

КОМПОЗИЦИОННЫЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЙ ПЕНОПОЛИУРЕТАН ПОНИЖЕННОЙ ГОРЮЧЕСТИ

**Е.А. Рюткянен; Н.В. Сиротинкин, доктор химических наук, профессор.
Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет).
Ю.Н. Бельшина, кандидат технических наук.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Приведены результаты исследования влияния на свойства пенополиуретана совместного применения антипиренов и сланцевой золы. Показано, что одновременное введение данных добавок снижает горючесть и увеличивает прочность материала.

Ключевые слова: пенополиуретан, сланцевая зола, наполнитель, антипирен

COMPOSITE HEATINSULATING POLYURETHANE FOAM OF THE LOWERED COMBUSTIBILITY

E.A. Ryutkyanen; N.V. Sirotinkin.
Saint-Petersburg of State institute technology (technical university).
Y.N. Belshina.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

In article results of research of influence on properties polyurethane foam joint application flame retardant and slate ashes are resulted. It is shown that simultaneous introduction of the given additives reduces combustibility and increases durability of a material.

Key words: polyurethane foam, filler, flame retardant, slate ashes

Пенополиуретаны (ППУ) применяются во всем мире уже на протяжении более чем 50–60 лет и в настоящее время сохраняют одно из ведущих мест среди полимерных материалов. В зависимости от областей применения полиуретаны и ППУ успешно конкурируют с металлами, пластмассами, каучуками и другими материалами: по сравнению с металлами они обладают меньшей плотностью и позволяют уменьшить шум в рабочей зоне; по сравнению со многими пластмассами обладают меньшей хрупкостью, более высокой ударной прочностью и износостойкостью; по сравнению с каучуками – повышенной износостойкостью, высокой стойкостью к надрезу и разрыву, более высоким сопротивлением растрескиванию в атмосфере озона. Преимуществом полиуретанов и ППУ является также легкость и большое разнообразие обработки, при этом они относятся к полимерам с наименьшей энергоемкостью [1].

Жесткие ППУ в настоящее время имеют широкое применение и пользуются спросом в различных отраслях народного хозяйства. Мировой объем их производства превышает 1 млн тонн в год, причем большая часть идет в строительство. Несмотря на большие достоинства, ППУ имеют и существенные недостатки: сравнительно низкую механическую прочность, термическую стабильность, светостойкость, горючесть. Предел прочности при

растяжении, в зависимости от состава, равен 0,4–0,7 МПа, при сжатии – 0,05–0,35 МПа, при изгибе – 0,15–0,80 МПа. Наполненные ППУ обладают значительно более высокими прочностными характеристиками [2].

Получение наполненных ППУ в виде элементов прямоугольного профиля за единый технологический цикл воспроизводит сложный, дорогой и трудоемкий комплекс работ по изготовлению трехслойных строительных панелей, состоящих из алюминиевых, асбоцементных, стальных деталей и т.п. Применение таких панелей, легких, транспортабельных, технологичных в условиях массового производства, создает широкие возможности для индустриального строительства. Об эксплуатационных качествах панелей можно судить по тому, что для реализации в одинаковых условиях уровня теплозащиты, создаваемого слоем ППУ в 1 см, требуется слой пенополистирола в 1,4–1,8 см, минеральной ваты – 1,75 см, дерева – 5–8 см, кирпича – 12–25 см, бетона – 40–60 см. Представляется возможным создание материалов с высокой пожарозащищенностью и термостойкостью [3]. Так увеличение прочности и термостойкости ППУ наблюдается при наполнении натрийборсиликатными стеклосферами [4]. Особенности горения пенополиуретанов также выявлены авторами работы [5].

Одним из эффективных способов модификации свойств полимерных материалов является их наполнение – введение твердых, жидких или газообразных веществ – наполнителей, которые, равномерно распределяясь в объеме получающейся композиции, образуют четко выраженную границу раздела с полимерной средой. Введение наполнителей способствует улучшению физико-механических и технологических свойств полимеров, а также увеличению объема материала, то есть снижению его стоимости [6].

Одним из перспективных материалов, используемых в качестве наполнителя, является сланцевая зола. Во всем мире предпринимаются самые разнообразные попытки использовать шлаки и золу тепловых электростанций, работающих на угле, сланцах, мазуте и т.п. Из них пытаются делать бордюрные камни, барьерные рифы и блоки для строительства, использовать их в асфальте и других дорожных покрытиях. Диапазон использования золошлаковых материалов в бетонах очень широкий, от гидротехнического бетона, где сухая зола применяется как заменитель части (до 25 %) цемента, до шлакобетона и стальных блоков из него, где в качестве мелкого и крупного заполнителей используются зола и шлак из отвалов и текущего выхода.

