



Patent dodatkowy

do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.09.75 (P. 183452)

Pierwszeństwo: 20.09.74 Japonia

Zgłoszenie ogłoszono 31.07.76

Opis patentowy opublikowano: 25.11.1980

CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl²

B32B 27/40

B32B 1/02

CO4B 43/00

B65D 87/36

Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Conch International Methane Limited, Nassau
(Wyspy Bahama)

Sposób wytwarzania izolacji cieplnej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania izolacji cieplnej, zwłaszcza wewnętrznej, stosowanej w pojemniku przeznaczonym do przechowywania w niskiej temperaturze skroplonych gazów lub innych cieczy.

Zwykle do wytwarzania warstwy izolacji cieplnej w pojemniku do przechowywania cieczy w niskiej temperaturze stosuje się sztywne pianki poliuretanowe ze względu na ich dobre własności izolacyjne oraz możliwości obróbki w miejscu stosowania.

Znanym jest fakt, że sztywne pianki poliuretanowe nie ulegają erozji pod wpływem węglowodorów pochodzących z ropy naftowej oraz nie są dla nich przepuszczalne, chyba, że powstanie w warstwie pianki szczelina lub pęknięcie.

Znane są różne sposoby izolowania cieplnego substancji o niskiej temperaturze polegające na łączeniu sposobu spieniania sztywnej pianki poliuretanowej prowadzonego metodą natryskiwania, z substancją wzmacniającą stosowaną również do tworzenia drugiej warstwy.

Jeden ze znanych sposobów przedstawionych w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 757 982 i japońskim zgłoszeniu patentowym nr 54 509/1973 polega na tym, że warstwy izolacji cieplnej tworzy się przez połączenie natryskiwanej sztywnej pianki poliuretanowej i substancji wzmacniającej, przy czym jako substancję wzmacniającą stosuje się siatkę drucianą lub podobną. W celu uzyskania

2

odpowiednio skutecznej izolacji niezbędne jest w tym przypadku rozważenie złożonych zależności występujących pomiędzy własnościami sztywnej pianki poliuretanowej, zwłaszcza jej zależnością od temperatury, sposobem prowadzenia procesu spieniania, własnościami siatki, sposobem stosowania siatki itp. Zależność taka nie została jednak znaleziona.

W opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr. 3 814 275 i 3 317 074 oraz japońskim zgłoszeniu patentowym nr. 47 926/1974 przedstawiony jest sposób nakładania warstwy izolacji cieplnej na pojemnik przeznaczony do przechowywania cieczy o niskiej temperaturze, polegający na tym, że tworzywo porowate (pianka poliuretanowa) wzmocnione trójwymiarową, złożoną substancją włóknistą łączy się z wkładką przepuszczalną. W tym przypadku niewystarczające jest zbudowanie izolacji cieplnej przeznaczonej do pracy w niskiej temperaturze wyłącznie jako połączenie porowatego tworzywa nie wzmocnionego włóknem z laminowaną wkładką z siatki szklanej.

Znany jest również z opisu patentowego RFN Nr 1501710 sposób wytwarzania izolacji cieplnej przez nakładanie warstwy izolacyjnej ogólnie znanej pianki poliuretanowej wzmocnionej warstwą siatki z włókien w celu otrzymania pojemnika dla skroplonych gazów odpornych na działanie niskich temperatur.

Z izolowaniem cieplnym substancji o temperaturze poniżej -80°C przy pomocy pianki z tworzywa wiąże się wiele trudnych do pokonania problemów takich jak np. temperatura kruchości użytego tworzywa. Ponadto w przypadku wewnętrznej izolacji cieplnej, której jedna strona znajduje się w temperaturze otoczenia (pokojowej), a druga — w temperaturze dużo niższej, po tej stronie izolacji, która znajduje się w niskiej temperaturze wytwarza się naprężenie cieplne, które może spowodować pęknięcie lub uszkodzenie izolacji nie tylko w stanie statycznym, lecz również przy wstrząsie mechanicznym z zewnątrz lub ponownym załadunku pojemnika.

Zadaniem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania izolacji cieplnej, zwłaszcza wewnętrznej, o dużej niezawodności, stosunkowo prostej budowie i niezbyt kosztownej, która byłaby zabezpieczona w trakcie pracy w niskiej temperaturze przed uszkodzeniem spowodowanym naprężeniem cieplnym lub czynnikami zewnętrznymi, takimi jak powtarzalne ładowanie pojemnika lub wstrząsy mechaniczne.

Zadanie to zostało spełnione według wynalazku, gdzie sposób wytwarzania izolacji cieplnej, zwłaszcza wewnętrznej, charakteryzuje się tym, że stosuje się piankę poliuretanową o współczynniku bezpieczeństwa nie mniejszym niż 1,5, przy czym współczynnik bezpieczeństwa jest równy stosunkowi wytrzymałości na rozciąganie w temperaturze -192°C do naprężenia cieplnego występującego podczas schładzania pianki od temperatury otoczenia do temperatury -192°C . Jako materiał wzmacniający stosuje się siatkę z włókien o małym stopniu rozciągania w obu kierunkach, umieszczony przynajmniej na powierzchni izolacji najdalej od powłoki tworzącej zimną powierzchnię czołową izolacji w celu wzmocnienia tej powierzchni. Siatka ta ma dostateczną wytrzymałość na rozciąganie i wstrząsy w temperaturach skraplania gazów oraz wysoki współczynnik bezpieczeństwa.

Izolację cieplną otrzymaną według wynalazku stosuje się jako układ bezpośredniej izolacji cieplnej jak i układ izolacji cieplnej zawierającej drugą warstwę, polegający na zastosowaniu materiału i konstrukcji odpornej na działanie oleju i nieprzepuszczalnej dla cieczy.

