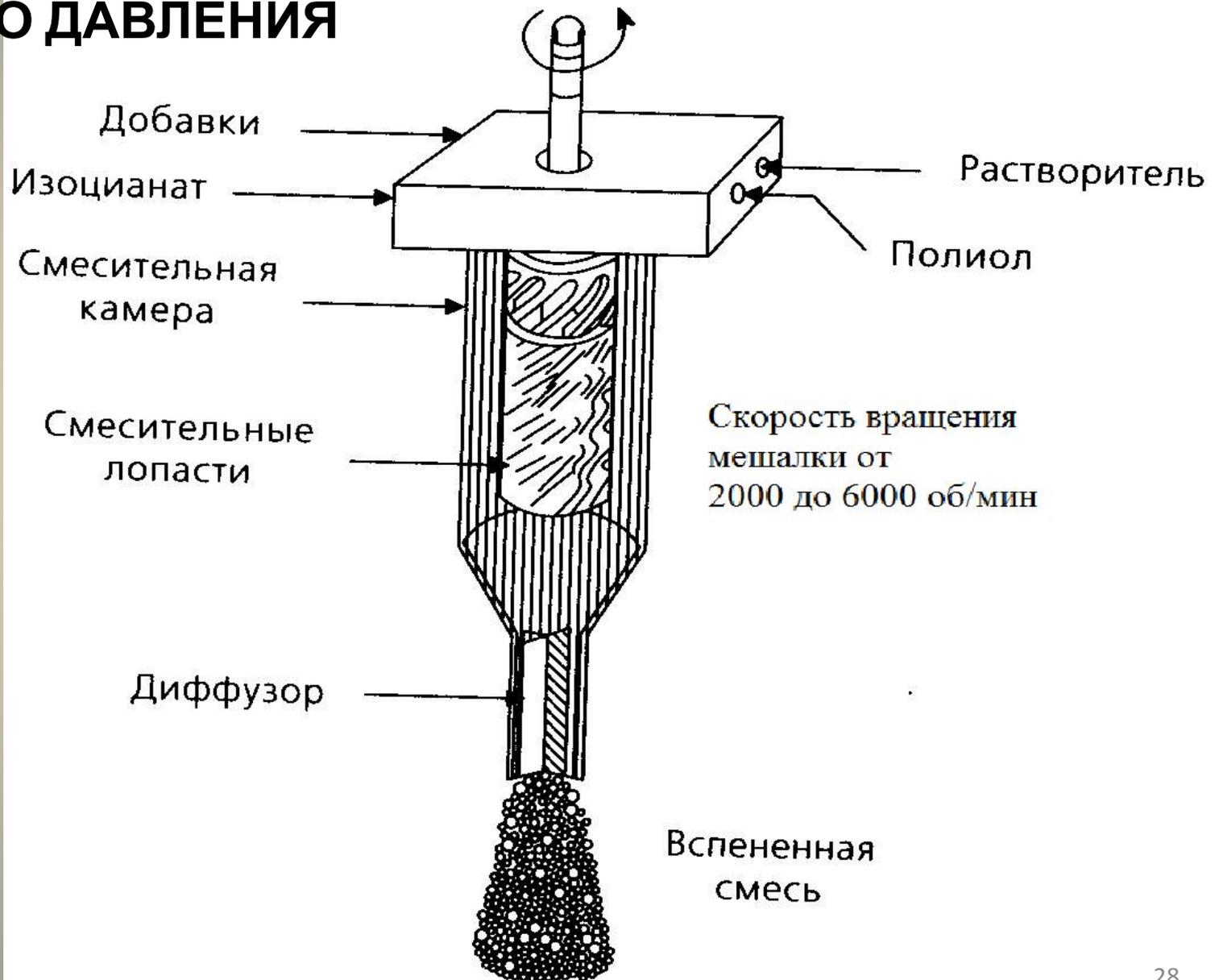
Смесительные головки подразделяются на циркуляционные и нециркулирующие.

