

УДК 541.64 : 532.72

А. Г. Дементьев, Т. К. Хлысталова, И. И. Михеева

ДИФФУЗИЯ И СОРБЦИЯ ПАРОВ ВОДЫ В ПЕНОПОЛИУРЕТАНЕ

Изучены закономерности диффузии и сорбции паров воды в жестком пенополиуретане. Предложена методика и определены интервалы активности паров воды P/P_0 для различных ее состояний: связанного, кластеризованного, свободного. Рассмотрена связь сорбированной полимером воды и ее состояния с теплофизическими и механическими свойствами пенопласта.

Исследование закономерностей диффузии и сорбции паров воды полимерами, состояния сорбированной воды и связи ее с физико-механическими свойствами монолитных полимерных материалов посвящено довольно много работ [1–4]. Это внимание обусловлено прежде всего требованиями практики, так как полимерные материалы обычно эксплуатируют и хранят в условиях с широкими пределами изменения влажности. Жесткие пенополиуретаны (ППУ), используемые в холодильной технике, при теплоизоляции тепловых сетей и магистральных трубопроводов, в строительстве и во многих других отраслях современной техники, могут эксплуатироваться во влажных средах. Однако данные о поведении пенопластов при повышенной влажности в литературе ограничены [5]. Поэтому в работе выполнено исследование диффузии и сорбции паров воды в ППУ и их связи с теплофизическими и механическими свойствами пенопласта.

Исследовали жесткий ППУ марки ППУ-17Н с кажущейся плотностью 94 кг/м³, получаемый на основе простых и сложных полиэфиров, воды, полиизоцианата в присутствии катализаторов, эмульгаторов, ретарданта аддитивного типа трихлорэтилфосфата и других необходимых добавок. Получение исследованного ППУ и его характеристика описаны в работах [5, 6].

Образцы для испытаний вырезали из середины плит размером $\sim 2000 \times 1000 \times 60$ мм. В работе использованы образцы двух типов: стандартные образцы первого типа, на которых исследовали сорбцию и диффузию паров воды в ППУ с последующим контролем физико-механических характеристик ППУ по общепринятым методикам [5], и образцы второго типа в виде тонких пластинок ППУ размером $20 \times 20 \times 2$ мм для оценки кинетики сорбции и состояния воды в полимерной матрице. Принципиальное отличие образцов первого типа заключается в том, что закрыточечная структура в них сохранена, и процессы на уровне ячеистой структуры, связанные с газообменом (в начальный период времени ячейки заполнены фреоном и диоксидом углерода, однако в дальнейшем происходит их замена азотом и кислородом воздуха), накладываются на процессы диффузии и сорбции паров воды в пенопласте. Тонкие образцы второго типа (при среднем диаметре макроячеек ~ 3 мм) не содержат замкнутых ячеек, поэтому газообмен в них отсутствует, и образцы являются одновременно модельными для оценки сорбционных свойств полимерной основы.

Прочность при сжатии контролировали на образцах размером $30 \times 30 \times 30$ мм на испытательной машине БРП-5-3. При взятии на экспериментальную точку до трех – пяти образцов ошибка среднего не превышала 6% при доверительной вероятности 0,95. Эффективный коэффициент теплопроводности определяли на образцах размером $40 \times 40 \times 120$ мм на приборе ИТХ-6. При взятии на экспериментальную точку до трех образцов ошибка среднего не превышала 4% при доверительной вероятности 0,95. Методы физико-механических испытаний пенопластов описаны в работе [7]. Сорбцию паров воды на стандартных образцах проводили в камерах, где влажность регламентировали по работе [8]. Для изучения сорбции паров воды полимером-основой использовали вакуумную сорбционную установку, описанную в работе [2].

На рис. 1 представлены кинетические кривые изменения свойств ППУ-17Н при увлажнении, полученные при 296 ± 3 К. Все образцы, представленные на рис. 1, нормализованы предварительно при 296 К и относитель-

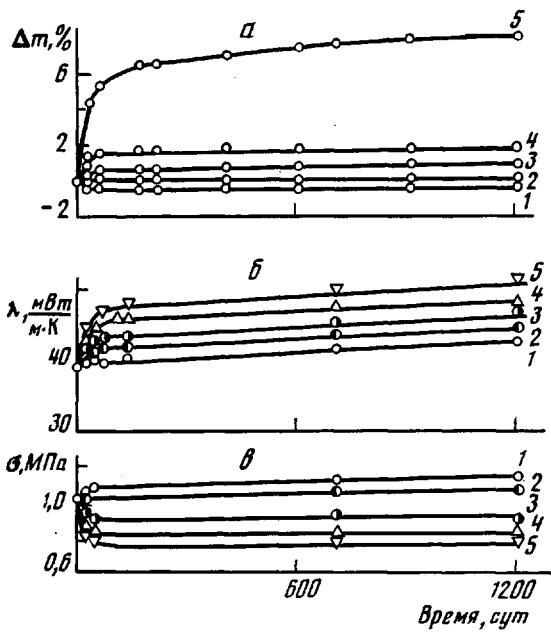


Рис. 1. Зависимость физико-механических характеристик ППУ-17Н от длительности выдержки в среде воздуха при 296 К и относительной влажности $P/P_s=0,2$ (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 0,8 (4) и 0,95 (5)