W wyniku badania zależności pomiędzy własnościami sztywnej pianki poliuretanowej spienionej metodą natryskiwania a możliwościami konstrukcyjnymi wykonanego z siatki materiału np. sieci stwierdzono, że najbardziej skuteczne w przypadku wewnętrznej izolacji cieplnej, która może spełniać powyższe cele, jest wybranie odpowiedniej kombinacji trzech czynników: odporności pianki na naprężenia cieplne powstające w niskiej temperaturze, powtarzalności procesu spieniania tj. uzyskiwania pianki o zbliżonych, z góry założonych własnościach, oraz konieczności niezbędnego wzmocnienia konstrukcji.

Stosowany w opisie termin „wewnętrzna izolacja cieplna” oznacza warstwę izolacji, której jedna strona — ta znajdująca się w temperaturze otoczenia — jest przytwierdzona na stałe, a druga —

znajdująca się w niższej temperaturze — nie jest praktycznie w żaden sposób ograniczona.

Jako przykład może służyć izolacja cieplna układana na wewnętrzną powierzchnię kadłuba statku, wewnątrz której umieszczany jest pojemnik niskotemperaturowy w postaci membrany lub urządzenia umieszczonego swobodnie w izolacji. Tak więc, do kategorii wewnętrznych warstw izolacji cieplnej należą również takie układy, w których warstwa izolacji cieplnej służy jako pojemnik niskotemperaturowy stykając się bezpośrednio z umieszczoną wewnątrz niej cieczą (układ bezpośredniej izolacji cieplnej).

Struktura izolacji cieplnej według wynalazku obejmuje co najmniej jedną warstwę natryskiwaną w miejscu nanoszenia sztywnej pianki poliuretanowej o współczynniku bezpieczeństwa według poniżej podanej definicji, — nie mniejszym niż 1,5 oraz siatkowy materiał włóknisty wzmacniający w sposób stały wewnętrzną powierzchnię pianki.

Strukturę izolacji cieplnej pojemnika niskotemperaturowego według wynalazku wytwarza się przez zastosowanie co najmniej jednej warstwy sztywnej pianki poliuretanowej o współczynniku bezpieczeństwa, nie mniejszym niż 1,5, którą wytwarza się metodą spieniania poprzez natryskiwanie, a następnie związanie przy pomocy gumy lub spoiwa z tworzywa sztucznego powierzchni wytworzonej warstwy pianki z materiałem siatkowym wytworzonym np. z włókna szklanego, włókien naturalnych lub syntetycznych.

Pierwszym aspektem sposobu według wynalazku jest zastosowanie procesu spieniania do pokrywania obiektu warstwą izolacji cieplnej ze sztywnej pianki poliuretanowej. Proces spieniania polega tu na tym, że przygotowaną do spieniania mieszaninę o stosunkowo dużej szybkości spieniania natryskuje się bezpośrednio na powierzchnię obiektu. Nanoszona pianka rośnie więc (pieni się) w sposób swobodny w kierunku prawie prostopadłym do powierzchni obiektu. Grubość uzyskanej w ten sposób, w wyniku jednorazowego natryskiwania, warstwy pianki jest stosunkowo niewielka i wynosi zwykle od 10 do 25 mm.

W porównaniu do procesu spieniania metodą wtryskiwania, spienianie metodą natryskiwania powoduje mniejsze naprężenia szczątkowe. Ponadto, metodą natryskiwania można pokryć pianką wielkie powierzchnie praktycznie bez szwów, dzięki czemu jakość pianki wzdłuż całej powierzchni jest prawie jednakowa, obie te własności są szczególnie korzystne w przypadku budowy izolacji cieplnej w pojemniku niskotemperaturowym, w którym w trakcie pracy występują duże naprężenia cieplne.

Drugi aspekt sposobu według wynalazku wiąże się z własnościami i składem pianki poliuretanowej. Istnieje szeroki wachlarz pianek uretanowych: od elastycznych do sztywnych — zależy to głównie od składu wyjściowej mieszaniny. Termin „pianki poliuretanowe” obejmuje w niniejszym opisie pianki wytworzone z poliizocyjanianów tj. estrów kwasu izocyjanuranowego, cyjanamidów itp. Nie zostało całkowicie wyjaśnione jaki rodzaj materiału spo-

ród wyżej wymienionych nadaje się najbardziej do tworzenia izolacji cieplnej w pojemniku przeznaczonym do cieczy o bardzo niskich temperaturach, takich jak skroplony gaz ziemny.

Jednakże wydaje się, iż własności pianek poliuretanowych odgrywają tu główną rolę, a to ze względu na fakt, iż podczas badania w niskich temperaturach izolacji cieplnych zbudowanych z różnych rodzajów pianek wytworzonych z różnych mieszanek, ilość pojawiających się w piankach pęknięć znacznie się różniła w zależności od składu pianki.

Uważa się powszechnie, że odporność pianki poliuretanowej na niską temperaturę można określić na podstawie jej wytrzymałości na rozciąganie (TS), wydłużenie po zerwaniu (EB), lub na podstawie obu tych parametrów ($TS \times EB$) i ich zależności od temperatury.

W praktyce jednak założeń tych nie potwierdzają wyniki przeprowadzonych eksperymentów. Wobec tego, na podstawie prób i błędów wyprowadzony został zdefiniowany poniżej współczynnik, który w sposób rzeczywisty określa własności pianki w niskich temperaturach:

Współczynnik bezpieczeństwa =

$$= \frac{\text{wytrzymałość na rozciąganie } (\perp) \text{ pianki w niskiej temperaturze}}{\text{naprężenie cieplne } (\perp) \text{ występujące podczas schładzania pianki od temperatury otoczenia do temperatury niskiej}}$$

gdzie znak $(\perp)$ oznacza siłę prostopadłą do kierunku spieniania.

Przyczyna dla której we współczynniku bezpieczeństwa umieszczona jest siła prostopadła do kierunku spieniania bierze się stąd, że większość pęknięć występuje w kierunku prostopadłym do powierzchni pianki oraz, że ważny tu jest stosunek wytrzymałości na rozciąganie pianki do naprężenia cieplnego działającego prostopadle do kierunku spieniania (równoległego do powierzchni obiektu). Stosunek taki nazwano „współczynnikiem bezpieczeństwa”.