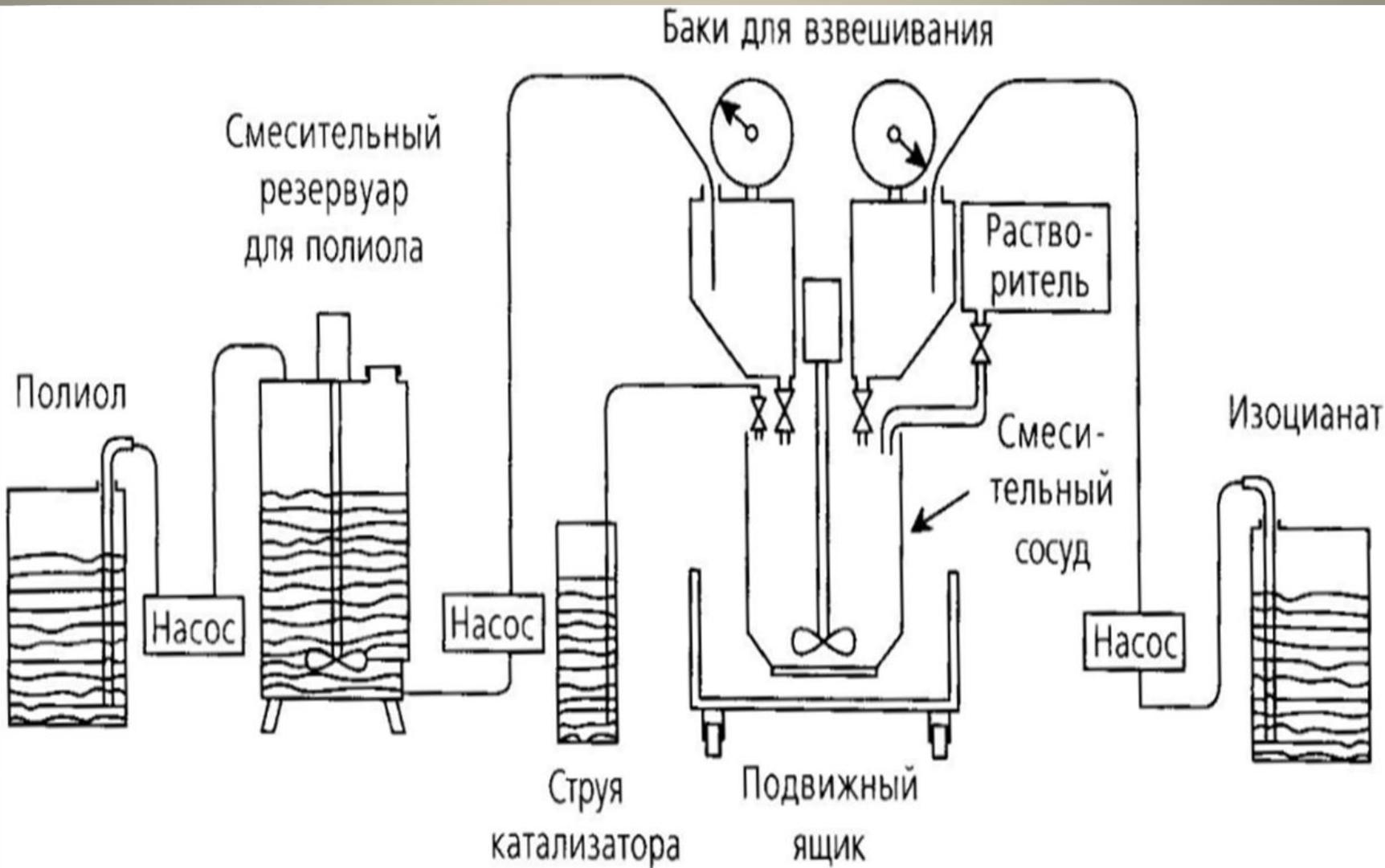
В головке циркуляционного типа компоненты проходят от питающего резервуара через головку и возвращаются обратно в резервуар.

Такой тип головки пригоден для большинства промышленных процессов формования.