Сланцевая зола «Zolest bet» – это минеральный остаток от сжигания горючих сланцев при температурах около 1300–1400° С на тепловых электростанциях, со средним размером зерен 12–25 мкм, который состоит из клинкерных фаз, в основном силиката дикальция, алюмината монокальция, мелкозернистого свободного оксида кальция, сульфата кальция, преимущественно из фазы стекла с латентными связывающими свойствами. Внешний вид – порошок серо-желтого цвета с удельной поверхностью не менее 285 м²/кг. Содержание свободного кальция до 14 %.

Существенным преимуществом такого наполнителя является его низкая стоимость, именно поэтому введение его в полимерные композиции существенно снизит стоимость конечного материала и позволит заменить более дорогостоящие традиционные наполнители, при этом улучшая технические характеристики композиционного материала.

Целью данной работы было улучшение технологических свойств наполненных полиуретановых композиций путем изменения их состава, в частности наполнителя, и введением в рецептуру других добавок. Конкретно были поставлены следующие задачи:

- выбор антипиренов для снижения горючести исходного пенополиуретана;
- исследование влияния сланцевой золы в качестве наполнителя и определение физико-механических и технологических характеристик наполненного пенополиуретана.

Для получения ППУ были взяты следующие компоненты: компонент А - А-1-17Н2 (ТУ 6-05-221-881-86) и компонент Б – Voratecx SD 100 Isocyanate. Типичные свойства полученного ППУ приведены в табл. 1.

Таблица 1. Типичные свойства пенополиуретана

Наименование показателей	Единицы измерения	Значения	
Плотность	кг/м ³	40	
Закрытая пористость	объемная доля, %	90 min	
Начальная теплопроводность	Вт/м×К	0,023	
Давление (перпендикулярно к основной плоскости панели)	кПа	130 min	
Пространственная стабильность (линейные изменения):			
	48 часов при 25 °С	%	1 max
	48 часов при 70 °С	%	1 max
Класс горючести	категория	Г-3	

Решение первой задачи направлено на создание долговечного и надежного материала для теплоизоляции зданий, сооружений, конструкций, для оснащения функциональных промышленных и бытовых коммуникаций, обладающего пониженной горючестью.

В исходный компонент А были добавлены инертные и активные антипирены, а именно гидроокись алюминия, трикрезилфосфат и декабромдифенилоксид и получены образцы, которые использовались для определения коэффициента горючести.

Определение горючести образцов проводили на установке определения трудногорючести материала (ОТМ) на кафедре экспертизы и исследования пожаров в Санкт-Петербургском университете государственной противопожарной службы МЧС России.

Для определения группы трудногорючих веществ и материалов применяется установка ОТМ, которая состоит из керамической огневой камеры прямоугольной или цилиндрической формы.

Образцы характеризуют средние свойства исследуемого вещества (материала). Для испытаний изготавливают не меньше четырех образцов исследуемого вещества (материала) шириной 60±1 мм, длиной 150±3 мм и фактической толщиной, не превышающей 10±1 мм; образцы пенопластов должны быть толщиной 30±1 мм. Масса образца – не менее 6 гр. Подготовленные образцы подвергают кондиционированию в соответствии с требованиями ГОСТ 12423-66 [7]. В процессе проведения испытания на диаграммной ленте потенциометра записывается температура газообразных продуктов горения.

В координатах «время – температура газообразных продуктов горения» определены площади под этими кривыми STj (для тарировочного испытания) и Sj (основного испытания). Начальным уровнем при определении STj и Sj служит прямая, проведенная на диаграммной ленте через две точки, соответствующие температурам образца в начальный период испытания и в конечный период после истечения времени τ₂₀.

Показатели горючести K для каждого испытанного образца рассчитаны по формуле

$$K = \frac{S_i - S_i^T}{S_i^T} = \frac{S_i}{S_i^T} - 1$$

Полученные результаты исследования образцов приведены в табл. 2.

За показатель горючести $K_{ср}$ исследуемого вещества (материала) принимают среднее арифметическое значение показателей горючести, полученных при испытании образцов.

Таблица 2. Результаты исследования образцов

№ образца	Масса исходная, г	Масса после горения, г	Изменение массы, г	Изменение массы, %	К	$K_{ср}$
1	9,97	5,75	4,22	42	0,23	0,17
2	10,56	5,47	5,09	48	0,14	
3	8,24	4,44	3,80	46	0,11	
4	8,66	3,85	4,81	56	0,21	
5	7,84	3,74	4,10	52	0,19	

По величине показателя горючести материалы классифицируются:

А) трудногорючие $K_{ср} \leq 1$; Б) горючие $K_{ср} > 1$; В) горючие трудновоспламеняющиеся $1 \leq K_{ср} \leq 2,5$.

В соответствии с величиной коэффициента К, получен трудногорючий трудновоспламеняемый ППУ, который может быть рекомендован для более широкого применения, чем ранее известные материалы. Наблюдаемый эффект является следствием комплексного воздействия антипирена на теплофизические процессы и химические реакции горения.

