

DOI: 10.34031/article\_5cb1e65f6791b0.52319300

<sup>1,\*</sup>Кочерженко А.В.<sup>1</sup>Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46

\*E-mail: Ksinon3@yandex.ru

## ПОЛУЧЕНИЕ НАПОЛНЕННОГО ПЕНОПОЛИУРЕТАНА С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

**Аннотация.** Одним из наиболее важных достоинств пенополиуретанов является способность одностадийного получения изделий. Вспенивание и отверждение данного утеплителя не требует подвода тепла в силу экзотермической реакции синтеза, протекающей при смешении двух и более жидких компонентов, с одновременным сцеплением пенополиуретана к различным поверхностям в связи с хорошей адгезией практически к любым материалам. При этом, обладая малой плотностью, данный пенополимер способен выдерживать достаточно большие нагрузки. При тщательном подборе гранулометрического и химического составов, сырьевых компонентов можно получать теплоизоляционный материал с улучшенными эксплуатационными свойствами. В данной работе производится краткий обзор вспенивания и формообразования пенополиуретана, исследуется структура разработанного композитного утеплителя, а также устанавливается зависимость коэффициента вспенивания пенополиуретана от гранулометрического состава наполнителей, в том числе и техногенного (отходы горнорудной промышленности Стойленского ГОКа). Результаты проведенных исследований показывают, что в процессе образования наполненных пенополиуретанов химических реакций между компонентами пенополиуретана и элементами наполнителей не происходит, то есть процесс вспенивания зависит в основном от гранулометрии наполнителя и его процентного содержания в общей массе пенополиуретана.

**Ключевые слова:** пенополиуретан, наполнитель, физико-механические свойства, отходы горнорудной промышленности, гранулометрический состав, коэффициент вспенивания.

**Введение.** Пенополиуретаны являются одними из лучших теплоизоляционных материалов благодаря своей ячеистой структуре. В связи с низким коэффициентом диффузии, исходная теплопроводность не меняется длительный период времени [1–5].

Образование пенополиуретанов происходит в результате полиприсоединения, основанного на взаимодействии изоцианатов, имеющих более одной реакционных групп ( $-N=C=O$ ), с полиолами, содержащими не менее двух активных функциональных гидроксильных групп в молекуле [6–11].

**Методология.** В процессе вспенивания и отверждения полимера происходит образование пузырьков газа в полимеризирующейся жидкости, их рост и стабилизация. Поэтому, несмотря на различие пен коллоидных систем газ-жидкость с пенами полиуретана, явления, происходящие в подвижной системе, вполне поддаются законам коллоидной химии [12, 13].

Так, например, образовавшиеся в уретановой пеносистеме пузырьки ведут себя подобно пузырькам в системе «вода-мыло». При этом очевидно, что в связи с быстрым нарастанием вязкости и эластичности полимерной фазы, такую аналогию нельзя провести в отношении длительности существования пузырька в пене [14].

Таким образом, формирование ячеек происходит следующим образом. Только что образовавшийся пузырек газа, окруженный достаточно толстым слоем жидкости, имеет сферическую форму. Но по мере того, как образуются новые пузырьки, газ может диффундировать в соседний пузырек, тем самым увеличив его в размере. Постепенно объем пены растет за счет увеличения количества пузырьков и их размеров, а слой жидкости становится все тоньше. И как следствие меняется форма пузырьков из шаровидной в ограниченную несколькими плоскостями (пленками полимера), т.е. в полиэдрическую [14–17].

На рис. 1. представлена закономерность образования полиуретановой пены, отражающая общую тенденцию образования полимерных пен, ее можно рассматривать как классическую диаграмму, характеризующую соотношение между концентрацией газа в системе, образованием газовых пузырьков и ростом ячеек пены [17].

Согласно рис. 1, на первом этапе (зона I) происходит быстрое выделение газа за счет реакции между полиизоцианатом и водой или за счет повышения упругости пара низкокипящего растворителя при повышении температуры в системе. По достижении критического насыщения реакционной массы газом (зона I) происходит самозарождение пузырьков с одновремен-

ным быстрым образованием пены. Интервал времени зоны I примерно соответствует времени активации полиуретановой пены и составляет около 10...15 с.

