

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГРАНУЛ ПОЛИСТИРОЛА ВСПЕНИВАЮЩЕГОСЯ В КАЧЕСТВЕ НАПОЛНИТЕЛЯ ДЛЯ ЖЕСТКОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА МАРКИ ППУ-240-2

М. П. Пасечник, Э. В. Быкова, А. А. Дорофеев

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», г. Саров Нижегородской обл.

Статистические методы планирования эксперимента и обработки данных все больше используются в технологических и научных исследованиях. Сложные объекты исследований характеризуются большим числом факторов, воздействующих на результаты эксперимента. При классическом подходе к экспериментам исследование влияния совокупности факторов на результаты эксперимента производилось при условии, что изменяется только один из факторов и фиксируются значения всех остальных. Планирование эксперимента позволяет учитывать влияние более двух факторов на результаты эксперимента, при этом экспериментатору предлагается [1] ставить небольшие серии опытов, в каждой из которых одновременно варьируется по определенным правилам некоторое число существенных факторов. После обработки полученных результатов эксперимента получается математическая модель, которая адекватно описывает процесс влияния до восьми факторов на объект исследования. Важным достоинством метода является перспектива сократить число опытов, найти оптимум, получить количественные оценки влияния факторов и определить ошибки.

Во ВНИИЭФ длительное время проводятся работы по фиксации и разборке аварийных контейнеров с экологически опасными материалами с использованием пенополиуретана марки ППУ-240-2. Проведенная работа показала, что при фиксации в массе ППУ развивается высокая температура (до 150 °С), что может привести к возникновению аварийной ситуации.

Эта задача была практически решена введением в массу пенополиуретана в качестве наполнителя зольных микросфер, но процесс разборки зафиксированных контейнеров оказался достаточно трудоемким и занимал большое количество времени [2]. В связи с этим было решено в качестве наполнителя использовать гранулы ПСВ, содержащие в качестве вспенивающего агента изопентан [3]. Предполагалось, что при введении гранул полистирола в композицию ППУ часть тепла, развивающегося в результате экзотермической реакции компонентов, будет расходоваться на вспенивание гранул ПСВ. В результате чего температура, развивающаяся в пеноматериале, будет снижаться. При этом скорость разборки зафиксированных контейнеров увеличится за счет размягчения наполненного пенополиуретана и разрушения гранул ПСВ под воздействием органического растворителя [4].

В связи с этим целью данной работы является исследование возможности использования гранул ПСВ в качестве наполнителя для жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2.

Методика эксперимента

Пенополиуретан получается при отверждении жидкой двухкомпонентной композиции. Первая смесь в которой – компонент А-240-2 – смесь полиэфиров и специальных добавок, второй компонент – компонент Б – полиизоцианат стандартной марки. Исходные компоненты: компонент А и компонент Б вводились в соотношении 1:1,2.

Изготовление заготовок наполненного ППУ осуществлялось в комнатных условиях следующим методом: в навеску компонента А вводилась навеска наполнителя и тщательно перемешивалась вручную до однородного состояния. В полученную смесь добавлялась навеска компонента Б, затем тоже перемешивалась вручную до получения однородной массы. Полученную композицию сразу после смешивания выливали в ограничительную форму. Материал получали методом свободного вспенивания. В процессе вспенивания и отверждения контролировали температуру, развивающуюся в центре пеноблока, и фиксировали максимальную. С этой целью устанавливался ртутный термометр на уровень, составляющий примерно половину от высоты формы.

Постановка эксперимента

На данном этапе работы с использованием методов математического планирования эксперимента исследовалось влияние количества гранул ПСВ на температуру, развивающуюся при вспенивании пенополиуретана. Для этого был проведен дробный факторный эксперимент, в котором в качестве параметра оптимизации была выбрана температура, развивающаяся при вспенивании пенополиуретана.

Ранее проведенные эксперименты [5] показали, что введение в пенополиуретан 5–10 % масс. не-вспененных гранул ПСВ приводит к незначительному снижению температуры, развивающейся при вспенивании ППУ, а концентрация 55 % масс. не-вспененных гранул ПСВ является технологическим пределом – концентрацией, при которой композиция

практически теряет текучесть (рис. 1, 2). Поэтому в качестве первого фактора, влияющего на процесс оптимизации, была выбрана концентрация наполнителя с областью определения от 0 до 55 % масс.