Wartość naprężenia cieplnego uzyskuje się na podstawie pomiaru wielkości naprężenia skurczowego powstającego w próbce pianki poddanej działaniu środowiska o niskiej temperaturze, podczas gdy oba jej końce umieszczone są w temperaturze otoczenia. Z drugiej strony, wartość wytrzymałości na rozciąganie w niskiej temperaturze uzyskuje się na podstawie typowej próby na rozciąganie prowadzonej w opisanym wyżej urządzeniu. Fig. 1 przedstawia przykładowe urządzenie do oznaczania zdefiniowanego w niniejszym wynalazku współczynnika bezpieczeństwa. Jak pokazano na rysunku, próbka A o rozmiarach 10 (szerokość) $\times$ 10 (grubość) $\times$ 100 (długość) w kierunku $(\perp)$ mm wycięta z uzyskanej metodą natryskiwania warstwy sztywnej pianki poliuretanowej, umieszczona jest w izolowanej cieplnie komorze R, przy czym oba jej końce: górny i dolny połączone są odpowiednio z wodzikami z B i C, dzięki czemu próbka jest na tej osi ograniczona. D oznacza czujnik do pomiaru nacisku, a E i E' oznaczają uchwyty do umocowania próbki. Następnie, wprowadzając odpowiednio ilości skroplonego azotu i powietrza ob-

niza się gwałtownie temperaturę wewnątrz komory R od temperatury otoczenia do temperatury -192°C .

Wywołane tym naprężenie cieplne w próbce A wykrywa się przy pomocy czujnika do pomiaru nacisku D. Po około 15 minutach od uzyskania wewnątrz komory temperatury -192°C naprężenie cieplne ustala się. Wówczas luzuje się uchwyt E w celu uwolnienia próbki A, po czym próbkę ponownie mocuje. Następnie próbkę rozciąga się opuszczając wodzik C w dół i mierzy wytrzymałość na rozciąganie w temperaturze -192°C . Na podstawie uzyskanych danych oblicza się współczynnik bezpieczeństwa: Współczynnik bezpieczeństwa =

$$= \frac{\text{wytrzymałość na rozciąganie } (\perp) \text{ w temperaturze } -192^{\circ}\text{C (kg/cm}^2\text{)}}{\text{naprężenie cieplne } (\perp) \text{ występujące podczas schładzania pianki od temperatury otoczenia do temperatury } -192^{\circ}\text{C (kg/cm}^2\text{)}}$$

Wybór temperatury -192°C dla obliczania współczynnika bezpieczeństwa wynika z faktu, iż temperaturę tę można stosunkowo łatwo uzyskać przy pomocy skroplonego azotu (temperatura skroplonego azotu wynosi -196°C) oraz, że temperatura ta jest niższa od temperatury skroplonego gazu ziemnego (LNG) wynoszącej -162°C i większość mieszanin zamrażających. Większość zwykłych pianek o niewielkiej odporności na niską temperaturę pęka i rozpada się wyłącznie pod wpływem schłodzenia w opisany wyżej sposób do temperatury -192°C — ich współczynnik bezpieczeństwa będzie więc niższy od 1.

Próby powtarza się wielokrotnie w niskiej temperaturze, w warunkach statycznych i gwałtownie dynamicznych, w celu znalezienia zależności pomiędzy współczynnikiem bezpieczeństwa i odpornością na niską temperaturę — tak jak pokazano to w opisanych niżej przykładach. W wyniku tych prób można stwierdzić, że wartość współczynnika nie może być niższa niż 1,5, a korzystnie nie powinna być niższa niż 2,0. Na powierzchni rozpylonej warstwy pianki tworzy się zewnętrzna powłoka o dużo większej gęstości niż jej wnętrze.

Powłoka zewnętrzna posiada gęstość 2—10 razy większą od wnętrza warstwy, natomiast grubość nie większą niż 0,3 mm, zwykle około 0,1 mm — przy grubości wnętrza warstwy od 10 do 25 mm — jakkolwiek grubość jej zależy od warunków spieniania. Ponadto powłoka zewnętrzna jest oczywiście twardsza niż wnętrze warstwy i mniej podatna na wydłużenie. Jest więc rzeczą niezbędną rozważając własności pianki brać pod uwagę zarówno jej powłokę jak i wnętrze, zwłaszcza, że w praktyce nakłada się na siebie kilka warstw natryskiwanej pianki. Podobnie w przypadku pomiaru współczynnika bezpieczeństwa.

Na fig. 1 linia falista w próbce A oznacza powłokę zewnętrzną. Jest rzeczą pożądaną, by pianka stosowana do wewnętrznej izolacji cieplnej posiadała odpowiednią wytrzymałość na ściskanie, na ogół w granicach od 3 do 5 kg/cm^2 i gęstość około 40 kg/cm^3 lub większą. Uzyskanie pianki poliuretanowej o powyższych parametrach nie przedstawia na ogół trudności, jednak większość takich pianek

wykazuje duże naprężenia cieplne. Z tego więc względu trudno jest uzyskać pożądany współczynnik bezpieczeństwa.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku sztywna pianka stosowana do izolacji powinna wykazywać w temperaturze otoczenia wydłużenie po zerwaniu prostopadłe do kierunku spieniania nie mniejsze niż 8%, a korzystnie większe niż 10% (wydłużenie po zerwaniu dla zwykłych pianek wynosi 3—7%).