Самообразование пузырьков пены происходит до тех пор (зона II), пока концентрация газа в системе превышает равновесную концентрацию насыщения. Интервал времени, соответствующий зоне II (рис. 1), может быть меньше

требуемого для достижения максимального объема пены, и для большинства систем составляет не более 2 мин. После прекращения выделения газа (зона III) устанавливается равновесная концентрация насыщения системы газом. Начиная с этого момента, пузырьки могут расти только за счет диффузии газа, из меньших в большие, за счет слипания пузырьков и расширения газа при возрастании температуры.



Рис. 1. Зависимость концентрации газа от времени в процессе

Интервал времени зоны III можно приближенно ограничить окончанием подъема пены, когда пузырьки газа теряют свободу перемещения, превращаясь преимущественно в полиэдрические ячейки, разграниченные тонкими пленками отверждающегося полимера [14, 17].

Элементарная ячейка пенополиуретана представлена на рис. 2. По правилам Плато,

наиболее вероятной формой газоструктурных элементов являются двенадцатигранные пентогональные додекаэдры. В каждом ребре такого многогранника сходятся три пленки, углы между которыми равны  $120^\circ$ . Ребра многогранника характеризуются утолщениями (каналы Плато-Гиббса), их форма в поперечном сечении – сферический треугольник [16].

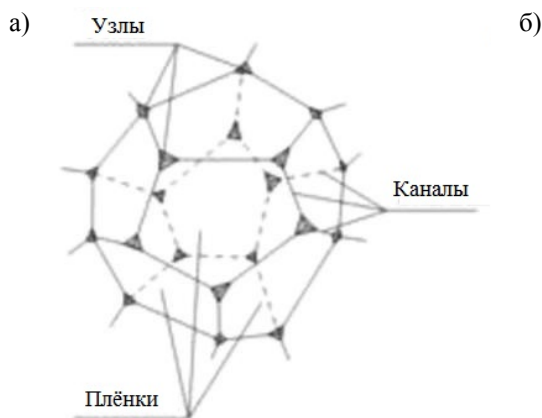


Рис. 2. Элементарная ячейка пенополиуретана: а) схема; б) микрофотография (увеличение  $\times 300$ )

Для дальнейшего исследования были выбраны наиболее распространенные в Белгородской области и экономически целесообразные природные материалы – глина, суглинок, супесь, песок и мел, а также техногенный материал из хвостохранилищ Стойленского ГОКа. Химические составы использованных материалов представлены в табл. 1.

Материалы измельчались до размера 0,25 мм. Хвосты, песок и супесь предварительно не измельчались т.к. их исходный гранулометрический состав близок к требуемой фракции (0,25 мм). Использовались компоненты пенополиуретанов А (полиизоцианат) и В (полиол) марки 40 (соответствует плотности конечного продукта  $40 \text{ кг/м}^3$ ). Смешивание компонентов

проводилось в равных долях (пропорция 1 : 1 : 1). Вспенивание компонентов в лабораторных условиях производилось воздушно-механическим способом, который предусматривал интенсивное перемешивание составов с по-

мощью электролебедки с насадкой в виде пропеллера при оборотах от 600 до 1000 об/мин

Зависимость кратности вспенивания от вида использованного наполнителя представлена на рис. 3.

Таблица 1

**Химический состав использованных в качестве наполнителя природных материалов**

Химический состав, %	Вид наполнителя				
	Хвосты	Песок	Супесь	Суглинок	Глина
SiO <sub>2</sub>	70,6	93,6	72,6	62,5	56,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,7	1,3	14,3	15,3	12,9
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,3	0,5	3,6	4,7	6,2
MgO	3,2	0,3	2,6	3,2	3,7
CaO	3,5	0,4	2,0	8,3	7,6
Прочие	7,7	3,9	4,9	6,0	12,9