Таким образом, установлено, что система антипиренов, содержащая гидроокись алюминия, трикрезилфосфат и декабромдифенилоксид наилучшим образом понижает горючесть исходного ППУ. Коэффициент горючести составляет 0,17, следовательно, полученный материал относится к классу горючести Г-1, является трудногорючим трудновоспламеняемым.

Вторая задача состояла в создании композиционного теплоизоляционного материала с использованием сланцевой золы в качестве наполнителя.

По имеющимся в литературе данным известно, что введение сланцевой золы в полимерную матрицу может повысить прочностные характеристики и стойкость к тепловому старению. Интерес также представляет модификация данного наполнителя, так как необходимым условием эффективного действия наполнителя является близость молекулярных свойств поверхности частиц наполнителя и матрицы. В качестве модификатора использовали силоксановый каучук, имеющий свободные гидроксильные группы. Экспериментальным путем было установлено, что оптимальное соотношение сланцевой золы и силоксанового каучука (модификатора) составляет 5:1. Образцы, полученные наполнением модифицированной сланцевой золой, имеют большое количество открытых пор размером 1–2 мм, время старта увеличивается, а высота подъема пены уменьшается по сравнению с ненаполненным ППУ. Полученные результаты приведены в табл. 3.

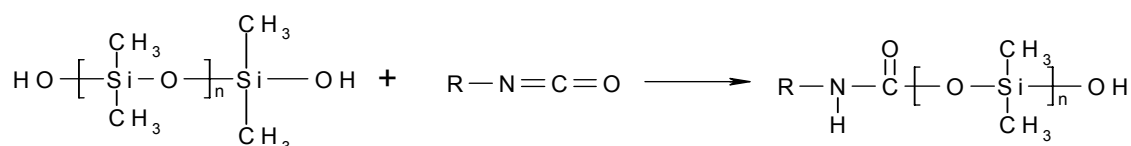
Таким образом, наполнение ППУ сланцевой золой до 10 % приводит к уменьшению кажущейся плотности [8] и возрастанию предела прочности при 10 % сжатии [9] в 1,5 раза. По отношению к ППУ-матрице сланцевая зола является активным наполнителем, существенно увеличивает прочность за счет взаимодействия на границе раздела фаз.

При введении до 10 % модифицированной сланцевой золы увеличивается кажущаяся плотность образцов в 1,5 раза, а предел прочности при 10% сжатии возрастает в 5 раз, что является вполне допустимым значением и позволяет их использовать в некоторых областях техники.

Таблица 3. Результаты исследования образцов модифицированного ППУ

№ образца	Содержание золы, %	Плотность, кг/м ³	Прочность при 10 % сжатии, кПа
1	0	65	100
2	5	52	160
3	9	50	130
4	5	93	470
5	9	94	500

Силоксановый каучук имеет свободные гидроксильные группы, по которым может происходить взаимодействие с изоцианатом (компонентом Б).



Также в состав самой сланцевой золы входит оксид кремния и оксид кальция, которые выступают в качестве активного наполнителя, следовательно, увеличивают прочность.

Таким образом, целесообразно совместное применение антипиренов и сланцевой золы. Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для создания нового ППУ с пониженной горючестью и увеличенной прочностью.

Литература

1. Гафиятуллин Р.В., Забелин Л.В. Полиуретаны: достижения и перспективы: I уральская конф. «Полиуретаны и условия переработки». Пермь, 1995. С. 4–9.
2. Сиротинкин Н.В., Бударин Н.Ф., Санатин Е.В. Получение наполненных жестких пенополиуретанов для теплоизоляционных покрытий. 1998. С. 2065–2066.
3. Яценко С.В., Сомов В.И., Бесчастных А.Н. Влияние фуллеренов на физико-механические свойства полиуретанов. 2000. С. 1709–1712.
4. Успенская М.В., Сиротинкин Н.В., Яценко С.В. Композиции на основе полых стеклосфер и пенополиуретанов. 2005. С. 846–850.
5. Бесчастных А.Н., Яценко С.В., Чешко И.Д. Особенности горения пенополиуретанов и способ обнаружения их остатков // Жизнь и безопасность. 2001. № 3–4. С. 212–216.
6. Кошелев Ф.Ф., Корнев А.Е., Буканов А.М. Общая технология резины. 4-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1978. 528 с.
7. ГОСТ 12423-66. Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб). М.: Стандартиформ, 2008. 5 с.
8. ГОСТ 409-77. Пластмассы ячеистые и резины губчатые. Метод определения кажущейся плотности. М.: Изд-во стандартов, 1977. 4 с.
9. ГОСТ 23206-78. Пластмассы ячеистые жесткие. Метод испытания на сжатие. М.: Изд-во стандартов, 1978. 6 с.