W celu uzyskania pożądanej pianki należy ustalić dobór odpowiednich składników mieszaniny do spieniania. Zwykle sztywną piankę poliuretanową wytwarza się z zawierającego wiele grup funkcyjnych polioliu, dla którego wartość OH (mg KOH/g) wynosi 300—800, posiadającego nie mniej niż 3,5 grup funkcyjnych oraz aromatycznego poliizocyjanianu, zmieszanych — w razie potrzeby — ze stabilizatorem piany, katalizatorem, czynnikiem pianotwórczym, takim jak schlorowcowane węglowodory lub woda, z dodatkiem środków ognioodpornych, plastifikatorów itp., i poddanych obróbce metodą półpolimeryzacji lub polimeryzacji w jednym przejściu. Piankę do zastosowania w niskich temperaturach sposobem według wynalazku można wytwarzać korzystnie z polioliu o niskiej wartości OH (nie większej niż 450) zawierającego około 4 grup funkcyjnych i spolimeryzowanego izocyjanianu.

W tablicy 1 porównano własności fizyczne pianki o wysokim współczynniku bezpieczeństwa przeznaczonej do stosowania w niskich temperaturach oraz pianki zwykłej.

Tablica 1

	Pianka zwykła	Pianka według wynalazku do stosowania w niskich temperaturach
1	2	3
Gęstość Kg/m ³	40—80	40—80
Wytrzymałość na ściskanie (II) w temperaturze pokojowej (Kg/cm ²)	3—10	2—8
Wydłużenie po zerwaniu (⊥) w temperaturze pokojowej, %	3—7	8—20
Wytrzymałość na rozciąganie (⊥) w temperaturze -192°C (Kg/cm ² (X))	4,5—15	3,5—13
Naprężenie cieplne podczas schładzania od temperatury pokojowej do temp. -192°C (⊥) (Kg/cm ² (Y))	5—15	1,0—8,5
Współczynnik bezpieczeństwa (X) (Y)	nie większy niż 1,0	1,5—3,5

Oznaczenia: (⊥) — obciążenie prostopadłe do kierunku spieniania
(II) — obciążenie równoległe do kierunku spieniania

Sposobem według wynalazku można nadać izolacji wystarczającą wytrzymałość na niską temperaturę wzmacniając przynajmniej jedną z jej najbardziej wewnętrznych warstw. Można również wytwarzać piankę o znacznie wyższym współczynniku bezpieczeństwa poprzez minimalizowanie jej współczynnika rozszerzalności cieplnej. Sposób ten może polegać bądź na osadzaniu w pianie włoskowatych włókien szklanych, bądź na wstępnym zmieszaniu (jeszcze przed wytworzeniem pianki) podobnych do proszku drobnych włókienek z ciekłym składnikiem pianki, gdyż naprężenie cieplne jest stosunkiem modułu sprężystości podłużnej i współczynnika rozszerzalności cieplnej. Jednakże sposób ten jest zbyt kłopotliwy by mógł mieć większe znaczenie praktyczne.

Trzeci aspekt sposobu według wynalazku dotyczy wzmacniania wewnętrznej powierzchni pianki materiałem siatkowym np. siecią. Przykładem materiałów siatkowych mogą być wymienione wcześniej włókna naturalne, takie jak len, włókna syntetyczne, takie jak rayon (sztuczny jedwab), nylon, poliester itp., lub włókna nieorganiczne takie jak włókna szklane, azbestowe itp.

W celu dobrania odpowiedniego materiału siatkowego niezbędne jest by wybrany materiał posiadał w niskiej temperaturze odpowiednią wytrzymałość na rozciąganie, uderzenie itp. Nie mniej ważne jest, by materiał taki posiadał niewielką rozciągliwość w kierunkach obu wymiarów (powierzchnia), był możliwie izotropowy, łatwy do obróbki i stosowania. Typowym materiałem spełniającym powyższe warunki jest siatka szklana. Ponieważ naprężenia w schłodzonej warstwie wewnętrznej izolacji cieplnej działają w kierunku zmniejszenia powierzchni, materiał wzmacniający powinien posiadać również wysoki współczynnik bezpieczeństwa (według podanej poprzednio definicji) oraz dużą wytrzymałość. Ponadto jest rzeczą korzystną, gdy materiał siatkowy jest elastyczny oraz odznacza się chropowatością dobrze dopasowaną do powierzchni pianki, gdyż powierzchnia natryskiwanej pianki nie zawsze jest gładka. Z tego powodu nie nadaje się do wzmacniania warstwy pianki twarda sieć utworzona z jednego drutu. Ponadto jest rzeczą ważną, by wybrany materiał był łatwo dostępny.

W przypadku, gdy średnica oczek w materiale siatkowym jest zbyt wielka — wzmocnienie jest nieodpowiednie, natomiast gdy jest zbyt mała — materiał siatkowy trudno dopasować do chropowatości powierzchni pianki. Z tego punktu widzenia preferowana jest siatka z włókna szklanego o średnicy oczek od 2 do 8 mm. Dostępną w handlu siatką z włókna szklanego jest tkanina szklana WG-250 wytwarzana przez firmę Nitto Boseki Co., Japonia, posiadająca oczka o średnicy około 3 mm i gęstość splotu 7/25 mm. Testurę tej tkaniny tworzy splot płócienny o wzorze kwadratowym. Jeden splot składa się z kilkuset skręconych razem włoskowatych włókienek i posiada średnicę pozorną równą około 0,35 mm.

Powłokę zewnętrzną natryskiwaną w miejscu przeznaczenia pianki oraz siatkę wiąże się ze sobą przy pomocy lepiszcza typu rozpuszczalnika lub

emulsji wybranych spośród substancji, takich jak kauczuki np. chloroprenowy, SBR (kauczuk styrenowo-butadienowy), hypalon (chlorosulfonowany polietylen) lub tworzywa sztuczne np. poliuretan, żywica epoksydowa, poliestr, mocznik, fenol itp. Z uwagi na fakt, iż wewnętrzna izolacja cieplna styka się bezpośrednio z magazynowanymi substancjami, takimi jak skroplony gaz ziemny lub ciekły propan (układ bezpośredniej izolacji cieplnej) lub może mieć sposobność przypadkowego z nimi zetknięcia (druga warstwa układu izolacji), jako lepiszcze należy stosować substancję nie ulegającą zmianom lub rozkładowi w zetknięciu z takimi cieczami. Z tego punktu widzenia najkorzystniejszym lepiszczem jest kauczuk chloroprenowy w postaci roztworu.