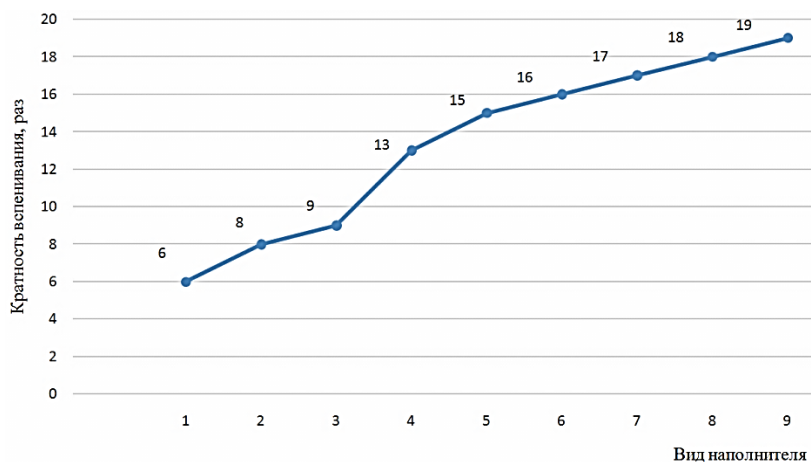


Рис. 3. Зависимость кратности вспенивания от вида использованного наполнителя: 1 – для мела; 2 – для графита; 3 – для цемента; 4 – для супеси; 5 – для суглинка; 6 – для глины; 7 – для песка; 8 – для хвостов; 9 – для чистого пенополиуретана

Кратность вспенивания – это отношение суммарного объема всех компонентов перед

началом вспенивания к объему материала, полученного после завершения реакции.

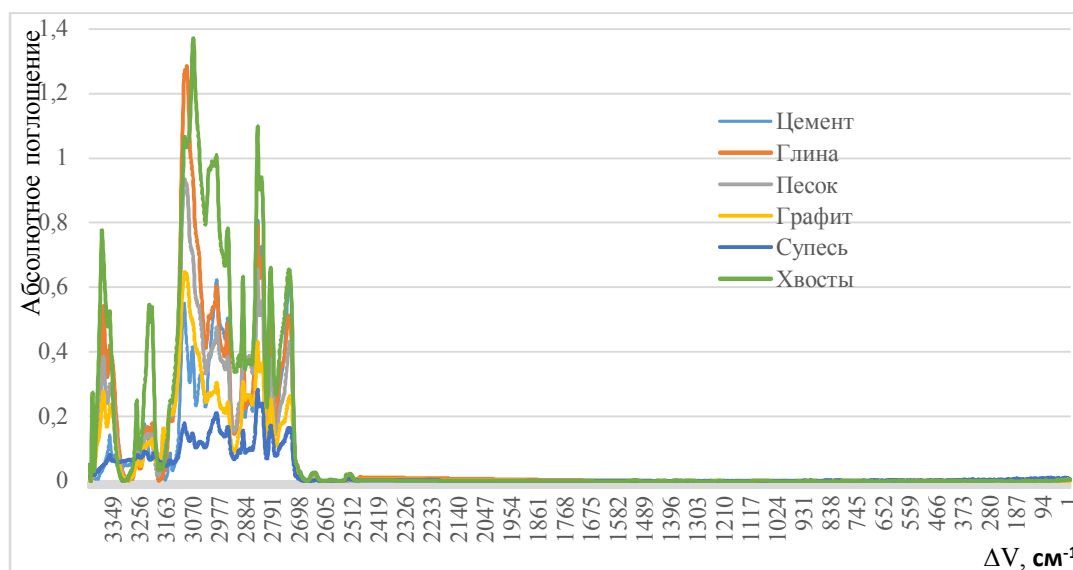


Рис. 4. Спектрограмма образцов пенополиуретана с различными наполнителями

После проведенных опытов полученные образцы были исследованы с помощью спектрографа VertexX-70. Исследование показало, что в

процессе образования наполненных пенополиуретанов химических реакций между компонентами пенополиуретана и элементами наполните-

лей не происходит. То есть процесс вспенивания зависит в основном от гранулометрического состава наполнителя и процента его содержания в общей массе пенополиуретана (рис. 4).

Как показали исследование, проведенные с применением микроскопа TESCANMIRAS, частицы наполнителя распределяются в полимерной матрице, располагаясь в узлах и каналах Плато-Гиббса (см. рис. 5).