Также проведенные ранее эксперименты показали, что введение 10–20 % масс. подвспененных гранул ПСВ приводит к более равномерному распределению гранул в массе пеноматериала (рис. 3, 4). Второй фактор – концентрация подвспененных гранул, область определения которого от 0 до 50 % масс.

Чем меньше размер невспененных и подвспененных гранул, тем больше их можно ввести. Размер подвспененных гранул зависит от времени вспенивания, поэтому третьим, четвертым и пятым факторами стали время вспенивания гранул с областью

определения 1–20 с, размер подвспененных гранул с областью определения 1–5 мм и размер невспененных гранул с областью определения 0,5–2 мм. Сведения об областях определения факторов, точности поддержания уровней и области, в которой по результатам предварительных экспериментов оптимизация наиболее целесообразна, представлены в табл. 1. Интервалы варьирования факторов – в табл. 2. В табл. 3 представлены условия проведения опытов. В табл. 4 – матрица планирования, средние значения результатов двух параллельных опытов (y_1 , °C), оценки коэффициентов регрессии (b_i). В матрице планирования «+1» соответствует верхнему значению варьируемого фактора, а «-1» – нижнему значению варьируемого фактора.

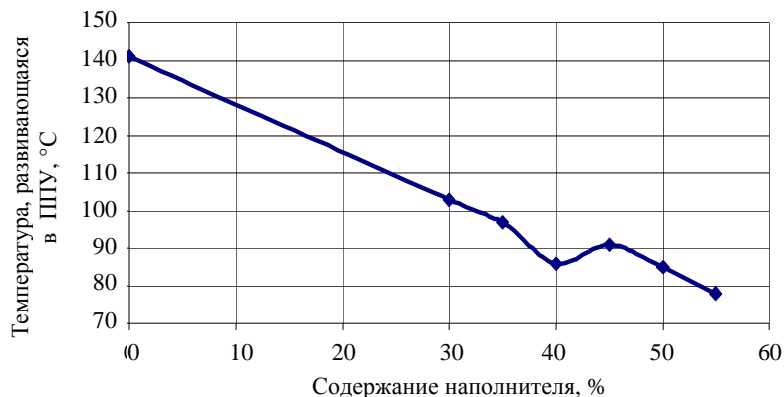


Рис. 1. Зависимость максимальной температуры, развивающейся при вспенивании ППУ, от концентрации наполнителя



Рис. 2. Заготовка пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ

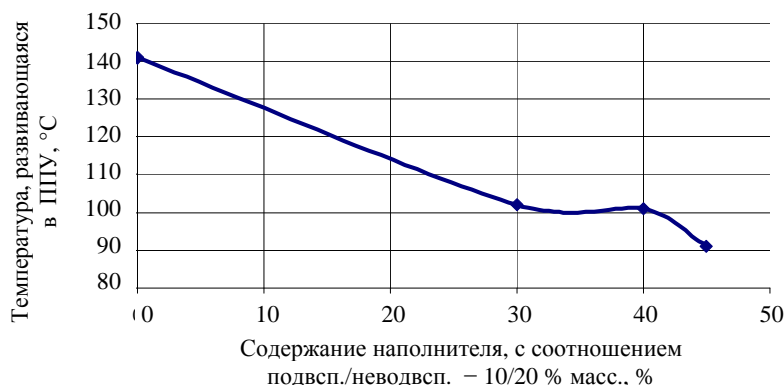


Рис. 3. Зависимость максимальной температуры, развивающейся в ППУ, от содержания подвспененных и невспененных гранул ПСВ

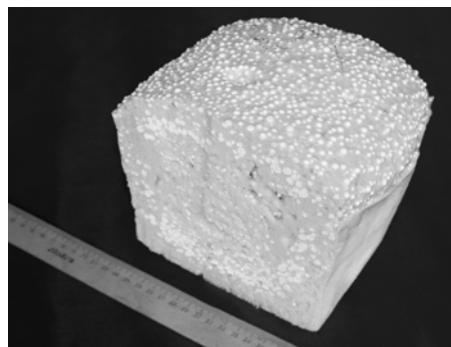


Рис. 4. Заготовка пенополиуретана, наполненного подвспененными и невспененными гранулами ПСВ

Характеристики факторов

Таблица 1

| x_i | Фактор | Область определения | Область интереса |
|-------|---|---------------------|------------------|
| x_1 | Концентрация наполнителя, % масс | 0–55 | 15–50 |
| x_2 | Содержание подвспененных гранул в наполнителе, % масс | 0–50 | 5–40 |
| x_3 | Время вспенивания гранул, с | 1–20 | 3–8 |
| x_4 | Размер подвспененных гранул, мм | 1–5 | 1,2–2,5 |
| x_5 | Размер невспененных гранул, мм | 0,5–2 | 1,2–2 |