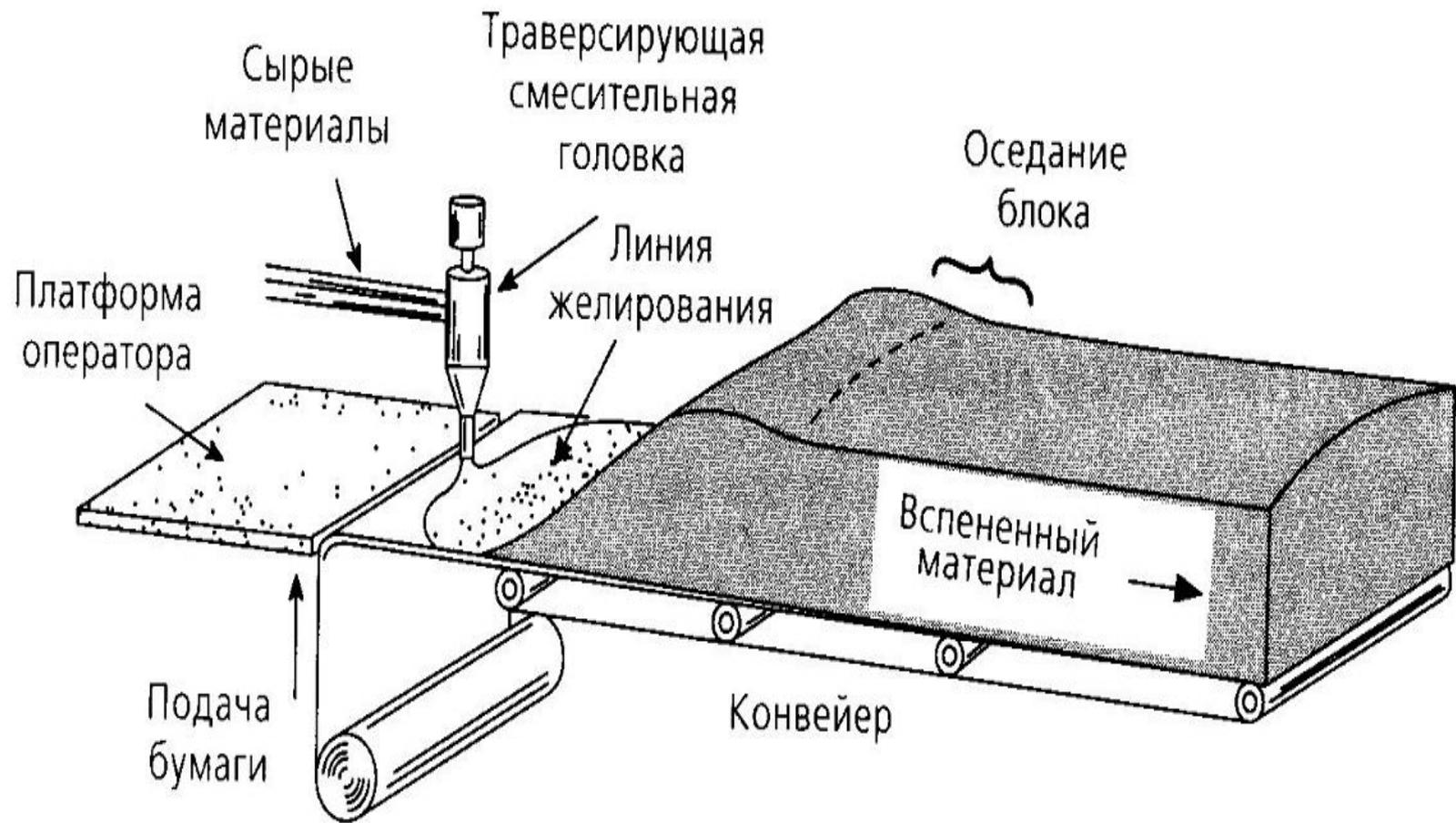
Большинство линий по производству листовых материалов используют нециркулирующие головки. Компоненты поступают к этим головкам, впрыскиваются, смешиваются и распределяются в течение контролируемых промежутков времени, не возвращаясь в цистерны.

ОСНОВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ СМЕСИТЕЛЬНЫХ ГОЛОВОК НИЗКОГО ДАВЛЕНИЯ



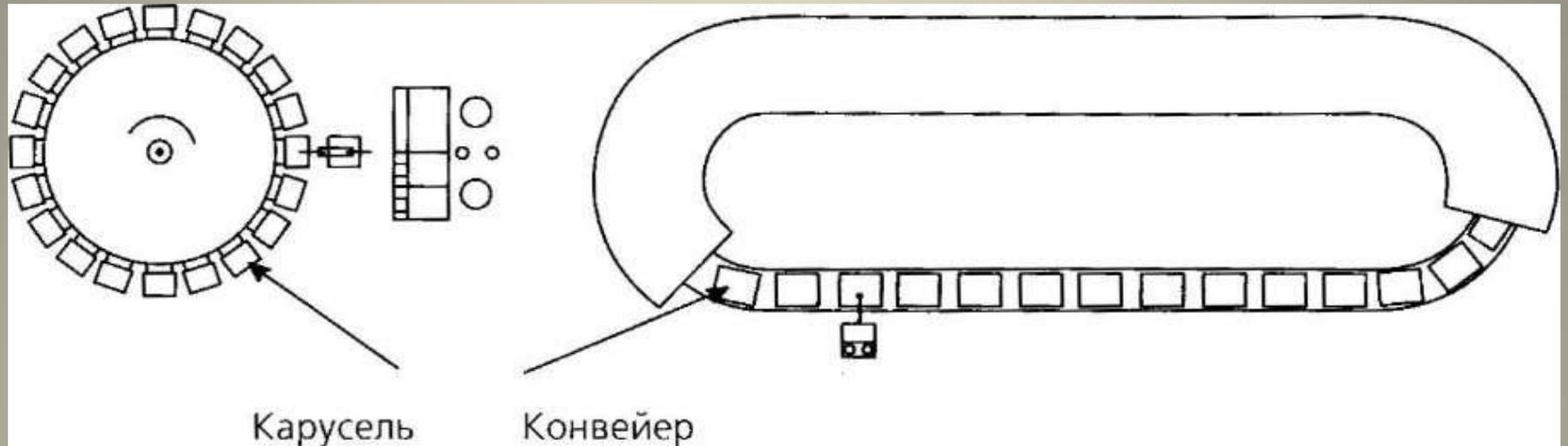


Типичная схема промышленного пенообразователя



Традиционный процесс получения «горбатых» блоков (для большей ясности боковые стенки не изображены)

Альтернативная конструкция для облегчения формования вспененных дискретных изделий



Линия состоит из распределяющего пену модуля, устройства, подающего формы, печей и связанных с ними систем манипуляции с готовыми пенами. Конструируется в виде карусели либо конвейера

В большинстве случаев формы движутся под смешивающей головкой, откуда получают свою порцию пенообразующей смеси.

Часто смешивающие головки подсоединяют к роботу или другому компьютеризированному наливочному устройству в целях оптимизации смеси, попадающей в каждую индивидуальную форму.

ЖЕСТКИЕ ПЕНОПОЛИУРЕТАНЫ

Рецептуры

В рецептуры жестких пенополиуретанов включены указанные компоненты в количествах, сбалансированных химически и физически. Свойства и концентрации усредненные и могут изменяться для конкретных рецептур.

Полиол: один или более; гидроксильное число ≈ 450 ; функциональность ≈ 4 .

Полимерный полиизоцианат типа *MDI*: \approx на 5 % больше стехиометрического количества, необходимого для реакции со всеми гидроксильными группами.

Катализатор; до 2 масс.%.
Стабилизатор: до 1 масс.%.
Антипирены: до 10 масс.%.
Пенообразователь: в зависимости от области применения и норм.

В большинстве случаев полиизоцианат перерабатывают отдельно как «поток А» рецептуры, а все другие компоненты объединяют в «поток В».

Можно регулировать объемное соотношение двухкомпонентных смесей, добавляя к изоцианату инертные

Получение пены

Особенности процессов производства жестких пенополиуретанов зависят от вида и области применения готового продукта. При соединении компоненты смеси «потока А» и «потока В» реагируют и вспениваются, заполняя свободное пространство или свободно расширяясь при отсутствии ограничителей. Очень клейкие полиуретаны прилипают ко многим субстанциям, что является преимуществом или недостатком в зависимости от области их применения.

Жесткие пенополиуретаны получают в трех основных видах:

- блок (или плита) и лист;
- заливаемый (или вспениваемый) на месте, формованный;
- распыляемый.

Большинство пен получают смешением двух основных компонентов по одношаговому или одностадийному процессу.