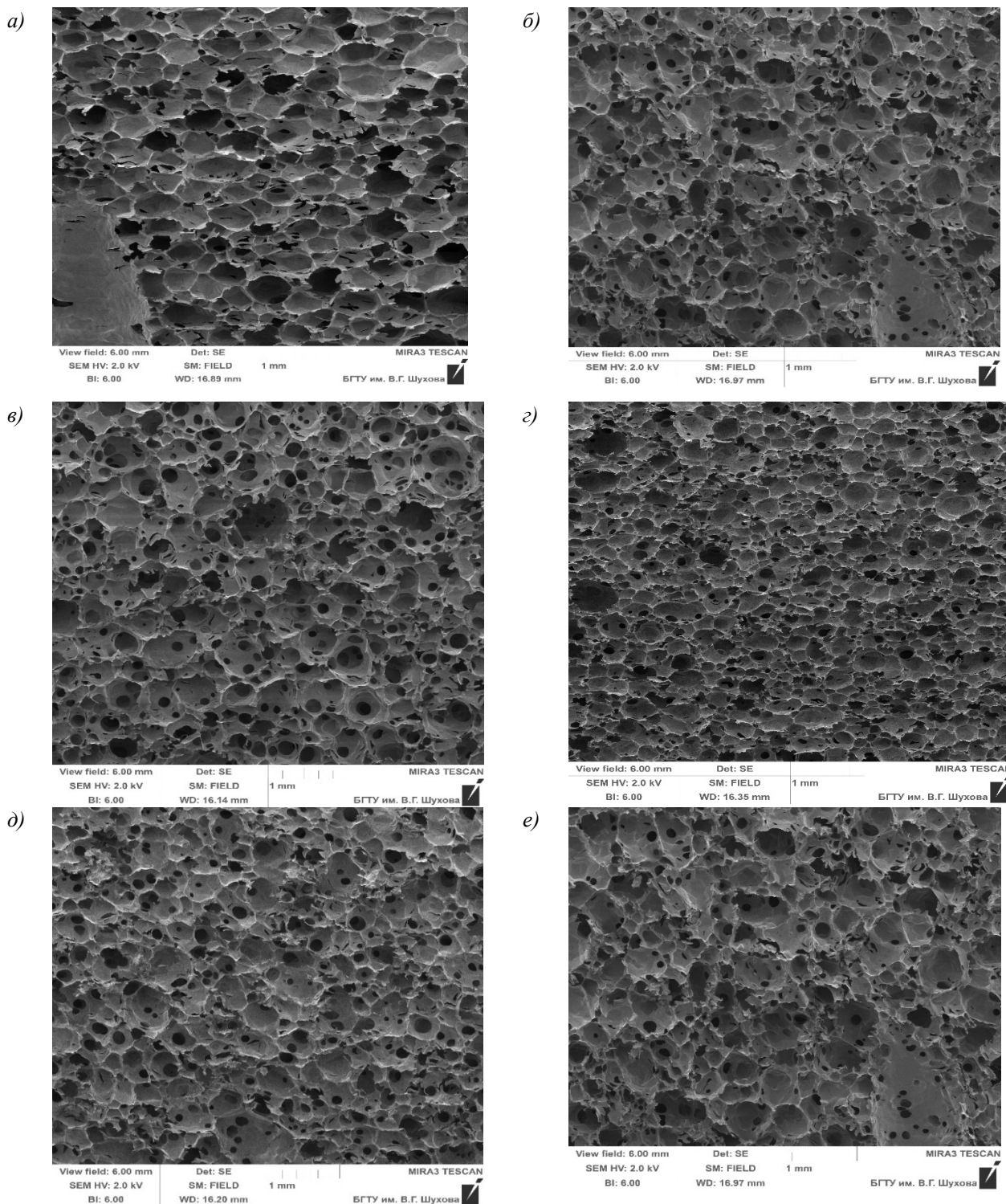


Рис. 5. Пенополиуретан: а) без наполнителя; с наполнителями: б) глина; в) суглинок; г) цемент; д) графит; е) хвосты

**Выводы.** В данной статье впервые исследована структура вновь полученного композитного утеплителя. Отходы горнорудной промышленности (хвосты) встраиваются в полиуретановую матрицу и являются внутрискелетными.

А также впервые экспериментально установлена зависимость коэффициента вспенивания пенополиуретана от гранулометрического состава наполнителя из отходов горнорудной промышленности Стойленского ГОКа.

**БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК**

1. Лазутин М., Оттенс А., Келлер П. Тепло-вая изоляция из жесткого пенополиуретана: основные свойства и применение в строительстве // Строительные материалы. 2004. № 1(10). С. 16–19.
2. Баженов Ю.М., Шубенкин П.Ф. Строи-тельные материалы. М., 1971. 436 с.
3. Воробьев В.А. Основы технологии строи-тельных материалов из пластических масс. М.: Высшая школа, 1975. 280 с.
4. Воробьев В.А. Производство и примене-ние пластмасс в строительстве. М.: Стройиздат, 1965. 236 с.
5. Шейкин А.Е. Строительные материалы Учебник для вузов. М.: Стройиздат, 1978. 432 с.
6. Берлин А.А. Основы производства газо-наполненных пластмасс и эластомеров. М.: Госхимиздат, 1954. 189 с.
7. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Пенополимеры на основе реакционноспособных олигомеров. М.: Химия, 1978. 296 с.
8. Домброу Б.А. Полиуретаны. Пер. с англ. М.: Гос. научн.-техн. изд-во хим. лит., 1961. 137 с.
9. Кафенгауз А.П. Синтетические пенопла-сты и поропласты. Владимир: Владимирское книжное издательство, 1959. 528 с.
10. Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Пласти-ческие массы. М.: Химия, 1968. 444 с.
11. Sparrow, D.J., Thorpe D. Polyols for Poly-urethane Production. Boca Roton, Florida. 1989. pp 203.
12. Тараканов О.Г., Шамов И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. М.: Химия, 1989. 216 с.
13. Тараканов О.Г., Мурашов Ю.С. Пено-пласты. М.: Знание, 1975. 64 с.
14. Saunders J.H., Frisch K.C., Polyurethanes – Chemistry and Technology, Interscience Publish-ers, New York-London, 1962. 470 с.
15. Сулейманова Л.А., Кочерженко А.В., Марушко М.В. Теплоизоляционный композит на основе местных неорганических наполнителей // В сборнике докладов Международной научно-практической конференции «Наукоемкие техно-логии и инновации». Белгород, 2016. С. 185–189.
16. Сулейманова Л.А., Кочерженко А.В. Исследование влияния природных наполнителей на кратность вспенивания утеплителей на осно-ве пенополиуретана // В сборнике докладов Международной научно-практической конфе-ренции «Наука и инновации в строительстве» (к 45-летию кафедры строительства и городского хозяйства). Белгород, 2017. С. 185–190.
17. Чухланов В.Ю., Панов Ю.Т., Синявин А.В., Ермолаева Е.В. Газонаполненные пласт-массы. Владимир: Изд-во Владим. гос. ун-та, 2008. 152 с.
18. Волков В.А. Коллоидная химия. М. МГТУ им. Косыгина, 2001, 640 с.

Поступила в январе 2019 г.

© Кочерженко А.В., 2019

*Информация об авторах*

**Кочерженко Андрей Владимирович**, аспирант кафедры строительства и городского хозяйства. E-mail: Ksinon3@yandex.ru. Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. Россия, 308012, г. Белгород, ул. Костюкова, 46.

<sup>1,\*</sup>**Kocherzhenko A.V.**

<sup>1</sup>Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

Russia, 308012, Belgorod, st.Kostyukova, 46

\*E-mail: Ksinon3@yandex.ru

## **OBTAINING FILLED POLYURETHANE FOAM WITH IMPROVED OPERATIONAL PROPERTIES**

**Abstract.** One of the most important advantages of polyurethane foam is the ability of single-stage production. Foaming and curing of this heat insulation does not require the supply of heat in connection with the exothermic fusion reaction that occurs when two or more liquid components are mixed, with simultaneous adhering of polyurethane foam to various surfaces due to good adhesion to almost any material. At the same time, this foam polymer has a low density and is able to withstand quite large loads.

Thermal insulation material with improved performance properties can be obtained with a careful selection of the granulometric and chemical composition of raw materials. This paper presents a brief overview of the foaming and shaping of polyurethane, examines the structure of developed composite insulation, and establishes the dependence of the foaming ratio of polyurethane foam on the granulometric composition of fillers, including man-made (waste mining industry Stoylensky GOK). The research results show that in the process of forming filled polyurethane foams, chemical reactions between the components of the polyure-

thane foam and the elements of the fillers do not occur. The foaming process depends mainly on the granulometry of the filler and its percentage in the total mass of polyurethane foam.

**Keywords:** polyurethane foam, filling, physical and mechanical properties, mining waste, granulometric composition, foaming ratio.