Уровни и интервалы варьирования факторов

| Уровни | Факторы | | | | |
|-----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 |
| Основной | 45 | 15 | 7 | 2 | 1,5 |
| Интервал варьирования | 5 | 5 | 2 | 0,5 | 0,5 |
| Верхний | 50 | 20 | 5 | 2,5 | 2 |
| Нижний | 40 | 10 | 9 | 1,5 | 1 |

Таблица 3

Условия проведения опытов

| Номер опыта | Номер параллельного опыта | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 |
|-------------|---------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | 10 | 40 | 10 | 5 | 1,5 | 1 |
| 2 | 11 | 50 | 10 | 5 | 2,5 | 2 |
| 3 | 12 | 40 | 20 | 5 | 2,5 | 2 |
| 4 | 13 | 50 | 20 | 5 | 1,5 | 1 |
| 5 | 14 | 40 | 10 | 9 | 2,5 | 1 |
| 6 | 15 | 50 | 10 | 9 | 1,5 | 2 |
| 7 | 16 | 40 | 20 | 9 | 1,5 | 2 |
| 8 | 17 | 50 | 20 | 9 | 2,5 | 1 |
| 9 | 18 | 45 | 15 | 7 | 2 | 1,5 |

Таблица 4

Матрица планирования и средние температуры, развивающиеся при вспенивании пенополиуретана

| № опыта | x_0 | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | x_6 | x_7 | y_1 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | +1 | +1 | 95 |
| 2 | +1 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | 86,5 |
| 3 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | +1 | -1 | 94,25 |
| 4 | +1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | -1 | -1 | 87,7 |
| 5 | +1 | -1 | -1 | +1 | +1 | -1 | -1 | -1 | 97,5 |
| 6 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | 85,45 |
| 7 | +1 | -1 | +1 | +1 | -1 | +1 | -1 | +1 | 96,25 |
| 8 | +1 | +1 | +1 | +1 | +1 | -1 | +1 | +1 | 88,25 |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 90,5 |
| b_i | 91,36 | -4,39 | 0,25 | 0,5 | 0,26 | -0,75 | -0,63 | 0,14 | |

Обработка результатов эксперимента

Обработку результатов проводили в следующей последовательности [1]:

1. Оценка дисперсий среднего арифметического в каждой строке матрицы.
2. Проверка однородности дисперсий с помощью критерия Кохрена.
3. Расчет оценки дисперсии воспроизводимости.
4. Определение коэффициентов регрессии.
5. Проверка адекватности модели.
6. Проверка значимости коэффициентов регрессии.

В табл. 5 приведены результаты статистической обработки экспериментальных данных.

Таким образом, математическая модель, адекватно описывающая зависимость температуры, развивающейся при вспенивании пенополиуретана, от различных технологических факторов, принимает вид

$$Y = 91,36 - 4,39x_1, \quad (1)$$

где x_1 – концентрация наполнителя, % масс; Y – температура, развивающаяся при вспенивании ППУ, °С.

Анализ уравнения показал, что:

– при увеличении концентрации наполнителя температура, развивающаяся в массе наполненного пенополиуретана, будет уменьшаться.

Результаты статистической обработки

| № опыта | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
|--|---------------|------|------|------|------|------|-----|------|
| Дисперсии среднего арифметического | 9 | 0,25 | 7,56 | 4,84 | 2,25 | 11,9 | 3,8 | 5,06 |
| Расчетное значение критерия Кохрена | 0,265 | | | | | | | |
| Табличное значение критерия Кохрена | 0,679 | | | | | | | |
| Заключение об однородности дисперсий | 0,265 < 0,679 | | | | | | | |
| Дисперсия воспроизводимости | 5,61 | | | | | | | |
| Дисперсия адекватности | 0,00085 | | | | | | | |
| Расчетное значение критерия Фишера | 0,00015 | | | | | | | |
| Табличное значение критерия Фишера | 3,8 | | | | | | | |
| Заключение об адекватности модели | 0,00015 < 3,8 | | | | | | | |
| Доверительный интервал коэффициентов регрессии | ±1,931 | | | | | | | |

С целью возможного улучшения результатов, полученных при выполнении дробного факторного эксперимента, был выбран метод крутого восхождения по поверхности отклика. В табл. 6 приведены расчеты крутого восхождения. Опыты 9, 10 лежат в области планирования, поэтому их можно не ставить. Исходные данные для опытов 12 и 13 превышают технологический предел, поэтому эти опыты также можно не ставить. Результат 11 опыта превышает оптимальное значение, полученное при постановке опыта № 6 (табл. 3). Поэтому можно сделать вывод, что крутое восхождение неэффективно, так как при реализации матрицы планирования удалось получить достаточно высокие значения параметра оптимизации.