Двухступенчатый процесс, который включает на первой стадии проведение реакции изоцианата с частью полиола, иногда используется для регулирования теплоты реакции на заключительном этапе вспенивания.

Оборудование для получения всех трех видов пен различается по внешнему виду, но идентично по принципу действия. Процесс начинается **в резервуарах подачи компонентов**, часто оснащенных мешалками, **под слоем или под давлением сухого азота или воздуха. Дозирующие насосы** подают **тщательно отмеренные объемы** компонентов в **непрерывный смеситель**, где реагенты смешиваются и подаются в **формующее устройство**. Машины для получения пенопластов, используемых для заливки или распыления, обычно работают периодически и включают электрические клапаны рециркуляции, которые переключают потоки, подаваемые насосом, или на смесительную головку, или к

Дозирующие насосы могут быть поршневого или шестеренчатого типа и **подбираются для точной объемной подачи** при требуемых производительности, вязкости компонентов и давления в линии или смесительной головки.

Смесительные головки действуют либо механически, либо за счет соударения потоков. **Механические смесители** состоят в основном из **цилиндрического корпуса смесительной головки, управляемой двигателем.**

Соударяющие смесители не имеют движущихся частей и действуют за счет **турбулентности жидкости, возникающей при подаче потоков компонентов под высоким давлением через маленькие отверстия в небольшую смесительную камеру.**

При производстве жестких пенополиуретанов **важно контролировать температуру**, поскольку температура реагента влияет на вязкость и кинетику реакции. Для высокопроизводительных процессов в резервуарах подачи реагента или линиях подачи устанавливают **теплообменники**. **Колебания вязкости** влияют на **производительность подающего насоса и эффективность смешения, а скорость реакции определяет механику потока и качество образующейся**

Блоки и листы

Формующими устройствами для основных видов пены: блоков и листов — являются непрерывные, часто двойные конвейеры.

Блоки получают **заливкой смешанных реагентов на движущийся конвейер**, покрытый разделительным слоем или материалом типа бумаги, который может формировать непрерывную поверхность для пены.

Отдельные блоки получают, разрезая непрерывную плиту на отрезки или формируя блоки в отдельных формах, движущихся на конвейере.

В обоих случаях **верхняя часть блока может быть выровнена** за счет заглаживания верха формы или с помощью устройств для выравнивания верха, работающих при низком давлении, аналогичных применяемым для изготовления прямоугольных блоков из эластичных пенополиуретанов.

В больших объемах жесткий пенополиуретан производится, как правило, **в виде листа на машинах**, известных как ламинаторы. Эти машины, по существу, являются двойными конвейерами, между которыми образуется пена контролируемой толщины.

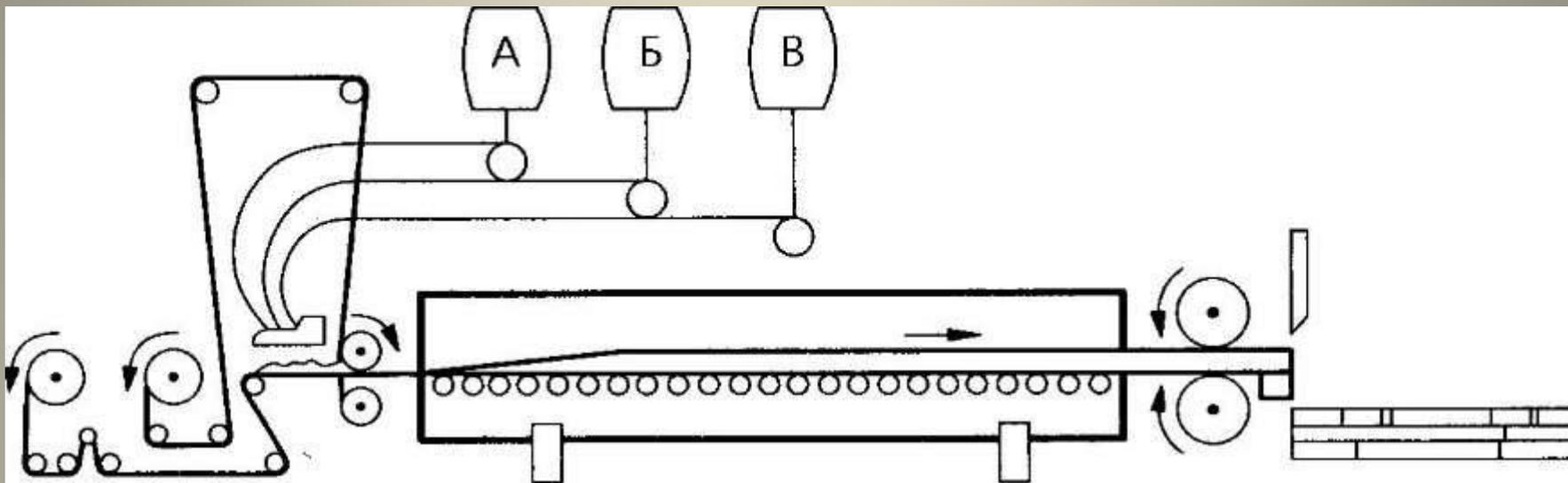
Сверху и снизу к пене приклеиваются жесткие или гибкие материалы. Ламинированные листы, полученные на этих машинах, широко используются в строительстве в качестве кровли или для облицовки каркасных конструкций.