ной влажности воздуха 50% по ГОСТ [8]. Из рис. 1, а видно, что у образцов наблюдаются различные закономерности сорбции и десорбции паров воды. Так, при относительной влажности воздуха 20–40% через 1200 сут экспонирования убыль массы образцов вследствие десорбции достигла 0,1–0,5%, в то время как при влажности воздуха 60–95% сорбция составила 0,8–8%. При этом в интервале относительной влажности $P/P_s=0,2$ –0,8 сорбционное равновесие достигали через ~50 сут, тогда как при $P/P_s=0,95$ истинное сорбционное равновесие отсутствовало.

Отмеченная сорбция паров воды приводит к существенному изменению физико-механических характеристик ППУ-17Н. Так, из рис. 1, б видно, что на кинетических кривых изменения эффективного коэффициента теплопроводности λ можно выделить две стадии. На первой стадии (до 50–100 сут) λ , как правило, резко увеличивается, и это связано преимущественно с диффузией и сорбцией паров воды. С повышением P/P_s упомянутое значение $\Delta\lambda_1$ возрастает. Однако из рис. 1, б (кривая 2) видно, что увеличение $\Delta\lambda_1$ оказалось значительным даже у образцов, у которых сорбция паров воды отсутствовала. Это объясняется тем, что в ППУ уже через 1–3 мес экспонирования основная масса фреона из ячеек (~80%) растворяется в полимере-основе, и поэтому состав газовой фазы в замкнутых ячейках резко меняется, а эффективный коэффициент теплопроводности быстро увеличивается. Обсуждаемые особенности газообмена в ячейках, обусловленные растворением фреона в тяжах и стенках ячеек, исследованы подробно в работах [11, 12] и поэтому здесь не рассматриваются. Отсутствие резкого изменения эффективного коэффициента теплопроводности $\Delta\lambda_1$ при десорбции паров воды (рис. 1, образец 1) вызвано наложением на этой стадии испытаний двух эффектов, действующих противоположным образом: уходом фреона из ячеек вследствие его растворения в тяжах и стенках ячеек, что в конечном итоге повышает λ , и десорбией паров воды, что снижает λ .

На второй стадии испытаний (в интервале 100–1200 сут) λ ППУ при всех рассмотренных $P/P_s=0,2$ –0,95 в пределах погрешности измерений увеличивается одинаковым образом. Изменение эффективного коэффициента теплопроводности $\Delta\lambda_2$ на второй стадии экспонирования образцов обусловлено прежде всего рассмотренным в работах [5, 9, 10] газообменом внутри замкнутых ячеек (диффузией диоксида углерода и фреона из

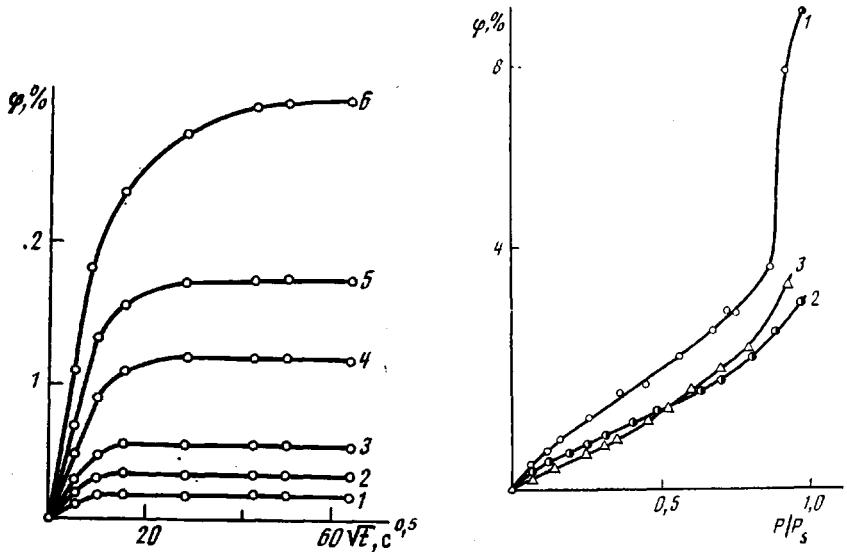


Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров воды для ППУ-17Н при 303 К и $P/P_s = 0,063$ (1); 0,126 (2); 0,188 (3); 0,408 (4); 0,69 (5) и 0,97 (6)