В результате проведения дробного факторного эксперимента были определены оптимальные значения варьируемых факторов:

- концентрация наполнителя (гранулы ПСВ) – 50 % масс;
- содержание подвспененных гранул ПСВ в наполнителе – 10 % масс;
- время вспенивания гранул – 9 с;
- размер подвспененных гранул – 1,5 мм;
- размер невспененных гранул – 2 мм.

При этом минимальное значение параметра оптимизации – температуры, развивающейся при вспенивании ППУ, составило 85 °С, что на 65 °С ниже температуры, развивающейся при вспенивании чистого ППУ.

Таблица 6

Крутое восхождение при оптимизации процесса определения температуры, развивающейся при вспенивании наполненного ППУ

| Условия движения по градиенту | Факторы | | | | | Отклик y |
|-------------------------------|---------|--------|---------|---------|--------|------------|
| | x_1 | x_2 | x_3 | x_4 | x_5 | |
| B_i | -4,39 | 0,25 | 0,5 | 0,26 | -0,75 | |
| I_i | 5 | 5 | 2 | 0,5 | 0,5 | |
| $b_i I_i$ | -21,95 | 1,25 | 1 | 0,13 | -0,375 | |
| Шаг при $x_1 = 2,5$ | 2,5 | -0,142 | -0,1139 | -0,0148 | 0,0427 | |
| Округление | 2,5 | -0,14 | -0,11 | -0,02 | 0,04 | |
| Основной уровень | 45 | 15 | 7 | 2 | 1,5 | |
| Опыты | | | | | | |
| 9 | 47,5 | 14,86 | 6,89 | 1,98 | 1,54 | – |
| 10 | 50 | 14,72 | 6,78 | 1,96 | 1,58 | – |
| 11 | 52,5 | 14,58 | 6,67 | 1,94 | 1,62 | 92,7 |
| 12 | 55 | 14,44 | 6,56 | 1,92 | 1,66 | – |
| 13 | 57,5 | 14,3 | 6,45 | 1,9 | 1,7 | – |

Исследование возможности использования пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ, для фиксации и разборки аварийного контейнера с экологически опасными материалами

Было проведено исследование проникающей способности предложенной композиции с целью облегчения разборки зафиксированного контейнера [5]. При заливке аварийного контейнера жидкая композиция пенополиуретана проникает в зазоры величины от 1 до 10 мм, что способствует увеличению площади контактной поверхности между пеноматериалом и внутренней поверхностью контейнера. Это приводит к увеличению прилагаемых сил для разборки зафиксированного контейнера. Поэтому было предложено в композицию пенополиуретана вводить наполнитель для снижения текучести пеноматериала. Исследуемая жидкая композиция наполненного пенополиуретана не должна проникать в зазоры величиной менее 3–5 мм. Для определения проникающей способности жидкой композиции наполненного пеноматериала были проведены следующие исследования.

В форму, представляющую собой лабиринт с зазорами различной величины от 1 до 10 мм, вливалась навеска наполненного пенополиуретана. На рис. 5 представлена заполненная наполненным пенополиуретаном форма. На рис. 6 – представлен заполненный лабиринт, и на рис. 7 – форма в разобранном виде. Из рис. 6 видно, что исследуемая жидкая композиция пеноматериала не проникает в зазоры величиной менее 6 мм, что приводит к уменьшению времени и сил, затрачиваемых на разборку зафиксированного контейнера.

Также были проведены исследования возможности растворения фиксирующего материала с целью увеличения скорости разборки зафиксированного контейнера. Для этого отвержденная в ограничительной форме исследуемая композиция заливалась ацетоном. Процесс растворения фиксировали с помощью глубины погружения спицы в материал через определенное количество времени. На рис. 8 представлен образец, полученный в результате воздействия ацетона.