Заливка на месте

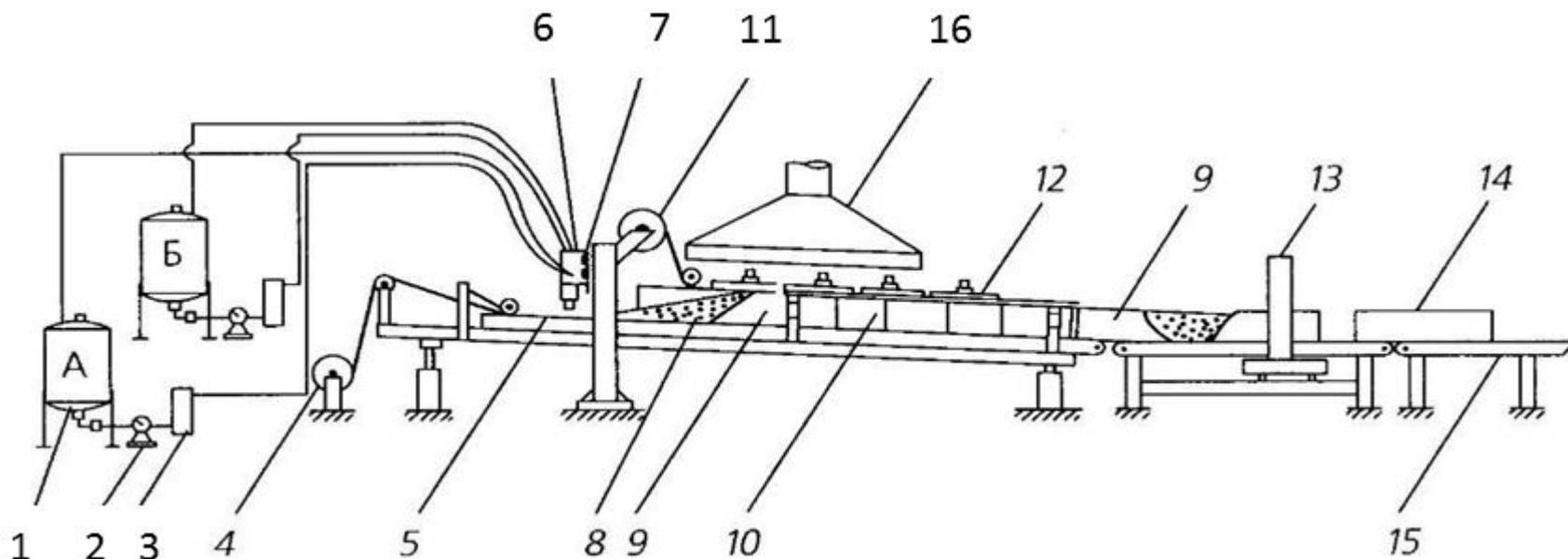
Возможность заливки низковязкой жидкости в полость, где она будет вспениваться и к которой будет прилипать, привела к значительному расширению области применения этих материалов.

