

Пенопласт как теплоизоляционный материал на основе жесткого пенополиуретана
модифицированного полиоргансилаксаном.

Сигитова Г.П.

Foam as an insulation material based on rigid polyurethane-modified polyorganosiloxane.

Sigitova G. P

Владимирский Государственный Университет им А.Г и Н.Г. Столетовых, Владимир

(ул. Горького, 87, Владимир, Россия, 600000)

**Сигитова Галина Павловна, магистрант кафедры химических технологий*

e-mail:galina987sigitova65@mail.ru

Vladimir State University Vladimir State University named after A.G. and N.G. Stoletovs

(Gorkogo str., 87, Vladimir, Russia 600000)

** Sigitova Galina P, graduate student, of department of chemical technology*

e-mail:galina987sigitova65@mail.ru

Аннотация

Рассмотрены вопросы, касающиеся исследования возможности модификации жестких полиуретанов путем добавления полиметилфенилсилоксана для получения теплоизоляционных материалов более низкой горючести с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В работе описан способ получения жесткого пенополиуретана и выявлены особенности рецептуры его получения. Дается краткая характеристика компонентов получения жесткого пенополиуретана. Введение кремнийорганического олигомера полиметилфенилсилоксана обуславливает значимость получаемых изделий, комплекс важных физико-механических свойств: снижение теплопроводности, повышение радиационной стойкости, снижение горючести, увеличение однородности ячеек.

Дано обоснование выбора кремнийорганический олигомера полиметилфенилсилоксан (ПМФС) с реакционными концевыми группами. Изучены физические и механические характеристики полученных образцов. В ходе исследования выяснилось, что превышение полиметилфенилсилоксана больше 5 массовых частей приводит к размягчению материала. Уменьшение количества полиэфира способствует снижению прочности пенопласта. Наилучшим соотношением композиционных компонентов, при котором получают оптимальные эксплуатационные свойства, является содержание полиметилфенилсилоксана в количестве от 1,5 до 3 массовых частей, полиэфира от 12 до 18 массовых частей. Были сделаны основные выводы, в частности, существует реальная возможность модификации пенополиуретана, которая достигается за счет химического взаимодействия с олигометилфенилсилоксаном. Полученный при этом пенопласт, обладает улучшенными эксплуатационными свойствами, такими как высокая устойчивость к воздействию неблагоприятных атмосферных факторов, пониженная горючесть, высокие физические и механические, теплофизические характеристики.

Ключевые слова:

жесткий полиуретан, полиметилфенилсилоксан, полиоргансилоксан, теплоизоляционный материал.

Abstract

The issues concerning the study of the possibility of modifying the rigid polyurethanes by adding polymethylphenylsiloxane for producing insulating materials of lower Flammability with improved performance characteristics.

This paper describes a method of producing hard polyurethane foam and the peculiarities of the formulation of its receipt. A brief description of the components for rigid polyurethane foam. The introduction of the organosilicon oligomer of polymethylphenylsiloxane determines the significance of the resulting products, a set of important physico-mechanical properties: reduced thermal conductivity, improving the radiation resistance, reduced Flammability, increased homogeneity of cells.

The rationale for the selection of the organosilicon oligomer of polymethylphenylsiloxane (PMPS) with the reaction of the end groups. Physical and mechanical characteristics of the obtained samples. In the study, it was found that excess polymethylphenylsiloxane more than 5 mass parts leads to softening of the material. The decrease in the number of polyester helps reduce the strength of the foam. The best ratio of composite components in which get optimal performance properties, is the content of polymethylphenylsiloxane in the amount of 1.5 to 3 wt.CH., polyester of 12to18 parts by weight. Were the main conclusions, in particular, there is a real possibility of the modification of polyurethane foam, which is achieved by chemical interaction with oligomethylsilicones. The resulting foam has improved performance characteristics such as high resistance to adverse weather conditions, low Flammability, high physical, mechanical and thermophysical characteristics.

Keywords

rigid polyurethane foam, polymethylphenylsiloxane, polyorganosiloxane, insulating material

1. Введение

В последнее время произошла переоценка известных представлений о проблемах, связанных с энерго-и ресурсосбережением.

Истощение запасов ископаемого органического топлива и возрастание уровня энергопотребления приводит к необходимости совершенствования энергосберегающих технологий и поиску новых инновационных путей решения данной проблемы.

Наиболее привлекательным направлением решения подобных проблем можно считать следующее: разработка новых и усовершенствование существующих полимерных ма-

териалов, обладающих теплоизоляционными, малогорючими свойствами, эффективных и безопасных в эксплуатации.

Применение таких материалов отвечает конкретным техническим задачам строительства - возможность строительства высотных зданий, уменьшение толщины ограждающих конструкций, снижение массы зданий, расхода строительных материалов, а также экономии топливно-энергетических ресурсов, обеспечение в помещениях нормального микроклимата.