Operację klejenia prowadzi się w sposób następujący: powierzchnię pianki pokrywa się cienką warstwą lepiszcza — i w momencie, gdy lepiszcze jest już na wpół suche — kładzie na nie siatkę, po czym całość na pewien czas przyciska jakimkolwiek urządzeniem mechanicznym, na przykład klamrą.

Izolacja cieplna wytworzona sposobem według wynalazku ma budowę pozwalającą jej spełnić rolę zarówno układu bezpośredniej izolacji cieplnej, jak i warstwy nieprzepuszczalnej dla cieczy, przy czym właściwość nieprzepuszczania cieczy przypisywana jest wyłącznie warstwie pianki.

Jak wyżej podano, siatka służy wyłącznie do wzmocnienia powłoki zewnętrznej warstwy pianki w celu zabezpieczenia jej przed pęknięciem. W tym układzie od substancji klejącej wymaga się by w połączeniu z siatką nie tworzyła membrany nieprzepuszczalnej dla cieczy znajdującej się w pojemniku.

W przeciwnym wypadku istnieje możliwość, że skroplony gaz dostanie się przez jakiś kanałik w szczelinę pomiędzy warstwą pianki a membranę, co spowoduje gwałtowne odparowanie skroplonego gazu w panującej tam, nieco wyższej temperaturze. Stwarza to niebezpieczeństwo silnego uszkodzenia wzmocnionej warstwy pianki przez ciśnienie wsteczne. Lepiszczta stosowane zgodnie ze sposobem według wynalazku muszą być substancjami nie tworzącymi nieprzepuszczalnych błon w niskiej temperaturze i dzięki temu umożliwiającymi łatwe wydostanie się odparowującego gazu.

W rzeczywistości wybranie odpowiedniej substancji klejącej spełniającej powyższe wymagania nie jest rzeczą zbyt trudną, gdyż niektóre z substancji klejących same tworzą w niskich temperaturach nieprzepuszczalne błony np. w temperaturze -162°C , tj. w temperaturze skroplonego gazu ziemnego. Wiele lepiszcz w niskiej temperaturze zwiększa znacznie swą wytrzymałość, o ile styka się z włóknem szklanym.

Testowanie lepiszcz np. lepiszcza polichloroprenowego lub poliuretanowego w niskiej temperaturze prowadzi się przy użyciu skroplonego azotu. Uzyskane wyniki wskazują, że wiązanie pomiędzy wzmocnionym układem składającym się z siatki z włókna szklanego, lepiszcza polichloroprenowego lub poliuretanowego i pianki jest wówczas dobre,

gdy w dolnej cienkiej warstwie lepiszcza pomiędzy oczkami siatki można zaobserwować wiele małych pęknięć.

Układ wzmacniający nie tworzy membrany, lecz jedynie wzmacnia warstwę pianki.

Przed operacją klejenia dobrze jest zeszlifować najbardziej nierówne fragmenty powierzchni pianki.

Wewnętrzną izolację cieplną wytworzoną sposobem według wynalazku korzystnie jest stosować np. w swobodnie stojących zbiornikach typu pryzmatycznego znajdujących się na statkach do przewożenia skroplonego gazu ziemnego, takich jak systemy typu „koncha”, w których jako warstwy izolacji cieplnej stosowane są również płyty z drzewa balsa.

Wynalazek został przedstawiony na podstawie przykładu wykonania na rysunkach, na których fig. 1 przedstawia schemat przykładowego urządzenia do oznaczania współczynnika bezpieczeństwa, fig. 2 — fragment przekroju jednego z przykładów izolacji cieplnej nałożonej sposobem według wynalazku, fig. 3 — powiększony widok powierzchni wewnętrznej izolacji pokazanej na fig. 2, fig. 4 przedstawia fragment przekroju innego przykładu izolacji cieplnej nałożonej sposobem według wynalazku, fig. 5 — fragment przekroju jednego z zastosowań niniejszego wynalazku, w którym izolacja cieplna nałożona sposobem według wynalazku zastosowana jest również jako druga warstwa, fig. 6 — fragment przekroju innego zastosowania niniejszego wynalazku, w którym izolacja cieplna nałożona sposobem według wynalazku styka się z membraną typu zbiornik, fig. 7 — fragment przekroju kolejnego zastosowania niniejszego wynalazku, w którym izolacja cieplna nałożona sposobem według wynalazku stanowi układ bezpośredniej izolacji cieplnej, fig. 8 — fragment przekroju kolejnego zastosowania niniejszego wynalazku będącego modyfikacją sposobu przedstawionego na fig. 5.

Na fig. 2 i 3 oznaczenie 1 określa zewnętrzną ścianę zbiornika wykonaną np. z metalu lub betonu, która odpowiada kadłubowi statku lub powłoce zewnętrznej naziemnego lub podziemnego zbiornika o budowie dwupowłokowej. Powierzchnia zewnętrzna tej ściany (na rysunku powierzchnia dolna) styka się z powietrzem, wodą morską lub ziemią, tj. z medium o temperaturze otoczenia. Powierzchnię wewnętrzną ściany zewnętrznej korzystnie jest przed natryskiwaniem pieniącą się mieszaniną pokryć odpowiednim podkładem zapewniającym dobre przyleganie pianki do ściany. Jako podkład korzystny jest zastosować np. kauczuk chloroprenowy.

Oznaczenia 2, 4, 5, 6 i 7 określają natryskiwane i nakładane na siebie warstwy izolacyjne ze sztywnej pianki poliuretanowej o współczynniku bezpieczeństwa nie mniejszym niż 1,5. W tym przypadku grubość jednej warstwy pianki wynosi przeciętnie 20 mm, a grubość całej izolacji składającej się z pięciu warstw pianki wynosi 100 mm.