Самая распространенная сфера их использования — изоляция рефрижераторов и морозильников. Специально разработанные системы, которые заливают между стенками корпусов холодильников, обеспечивают эффективную теплоизоляцию, а также механическое усиление.

Во время процесса вспенивания камеры необходимо укреплять для противодействия давлению растущей пены, которое в зависимости от степени заполнения может быть достаточно высоким и деформировать металлические или пластмассовые перегородки.



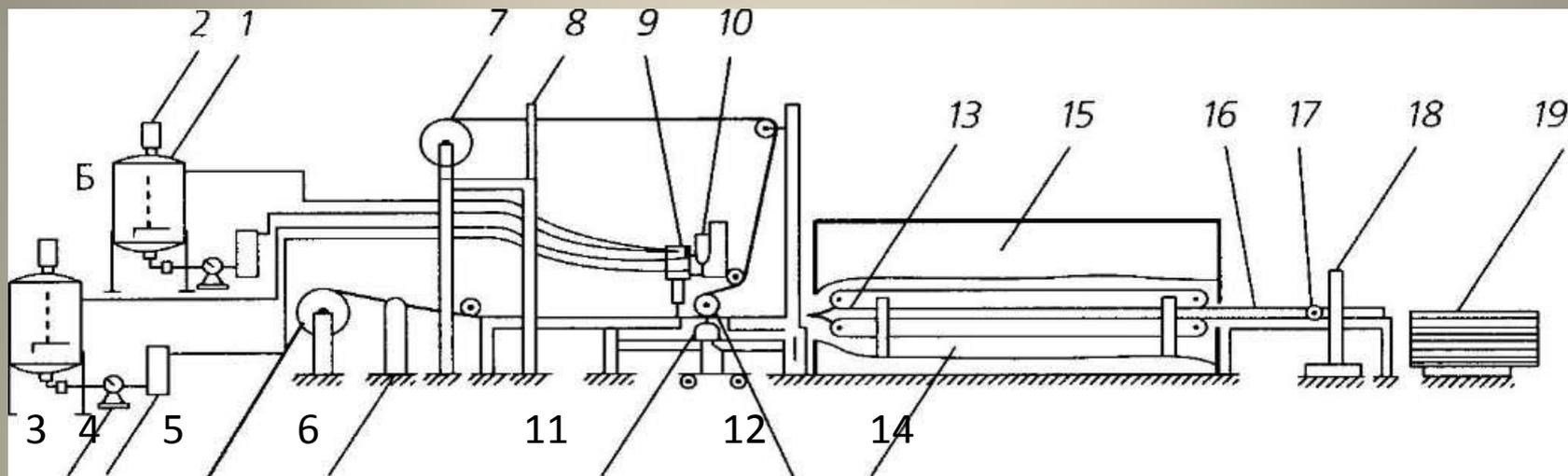
НЕПРЕРЫВНЫЙ ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СВОБОДНОРАСТУЩЕЙ ЖЕСТКОЙ ПЕНЫ



Линия по производству жестких вспененных материалов

1 — емкости для сырья (А и Б); 2 — насос-дозатор; 3 — теплообменник; 4 — рулон бумажной ленты; 5 — конвейер для вспенивания; 6 — смешивающая головка;

7 — седло с возвратно-поступательным движением; 8 — растущая пена; 9 — боковая бумага; 10 — боковые панели; 11 — верхняя бумага; 12 — верхние панели; 13 — режущие пилы; 14 — отрезанный блок; 15 — передаточный конвейер; 16 — вытяжной колпак



Линия по ламинированию жестких пен

1 — емкости для материала (А и Б); 2 — мешалка; 3 — насос-дозатор; 4 — теплообмен-ник; 5 — рулон нижнего облицовочного материала; 6 — нижний облицовочный материал; 7 — рулон верхнего облицовочного материала; 8 — разравниватель верхнего облицовочного материала; 9 — смешивающая головка; 10 — седло с возвратно-посту-пательным движением; 11 — верхний прижимной валок; 12 - нижний прижимной валок; 13 — растущая пена; 14 — прессовочный конвейер; 15 — печь сушки; 16 — высушенная пластина; 17 — пила боковой обрезки; 18 - отрезная пила; 19 — штабелирование и упаковка