Большинство быстровозводимых зданий строятся с применением сэндвич – панелей из жесткого пенополиуретана (ППУ) и плит. Применяемые для этих целей жесткие пенополиуретаны, обладая очень низким коэффициентом теплопроводности, дают большую экономию энергоресурсов. Жесткие ППУ отличаются высокими теплоизоляционными свойствами, широким интервалом рабочих температур, малой паропроницаемостью, стойкостью к радиации и агрессивной химической среде.

Но главным недостатком данных материалов является горючесть. Для снижения степени горючести жесткие ППУ модифицируют различными добавками.

Целью работы являлось проведение исследования возможности модификации жестких полиуретанов для получения теплоизоляционных материалов пониженной горючести и улучшенными эксплуатационными свойствами.

2. Объекты и методы исследования

Благодаря литературному обзору был сделан вывод, что для улучшения технологических и эксплуатационных свойств жестких ППУ и снижения горючести используют различные модифицированные добавки, например, систему антипиренов, содержащую гидроокись алюминия, трикрезилфосфат и декабромдифенилоксид [1], минеральные наполнители, способные выдерживать высокие температуры; введение соединений, выделяющих при повышенной температуре газы, не поддерживающие горения; модифицирование полимеров неорганическими соединениями и радикалами [2].

Применение галоидопроизводных приводит к образованию токсичных веществ в горении. Интенсивность этого процесса можно снизить путем изменения рецептуры получения жесткого пенополиуретана.

Жесткий пенополиуретан получали путем смешения компонента А (простого полиэфира и активаторной смеси АС-355) и компонента Б. Компонент А состоит из простого полиэфира лапрола 373, кремнийорганического эмульгатора КЭП, диметилэтанолamina (ДМЭА), трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и воды. Получение компонента осуществляется периодическим способом. Компонент А-355 выпускается в соответствии с ТУ 6-55-221-1447-96 АО «Полимерсинтез» в г. Владимире [3].

Компонент Б (марки ПМ-200) является полифункциональным реагентом, который соединяет молекулы полиэфира с помощью реакции изоцианатных и гидроксильных групп. Получают его следующим способом: анионная полимеризация изоцианатов происходит в присутствии металлического натрия либо комплекса натрия с бензофеноном при температуре 20-100°C. Компонент Б выпускается в соответствии с ТУ 133-03-38-106-90 ПО «Корунд» в г. Дзержинске Нижегородской области [4].

Модифицирующим веществом был выбран кремнийорганический олигомер полиметилфенилсилоксан (ПМФС) с реакционными концевыми группами. Наряду с высокой термостойкостью данный модификатор обладает значительным количеством физико-механических свойств.

Для получения жесткого пенополиуретана применяли промышленный способ, в процессе которого происходило взаимодействие трехфункционального полиэфира и полиизоцианата. В процессе получения пенополиуретана вводили модифицирующую добавку, предварительно смешав ее с полиолом.

Предполагается, что введение кремнийорганического олигомера полиметилфенилсилоксана позволит приобрести получаемому изделию целый комплекс важных физико-механических свойств: снижение теплопроводности, повышение радиационной стойкости, снижение горючести, увеличение однородности ячеек [5].

Образцы готовили следующим способом: смешивали полиизоцианат (компонент Б марки ПМ-200) и трехфункциональный полиэфир (компонент А-355) и полиметилфенилсилоксан на быстроходной мешалке, затем заливали в формы размером 120x100x7 мм. После вызревания пены в течение суток образцы вынимались из формы и обрабатывались до нужных размеров, подвергаясь различным испытаниям. Для приготовления образцов использовалась рецептура в соответствии с планом Бокса-Вилсона, представленная в таблице 1

Таблица 1

Рецептура приготовления образцов

№ рецептуры	Компонент А-355, масс. ч.	Компонент Б, масс.ч.	Полиметилфенилсилоксан, масс. ч.
1	20	25	5
2	10	25	5
3	20	25	0
4	10	25	0
5	15	25	5
6	15	25	0
7	10	25	2,5
8	20	25	2,5
9	15	25	2,5
10	10	25	2,5

3. Результаты исследования

В ходе исследования выяснилось, что превышение полиметилфенилсилоксана больше 5 массовых частей приводит к размягчению материала [6]. Уменьшение количества полиэфира способствует снижению прочности пенопласта. Наилучшим соотношением композиционных компонентов, при котором получаются оптимальные эксплуатационные свойства, является содержание полиметилфенилсилоксана в количестве от 1,5 до 3 массовых частей, полиэфира от 12 до 18 массовых частей.

Также было проведено исследование полученных образцов. В качестве параметров исследования были взяты такие физические и механические свойства, как ударная вязкость, кажущаяся плотность, горючесть, теплопроводность.

Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 2.