Рис. 3. Изотермы сорбции паров воды ПУ при 296 (1), 303 (2) и 313 К (3)

замкнутых ячеек пенопласта и обратной диффузией воздуха внутрь ячеек) и не связано с влиянием паров воды. Действительно, у всех образцов, выдержанных 1200 сут при различных $P/P_s = 0,2 - 0,8$, а затем дополнительно 1200 ч при 296 К и влажности $P/P_s = 0,6$, величина λ в пределах погрешности измерений достигла одинакового значения. Приведенные данные по обратимости изменения $\Delta\lambda_1$ и необратимости $\Delta\lambda_2$, связанные с сорбцией и диффузией в пенопластах, являются особенностью вспененных пластмасс.

На рис. 1, в приведена зависимость прочности при сжатии σ ППУ-17Н от длительности выдержки при 296 К и различной влажности. На рис. 1, в видно, что σ на первой стадии испытаний (до ~50 сут) резко снижается при $P/P_s = 0,6 - 0,95$ и увеличивается при $P/P_s = 0,2 - 0,4$, что объясняется пластифицирующим действием сорбированной пенопластом воды. На второй стадии испытаний (до 1200 сут) σ сохраняется в пределах погрешности измерений неизменной на достигнутом уровне.

С учетом указанного сильного влияния воды на свойства ППУ предпринята попытка оценить кинетику сорбции и состояние воды в полимерной матрице. Для этого испытывали образцы второго типа. Перед началом испытаний эти образцы высушивали до постоянного веса способом вакуумирования [2]. Оказалось, что кинетика сорбции паров воды ППУ подчиняется общим закономерностям (рис. 2). Поэтому по фиксовским участкам кривых сорбции был рассчитан эффективный коэффициент диффузии. При этом для исключения влияния содержания замкнутых ячеек в пенопласте на сорбционные свойства ППУ-17Н использовали образцы, толщина которых не превышала диаметра замкнутых ячеек. Другая отличительная особенность использованной методики заключалась в том, что эффективную площадь поверхности и эквивалентную толщину пленки в образце (~0,012 мм) определяли исходя из кубической пластинчатой модели пенопласта [5]. Данные рис. 2 подтверждают сильную зависимость сорбционных свойств ППУ от режима испытаний. Результаты расчетов по данным на рис. 2 показали, что эффективный коэффициент диффузии D матричного материала в ППУ при 296 К составил $(1,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{s}$. Энергия активации процесса в интервале температур 296–313 К не зависела от относительного давления паров воды и составила 65 кДж/моль.

На рис. 3 представлены изотермы сорбции паров воды ППУ-17Н, полу-

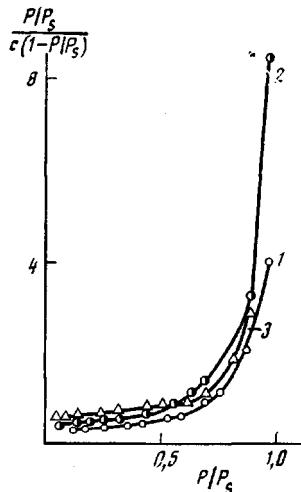


Рис. 4

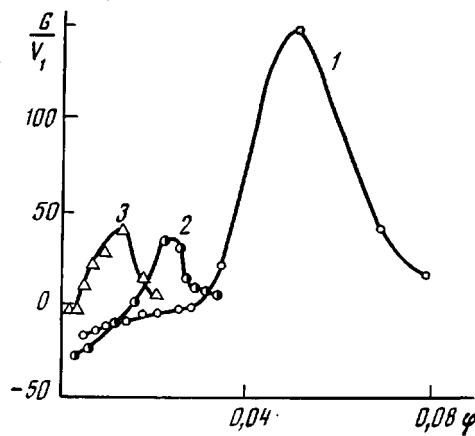


Рис. 5

Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды ПУ в координатах уравнения БЭТ при 296 (1), 303 (2) и 313 К (3)

Рис. 5. Концентрационная зависимость функции кластерообразования для ПУ от объемной доли сорбированной воды при 296 (1), 303 (2) и 313 К (3)