Na podstawie doświadczalnej stwierdzono, że korzystna grubość warstwy pianki wynosi około

10—25 mm.; natomiast grubość izolacji można regulować w zależności od potrzeby — ilości warstw pianki. Na powierzchni warstwy pianki poliuretanowej 2 znajduje się stosunkowo twarda powłoka zewnętrzna 3. Powłoki takie znajdują się na powierzchni każdej z warstw pianki poliuretanowej. Powłoka 3 warstwy 2 zaznaczona jest dla przykładu.

Oznaczenie 10 określa jeden ze splotów siatki wzmacniającej o średnicy oczka 2—8 mm (pokazany dla łatwiejszego zrozumienia na rysunku 3) połączonej z powłoką zewnętrzną 8 najbardziej wewnętrznej warstwy 7 przy pomocy lepiszcza 9. Przestrzeń znajdująca się na zewnątrz izolacji cieplnej jest przestrzenią o niskiej temperaturze 11.

Istnieją różne sposoby wykorzystania przestrzeni o niskiej temperaturze: w przestrzeni 11 można umieścić zbiornik jednostojący cieczy o niskiej temperaturze (fig. 5), zbiornik membranowy stykający się z izolacją cieplną (fig. 6) lub przestrzeń 11 może sama służyć jako zbiornik do magazynowania cieczy o niskich temperaturach (fig. 7).

Sposób budowy izolacji cieplnej przedstawionej na (fig. 4) jest wariantem sposobu pokazanego na (fig. 2). Na (fig. 2) dwie najbardziej wewnętrzne warstwy pianki 6 i 7 wzmocnione są siatkami 10 i 10' umieszczonymi na ich powłokach zewnętrznych 8 i 8'.

Fig. 5 przedstawia jeden ze sposobów zastosowania izolacji cieplnej-wytworzonej według wynalazku. Oznaczenie 21 określa wolnostojący zbiornik cieczy o niskiej temperaturze, natomiast oznaczenie 23 określa przestrzeń pomiędzy ścianką zbiornika a izolacją.

Fig. 6 przedstawia inne zastosowanie sposobu według wynalazku. Oznaczenie 22 określa zbiornik typu membranowego stykający się z izolacją cieplną.

Na fig. 7 izolacja nałożona jest w taki sposób, że tworzy układ bezpośredniej izolacji cieplnej, w którym wewnętrzna powierzchnia izolacji styka się bezpośrednio z cieczą wypełniającą zbiornik.

Fig. 8 podaje inny wariant zastosowania sposobu według wynalazku pokazany na fig. 5. Jest to tzw. układ izolacji typu „koncha” stosowany na statkach przewożących skroplony gaz ziemny. Izolacja zawiera również płyty 24 z drzewa balsa. Poza przestrzenią 23 znajduje się wolnostojący zbiornik 21. Można wytwarzać wg wynalazku izolację w różnych wariantach. I tak, powierzchnię wewnętrzną warstwy wzmocnionej można pokryć cienką warstwą sztywnej pianki poliuretanowej w celu ładnego jej wykończenia lub też pokryć substancją obojętną z punktu widzenia izolacji cieplnej, lecz dającą gładkie wykończenie powierzchni, bardzo istotne w przypadku zastosowania zbiornika membranowego.

Warstwę wzmocnioną można położyć nie tylko na najbardziej wewnętrznej warstwie pianki, lecz również na warstwę 2 lub 3 (licząc od strony wewnętrznej), tak jak pokazano na fig. 4. Daje to pewne zwiększenie bezpieczeństwa w warunkach niskiej temperatury. Jednakże dobranie pianki poliuretanowej o podanym wyżej, odpowiednim współ-

czynniku bezpieczeństwa powoduje, że nie ma potrzeby stosowania takich wzmocnień. Również i z ekonomicznego punktu widzenia preferowana jest możliwie prosta struktura izolacji.

Sposób według wynalazku objaśnia dokładniej opisany niżej przykład.

Przykład. Pojemniki do testowania wytwarza się w sposób następujący: cztery kawałki sklejk o wymiarach 10 (grubość) $\times$ 100 (wysokość) mm umieszcza się w ramie przy czterech bokach stalowej płytki o wymiarach 1 200 $\times$ 1 200 $\times$ 5 (grubość) mm całość pokrywa spieniającą się przy natryskiwaniu 15 mm warstwę sztywnej pianki poliuretanowej o własnościach podanych w zamieszczonej niżej tabeli. Następnie na tę warstwę nakłada się dalsze cztery warstwy pianki tak, aby całkowita ich grubość wynosiła 75 mm. Górną powierzchnię pianki pokrywa się wspomnianą wcześniej siatką z włókna szklanego (WG 250) o średnicy oczka 3 mm, przymocowaną z brzegu do ramy. W opisany sposób wytwarza się 90 egzemplarzy próbek (9 rodzajów $\times$ 10 egzemplarzy 1 rodzaju) i poddaje badaniom w celu porównania ich własności.

Próby schładzania prowadzi się w następujący sposób: do próbek (a) do (e) nalewa się bezpośrednio skroplonego azotu o temperaturze -196°C , napełniając je do wysokości ponad 25 mm, natomiast próbki (a') — (d') napełnia się suchym lodem o temperaturze około -70°C . Wszystkie próbki odstawia się na co najmniej 2 godziny.

Próbie uderzenia prowadzi się opuszczając w dół z wysokości 1 m na powierzchnię próbki pokrytej izolacją cieplną stalowy pręt o wadze 600 g i o wymiarach 8 (średnica) $\times$ około 1300 (długość) mm zaopatrzonej na końcu w klin o szerokości 7 mm. Próbie prowadzi się w obecności ciekłego azotu lub bezpośrednio po usunięciu suchego lodu. W przypadku próbki wzmocnionej siatką z włókna szklanego, klin umieszczony na przecie przebija się przez siatkę na głębokość około 20 mm.