Таблица 2

номер рецептуры	Кажущаяся плотность, ρ , кг/м ³	Средняя ударная вязкость, Дж/м ²	Среднее значение λ , Вт/(м·К)	Средние потери массы при горении, %	Среднее время горения, с
1	184,4	1499,4	0,01	45,0	21,0
2	161,7	1047,4	0,045	65,1	35,0
3	248,1	460,7	0,0297	54,0	24,2
4	281,0	1138,4	0,0065	30,0	14,0
5	243,4	1028,0	0,0172	32,3	17,0
6	195,0	1305,4	0,02	44,0	22,0
7	185,0	1408,4	0,0025	45,0	24,0
8	173,1	962,9	0,0334	60,0	30,0
9	167,0	1547,9	0,0272	48,0	27,0
10	213,6	1280,2	0,0081	41,0	19,0

В ходе работы выяснилось, что введение модифицирующей добавки в композицию приготовления пенополиуретана позволило заметно улучшить равномерность структуры пенопласта. Исследования показали что, введение полиметилфенилсилоксана приводит к незначительному снижению размера ячеек. Вероятно, это связано с тем, что микрочастицы полиметилфенилсилоксана в компоненте А, являются нуклеирующими агентами, которые благоприятно влияют на морфологическую структуру пенопласта [7].



Рис.3 Структура ППУ: а) модифицированный ПФМС; б) немодифицированный;

Распределение микрочастиц полиметилфенилсилоксана в жестком пенополиуретане увеличивает размеры боковых групп молекулярной цепи и приводит к образованию поперечных связей трехмерной пространственной сетки, к увеличению межцепного расстояния, что в свою очередь, приводит к понижению теплопроводности[8].

Снижению теплопроводности также способствует уменьшение количества полиэфира в композиции. Этот факт объясняется тем, что вероятность пластифицирующего эффекта, который вызывается не прореагировавшим модификатором, возрастает. В результате, происходит сближение и уменьшение боковых групп молекулярной цепи, это приводит к уменьшению рассеивания тепла и уменьшению теплопроводности.

Возникновение поперечных связей способствует повышению физико-механических показателей, в том числе ударной прочности. Значения ударной вязкости растут с увеличением количества полиметилфенилсилоксана и полиэфира, так как видно, что образование пластифицирующего эффекта происходит из-за не прореагировавшего модификатора.

Исследовав горючесть модифицированного ППУ, было установлено, что введение полиметилфенилсилоксана снижает горючесть пенопласта. При воздействии на модифицированные образцы пламени пропан-воздушной горелки на поверхностях шло образование карбонизационного слоя без прогорания образцов. Уменьшение потерь массы модифицированных образцов после воздействия пламени этот факт подтверждают.

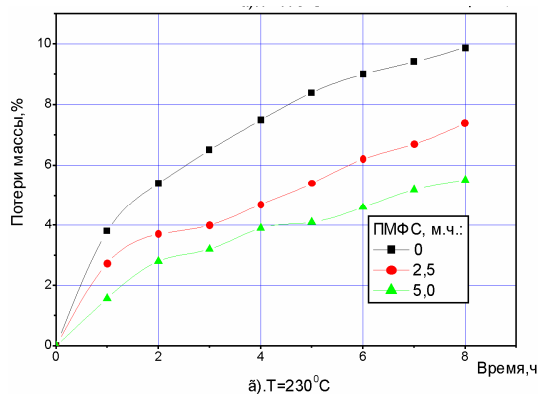


Рис.4. Зависимость потери массы в ППУ-Si

Не остается сомнений по поводу изменения времени горения образца. Оно резко сократилось после прекращения воздействия пламени. Для немодифицированных образцов время горения составило 30-35 с, а для модифицированных – примерно 15-20 с .

4. Выводы:

Таким образом, исследования показали, что существует реальная возможность модификации пенополиуретана, которое достигается за счет химического взаимодействия с олигометилфенилсилоксаном с реакционноспособными гидроксильными группами. Полученный при этом пенопласт, обладает улучшенными эксплуатационными свойствами, такими как высокая устойчивость к воздействию неблагоприятных атмосферных факторов; пониженная горючесть; высокие физико-механические и теплофизические характеристики.

Литература.

1. Модификация полиоргансилоксаном связующего на основе полиуретана Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Пластические массы 2013 № 9 с 8-10
2. Однокомпонентная полиуретановая композиция, модифицированная тетраэтоксисилоксаном. Чухланов В.Ю., Ионова М.А. Пластические массы 2012 № 7 с 10-13
3. Elastic Polyurethane foams modified by tetraetoxysilant. Chukhlanov V.Y., Kriushenko S.S., Chukhlanova N.V.
4. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном в сантиметровом СВЧ- радиодиапазоне. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Клеи. Герметики, Технологии. 2015. № 3. с. 6-10.
5. Новые полимерные связующие на основе олигопипериленистирола и алкоксиланов. Чухланов В.Ю., Колышева Н.А. Пластические массы. 2007. № 6. С. 15.
6. A sealing composition with high dielectric characteristic and increased optical transparency on the basis of epoxy diene resin modified with phenylethoxysilane. Клеи. Герметики, Технологии, 2016. № 1. с.13-18
7. Евсеев Л.Д. Характеристики пенополиуретанов, применяемых в строительстве. Полиуретановые технологии, 2006. № 4 (7) .с 52-53
8. О пожаробезопасности пенополиуретанов Кровельные и изоляционные материалы №4 п6, 2009 Л.Д. Евсеев