ченные при различных температурах. По классификации Роджерса их можно отнести ко второму типу. Для дальнейшей интерпретации экспериментальных данных исходили из того, что исследуемый гидрофобный ППУ имеет полярные группировки не только в ПУ, но и в добавках (трихлорэтилфосфате, остатках катализатора), т. е. допускали возможность локальной сорбции молекул воды на полярных центрах, кластеризации молекул воды и их статистического распределения по объему материала [2]. Учитывая неоднородность сорбированной воды по составу, определяли прежде всего по методу БЭТ концентрацию связанной воды $c_{\text{св}}$ [13]. Для этого полученные изотермы были представлены в координатах БЭТ (рис. 4). Из рис. 4 видно, что уравнение БЭТ в интервале $P/P_s < 0,4$ удовлетворительно описывает изотермы сорбции. Дальнейшие расчеты по данным рис. 4 показали, что значение связанной с полимером воды $c_{\text{св}}$ составило 1,47; 0,98 и 0,96 вес. % при 296, 303 и 313 К соответственно. Из представленных данных легко показать, что в рассмотренном интервале активности паров воды зависимость обратной величины сорбции $1/\phi$ от обратного значения относительной влажности $1/P$ при 296–313 К указывает на образование кластеров.

Для оценки интенсивности агрегирования молекул сорбата был проведен анализ экспериментальных данных на основании теории Цимма–Лундберга, широко используемой на практике [2, 14]. Рассчитывали функцию кластеризации G_{11}/V_1 по уравнению

$$\frac{G_{11}}{V_1} = -(1-\Phi_1) \left[\frac{\partial(a_1/\Phi_1)}{\partial a_1} \right]_{P,T} - 1,$$

где V_1 и a_1 — соответственно парциальный мольный объем и активность воды в ПУ; Φ_1 — объемная доля воды, сорбированной ПУ; G_{11}/V_1 — интеграл кластерообразования.

Полученная зависимость кластеризации от объемной доли сорбированной воды представлена на рис. 5. Видно, что с повышением температуры начало процесса кластеризации смещается в сторону меньших значений P/P_s . При повышении P/P_s достигается некоторое максимальное значение обсуждаемой функции, после чего наблюдается снижение кластеризации. Отмеченное уменьшение кластеризации можно объяснить укрупнением кластеров, что приводит к уменьшению их количества [2].

Связь сорбированной пенопластом воды, находящейся в связанном,

кластеризованном и свободном состояниях, с различными свойствами ППУ неодинакова. Из сопоставления рис. 1, а и 3 видно, что изменения влагопоглощения при изменении P/P_s в интервале 0,2–0,95 для обоих типов образцов близки, т. е. влагопоглощение матричного материала определяет сорбционные свойства пенопласта. Из рис. 1, а и б следует, что даже небольшое увеличение связанной воды в ППУ приводит к существенному повышению эффективного коэффициента теплопроводности пенопласта. Видно также, что повышение влагосодержания с 0,9 до 2,4% приводит к монотонному снижению прочности ППУ-17Н при 296 К (вследствие пластификации ПУ водой), в то время как при дальнейшем влагопоглощении до 8% (вода в свободном состоянии) прочность меняется незначительно. Дальнейшее влагопоглощение ППУ обусловлено заполнением водой порового пространства макроячеек, и связь его со свойствами такого материала имеет свои особенности [5].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вода в полимерах/Под ред. Роулenda С. М., 1984. 555 с.
2. Чалых А. Е., Донцов А. А., Петрова Т. Ф., Лапшова А. А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1211.
3. Разумовский Л. П., Маркин В. С., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 2. С. 308.
4. Гаранина С. Д., Шуль Г. С., Лебедев Л. Б., Шкиркова Л. М., Шукина Л. А., Ермолова М. А., Машинская Г. П. // Механика композит. материалов. 1984. № 4. С. 652.
5. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М., 1983. 172 с.
6. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М., 1978. 296 с.
7. Методические указания по методам физико-механических испытаний/Под ред. Тараканова О. Г., Шамова И. В., Дементьева А. Г., Кагана Г. И. М., 1984. 84 с.
8. ГОСТ 9.707-81.
9. Cunningham A., Sparrow D. J. // Cel. Polymers. 1986. V. 5. № 5. Р. 327.
10. Ball G. W., Healey W. G., Partington J. B. // Europ. J. Cel. Plast. 1978. V. 1. № 1. Р. 50.
11. Steinle H. // Kältetechnik-Klimatisierung. 1972. В. 24. № 6. S. 153.
12. Дементьев А. Г., Тараканов О. Г. // Механика композит. материалов. 1982. № 3. С. 558.
13. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М., 1984. 310 с.
14. Zimm B. H., Lundberg J. L. // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. № 4. Р. 425.

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
6.04.88

A. G. Dement'ev, T. K. Khlystalova, I. I. Mikheeva

**DIFFUSION AND SORPTION OF WATER VAPORS
IN POLYURETHANE FOAM**

S u m m a r y

Regularities of diffusion and sorption of water vapors in rigid polyurethane foam have been studied. The technique is proposed and the activity ranges of water vapors P/P_s are determined for different water states: bound, clustered and free one. The relation between the state of water sorbed with polymer and thermal and mechanical properties of plastic foam is discussed.