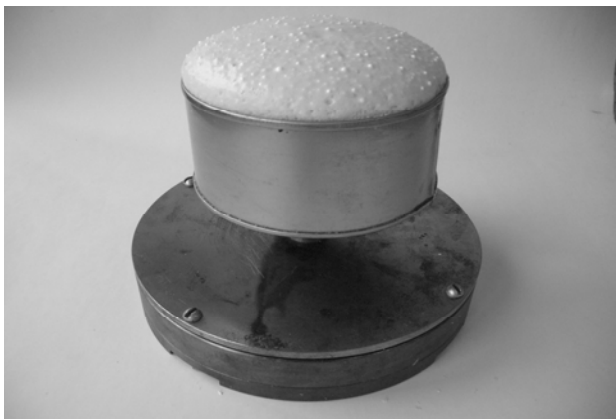


Рис. 5. Форма, заполненная наполненным пенополиуретаном

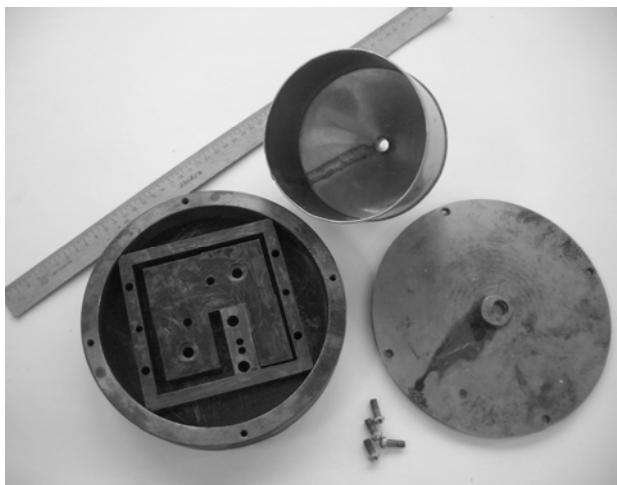


Рис. 6. Форма в разобранном состоянии

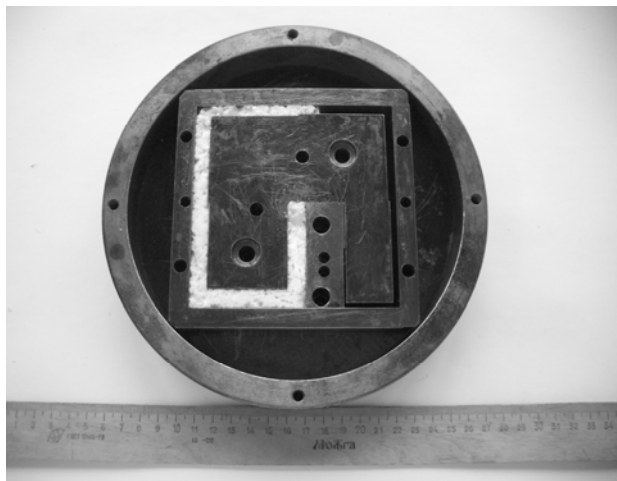


Рис. 7. Заполненный лабиринт, заполняемый зазор более 6 мм



Рис. 8. Образец ППУ после воздействия ацетона

В результате проведения дробного многофакторного эксперимента было определено, что температура, развивающаяся при вспенивании ППУ, содержащего гранулы ПСВ, снижается до 85 °С. Полученное значение температуры на 65 °С ниже темпе-

ратуры, развивающейся при вспенивании ненаполненного пенополиуретана.

Кроме того, проведенные эксперименты показали, что проникающая способность жидкой композиции пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ, снижается, а скорость расфиксации при использовании наполненного ППУ увеличивается в 3–5 раз.

По результатам проведенной работы можно сделать вывод, что пенополиуретан, наполненный гранулами полистирола вспенивающегося, можно рекомендовать для фиксации и разборки аварийного контейнера с экологически опасными материалами.

На разработанную технологию была подана заявка на выдачу патента, в настоящее время получившая положительное решение.

Литература

1. Адлер Ю. П., Маркова Е. В., Грановский Ю. В. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий. М.: Наука, 1976.
2. Пасечник М. П., Быкова Э. В., Дорофеев А. А. Пенополиуретан с различными наполнителями // Атом. 2009. № 44.
3. Павлов В. А. Пенополистирол. М.: Химия, 1973.
4. Булатов Г. А. Полиуретаны в современной технике. М.: Машиностроение, 1983.
5. Пасечник М. П., Быкова Э. В., Дорофеев А. А. // Сб. мат. Нижегородской сессии молодых ученых. Технические науки. 2010. № 15.