## REFERENCES

1. Lazutin M., Ottens A., Keller P. Thermal insulation from rigid polyurethane foam: basic properties and use in construction [*Teplovaya izolyaciya iz zhestkogo penopoliuretana: osnovnye svojstva i primeneniye v stroitel'stve*]. Construction materials. 2004. No. 1 (10). Pp. 16–19. (rus)
2. Bazhenov Yu.M., Shubenkin P.F. Building Materials [*Stroitel'nye materialy*]. M.: 1971, 436 p. (rus)
3. Vorobiev V.A. Fundamentals of technology of building materials from plastics [*Osnovy tekhnologii stroitel'nykh materialov iz plasticheskikh mass*]. M.: Higher School. 1975, 280 p. (rus)
4. Vorobiev V.A. Production and use of plastics in construction [*Proizvodstvo i primeneniye plastmass v stroitel'stve*]. M.: Stroizdat. 1965, 236 p. (rus)
5. Sheikin A.E. Construction materials Textbook for universities [*Stroitel'nye materialy*]. Moscow: Stroyizdat. 1978, 432 p. (rus)
6. Berlin A.A. Basics of the production of gas-filled plastics and elastomers [*Osnovy proizvodstva gazonapolnennykh plastmass i elastomerov*]. M.: Goskhimizdat, 1954. 189 p. (rus)
7. Berlin A.A., Shutov F.A. Foam polymers based on reactive oligomers [*Penopolimery na osnove reakcionnosposobnykh oligomerov*]. M.: Chemistry. 1978, 296 p. (rus)
8. Dombrow B.A. Polyurethanes [*Poliuretany*]. Per. from English. M.: State. scientific-tech. publishing house chem. Lit.. 1961, 137 p. (rus)
9. Kafengauz A.P. Syntheticeno plasticsorplast [*Sinteticheskie penoplasty i poroplasty*]. Vladimir: Vladimir book publishing house. 1959, 528 p. (rus)
10. Katsnelson M.Yu., Balaev G.A. Plastics [*Plasticheskie massy*]. M.: Chemistry. 1968, 444 p. (rus)
11. Sparrow D.J., Thorpe D. Polyols for Polyurethane Production Boca Roton, Florida. 1989. 203 p.
12. Tarakanov O.G., Shamov I.V., Alpern V.D. Filled foams [*Napolnennyye penoplasty*]. M.: Chemistry, 1989. 216 p. (rus)
13. Tarakanov O.G., Murashov Yu.S. Foam plastics [*Penoplasty*]. M.: Knowledge, 1975. 64 p. (rus)
14. Saunders J.H., Frisch K.C., Polyurethanes – Chemistry and Technology, Interscience Publishers, New York-London, 1962. 470 p.
15. Suleimanova L.A., Kocherzhenko A.V., Marushko M.V. Thermal insulation composite based on local inorganic fillers [*Teploizolyacionnyy kompozit na osnove mestnykh neorganicheskikh napolnitelej*]. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Naukoemkie tekhnologii i innovacii». Belgorod, 2016, pp. 185–189. (rus)
16. Suleymanova L.A., Kocherzhenko A.V. Study of the influence of natural fillers on the multiplicity of foaming of insulators based on polyurethane foam [*Issledovanie vliyaniya prirodnykh napolnitelej na kratnost' vspenivaniya uteplitelej na osnove penopoliuretana*]. Mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Nauka i innovacii v stroitel'stve» (k 45-letiyu kafedry stroitel'stva i gorodskogo hozyajstva). Belgorod, 2017, pp. 185–190. (rus)
17. Chukhlanov V.Yu., Panov Yu.T., Sinyavin A.V., Ermolaeva E.V. Gas-filled plastics [*Gazonapolnennyye plastmassy*]. Vladimir: Publishing House Vladim. state University, 2008. 152 p. (rus)
18. Volkov V.A. Colloid chemistry [*Kolloidnaya himiya*]. M. MSTU. Kosygin, 2001, 640 p. (rus)

### Information about the authors

**Kocherzhenko, Adrey V.** Postgraduate student. E-mail: Ksinon3@yandex.ru. Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov. Russia, 308012, Belgorod, st. Kostyukova, 46.

Received in January 2019

### Для цитирования:

Кочерженко А.В. Получение наполненного пенополиуретана с улучшенными эксплуатационными свойствами // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2019. №4. С. 47–52. DOI: 10.34031/article\_5cb1e65f6791b0.52319300

### For citation:

Kocherzhenko A.V. Obtaining filled polyurethane foam with improved operational properties. Bulletin of BSTU named after V.G. Shukhov. 2019. No. 4. Pp. 47–52. DOI: 10.34031/article\_5cb1e65f6791b0.52319300