W tablicy 2 porównywano wyniki uzyskane dla różnych próbek.

Jak zostało stwierdzone doświadczalnie, na tylnej powierzchni stalowych płytek w próbkach (d) i (c) nie pojawiły się żadne plamki zimna (miejsca chłodniejsze na powierzchni płytki) — nawet po próbie uderzenia. Wskazywało to na doskonałą ciecoszczelność izolacji, co potwierdziła próba polerowania zwierciadlanego przeprowadzona po podwyższeniu temperatury.

Próby wielokrotnego obciążania dynamicznego w niskiej temperaturze prowadzi się na modelu (3,5 $\times$ 3,5 m) pokrytym izolacją cieplną typu (d). Stosuje się obciążenie cykliczne odpowiadające obciążeniom działającym na statek w ciągu 20 lat. Uzyskane wyniki potwierdzają, że izolacja cieplna o takiej budowie nie ulega uszkodzeniu nawet pod wpływem drgań, wobec czego może być stosowana na statkach.

Z zamieszczonych wyżej rezultatów wynika, że w przypadku, gdy izolacja cieplna wykonana jest wyłącznie z warstwy pianki o współczynniku bezpieczeństwa 2 — tak jak w przykładzie (c) — wówczas jej własności w warunkach niskiej tempera-

Tablica 2

			Pianka zwykła (Soflan RSP38) * 1		Pianka według wynalazku do pracy w niskiej temperaturze (Soflan R SP 82) *1		
Właściwości fizyczne pianki	Ciężar właściwy (wnętrze warstwy) kg/m³		50		50		
	Współczynnik bezpieczeństwa	⊥	nie większy niż 1,0		2,5		
	Wytrzymałość na ściskanie (tem. pokojowa) kg/cm²	II ⊥	4,5 3,8		3,8 5,0		
	Wydłużenie po zerwaniu (%) temp. pokojowa)	II ⊥	3 5		7 15		
	Wzmocnienie siatką		brak	najwyższa warstwa * 2 szkło		najwyższa warstwa * 2 szkło	najwyższa warstwa szkło + pianka o grubości 10 mm
Oziębienie skroplonym azotem	Próbka nr.	(a)	(b)	(c)	(d)	(e)	
	Próbka styczna	wiele pęknięć natychmiast po schłodzeniu	2-3 pęknięcia po upływie 30 minut	spośród 10 egzemplarzy 6 szt. bez pęknięć, 3 szt. — 1—2 pęknięcia po upływie 30 minut, 1 szt. trudna do oszacowania	bez pęknięć	brak pęknięć	
	Próba udarności metodą spadającego klina		pęknięcie na całej szerokości od szczytu klina	tak samo jak w (b)	brak pęknięć	pęknięcie na 10 mm wyłącznie w warstwie wykańczającej	
Oziębienie suchym lodem	Próbka nr	(a')	(b')	(c')	(d')		
	Próba statyczna	brak pęknięć	brak pęknięć	brak pęknięć	brak pęknięć		
	Próbka udarności metodą spadającego klina	Pęknięcie na całej szerokości od szczytu klina	pęknięcie od szczytu klina lecz krótkie	podobnie jak w (a')	brak pęknięć		

Uwagi: *1 — sztywna pianka poliuretanowa z firmy Niham Soflan Co., Japonia

*2 — „warstwa najwyższa” oznacza położenie warstwy w stosunku do całej próbki i odpowiada najbardziej wewnętrznej warstwie izolacji cieplnej.

tury tj. w obecności skroplonego azotu o temperaturze -196°C nie są zadawalające. Natomiast w przypadku, gdy izolacja cieplna wzmocniona jest siatką w sposób jak w przykładzie (d) — wówczas dobrze znosi zarówno próbę udarnościową, jak i próbę statyczną prowadzoną w niskiej temperaturze. I na odwrót: nawet w przypadku wzmoc-

nienia pianki o współczynniku bezpieczeństwa nie większym niż 1,0 siatkę jak w przypadku (b) nie uzyskuje się takiej jakości izolacji jak w przypadku wykonania sposobem według wynalazku.

Z porównania wyników uzyskanych dla próbek (b') (c') i (d') widać jasno, że podstawowym warunkiem uzyskania izolacji wytrzymującej dynamiczną

próbę udarności nawet w stosunkowo niskiej temperaturze jest połączenie pianki przeznaczonej do pracy w niskiej temperaturze z siatką.

Pianka spieniana metodą wtryskiwania łatwiej pęka w niskiej temperaturze niż ta sama pianka, lecz spieniana metodą natryskiwania według wynalazku, co powoduje, że nie nadaje się ona do użytku jako warstwa ciezoszczelna. Tak więc, przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania prostej, tańszej i bardziej niezawodnej izolacji cieplnej na drodze skutecznego połączenia substancji dającej sztywną piankę poliuretanową, procesu spieniania i operacji mechanicznego wzmacniania, dzięki czemu izolacja taka może być korzystnie stosowana jako wewnętrzna izolacja cieplna w zbiornikach służących do magazynowania i transportu skroplonych gazów pochodzenia naftowego, takich jak gaz płynny o temperaturze -42°C skroplony gaz ziemny o temperaturze -162°C itp.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej, a zwłaszcza wewnętrznej izolacji cieplnej, stosowanej w pojemniku przeznaczonym do przechowywania w niskiej temperaturze skroplonych gazów lub innych cieczy, składającej się z co najmniej jednej warstwy sztywnej pianki poliuretanowej, natryskanej in situ na powierzchnię przeznaczoną do izolacji i jej wzmocnienie, **znamienny tym**, że stosuje się piankę poliuretanową o współczynniku bezpieczeństwa, określonym jako stosunek wytrzymałości na rozciąganie ($\perp$) w temperaturze -192°C (w kg/cm^2) do naprężenia cieplnego ($\perp$), występującego podczas schładzania pianki od temperatury otoczenia do temperatury -192°C (kg/cm^2) nie mniejszym niż 1,5, a jako materiał wzmacniający stosuje się siatkę z włókien o małym stopniu rozciągania w obu kierunkach, umieszczoną przynajmniej na powierzchni izolacji najdalszej od powłoki tworzącej zimną powierzchnię czołową izolacji, w celu wzmocnienia tej powierzchni, przy czym siatka ma dostatecznie dużą wytrzymałość na rozciąganie i wstrząsy w temperaturach skraplania gazów oraz wysoki współczynnik bezpieczeństwa, określony jak powyżej.

2. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej, według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako włóknistą substancję siatkową stosuje się siatkę z włókna szklanego o średnicy oczka 2–8 mm.

3. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że na warstwę pianki nakłada się cienką, jednorodną wewnętrznie po-

włokę tworząc w ten sposób warstwę sztywnej pianki poliuretanowej.

4. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że powłokę najbardziej wewnętrznej warstwy pianki poliuretanowej wykorzystuje się jako podłoże.

5. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sztywną piankę poliuretanową o następujących własnościach fizycznych: gęstość 40–80 Kg/m^3 , wytrzymałość na ścislenie (II) w temperaturze pokojowej 2–8 kg/cm^2 , wydłużenie po zerwaniu ($\perp$) w temperaturze pokojowej 8–20%, wytrzymałość na rozciąganie ($\perp$) w temperaturze -192°C (3,5–13 kg/cm^2) oraz naprężenie cieplne ($\perp$) podczas schładzania od temperatury pokojowej do temperatury -192°C (1,0–8,5 kg/cm^2) z zastrzeżeniem, że ostatnie dwa parametry dają współczynnik bezpieczeństwa w granicach 1,5–3,5, oraz, że znaki ($\perp$) i (II) oznaczają odpowiednio siły prostopadłe i równoległe do kierunku spieniania.

6. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się sztywną piankę poliuretanową wytworzoną z polioliu mającego wartość OH nie większą niż 450, i zawierającego 3–5 grup funkcyjnych, i aromatyczno-polimeryczne poliizocyjaniany.

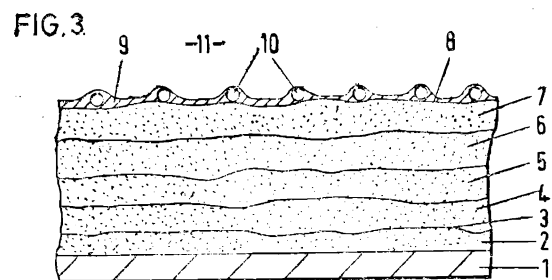
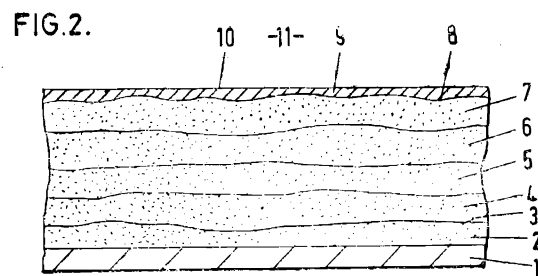
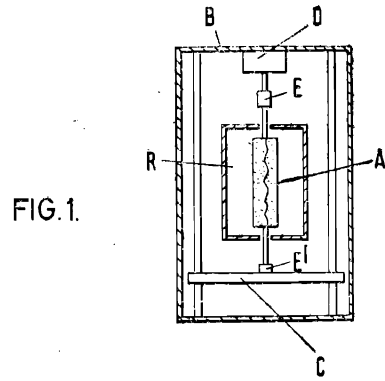
7. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że nakłada się wiele warstw pianki poliuretanowej, i włóknisty materiał siatkowy wzmacniający tylko wewnętrzną powierzchnię najbardziej wewnętrznej warstwy pianki.

8. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1 **znamienny tym**, że włóknistym materiałem siatkowym wzmacnia się większą liczbę powierzchni wewnętrznych warstw pianki poliuretanowej.

9. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że izolację stosuje się w układzie bezpośredniej izolacji cieplnej w wyniku czego styka się ona z cieczą o niskiej temperaturze.

10. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako drugą warstwę swobodnie stojącego zbiornika stosuje się utworzoną izolację.

11. Sposób wytwarzania izolacji cieplnej według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako utworzoną drugą warstwę stosuje się wewnętrzną warstwę izolacji cieplnej, stosowaną w swobodnie stojących zbiornikach typu pryzmatycznego, znajdujących się na statkach do przewozu skroplonego gazu ziemnego, przy czym jako warstwy izolacji cieplnej stosuje się również płyty z drewna balsa.



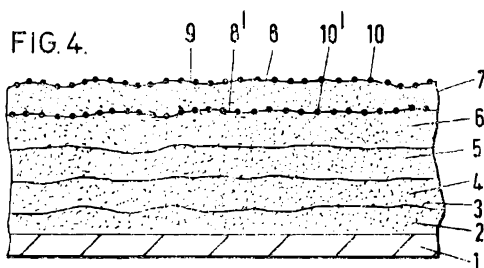


FIG. 5.

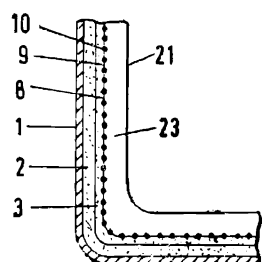


FIG. 6.

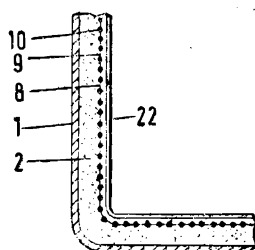


FIG. 7.

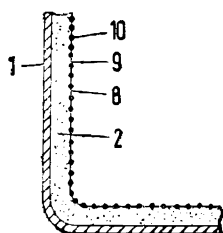


FIG. 8.

