

Влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2

The effect of granules of FPS-S polystyrene on the properties of PPU-240-2 rigid PU foam

М.П. ПАСЕЧНИК, А.А. ДОРОФЕЕВ

M.P. PASECHNIK, A.A. DOROFEEV

Российский Федеральный Ядерный центр – ВНИИ Экспериментальной Физики (РФЯЦ–ВНИИЭФ) г. Саров Нижегородской обл.,
Россия

Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center – All – Russia Research Institute of Experimental Physics, Sarov, Nizhny Novgorod Region
dorofeev@astravniief.ru

Исследовалось влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства пенополиуретана марки ППУ-240-2. Показано, что введение ПСВ-С в композицию ППУ-240-2 снижает температуру, развивающуюся при вспенивании, увеличивает плотность материала, замена части гранул ПСВ-С на подвспененные приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала.

The effect of FPS-S polystyrene granules on the properties of PPU-240-2 polyurethane foam was investigated. It is shown that addition of FPS-S in the composition of PPU-240-2 reduces the temperature that develops during foaming and increases the density of the material. Replacing part of the FPS-S granules with partially foamed ones leads to a more uniform distribution of the granules over the surface of the foam.

Ключевые слова: пенополиуретан, невспененные гранулы ПСВ-С, подвспененные гранулы ПСВ-С, температура, плотность

Keywords: foamed polyurethane, unexpanded grains of FPS-S, partially foamed grains of FPS-S, temperature, density

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-3-4-35-38

Пенополиуретан (ППУ) – легкий и прочный материал, имеющий жесткую ячеистую структуру, благодаря которой обладает низким коэффициентом теплопроводности и более высокой прочностью в сравнении с другими теплоизоляционными материалами [1]. А благодаря хорошим демпфирующими свойствам ППУ нашел свое применение в качестве фиксирующего материала. Именно поэтому пенополиуретан марки ППУ-240-2 используется для герметизации повреждений – фиксации поврежденных контейнеров с экологически опасными материалами. Поврежденный контейнер с экологически опасными материалами помещается в транспортировочный модуль. Фиксация проводится путем заполнения жидкой композицией ППУ пространства между внутренней поверхностью модуля и внешней поверхностью контейнера с экологически опасными материалами. Для обеспечения безопасной транспортировки поврежденных контейнеров до мест обезвреживания или уничтожения отверженный пенополиуретан должен обладать пределом прочности при сжатии не менее 0,2 МПа [2].

Ранее было установлено, что в результате экзотермической реакции, проходящей при вспенивании и отверждении материала, в массе ППУ развивается высокая температура (более 150°C) [2]. Высокая температура может привести к несанкционированным воздействиям на содержимое контейнера, в результате чего может возникнуть аварийная ситуация.

После доставки до мест обезвреживания контейнеров, зафиксированных пенополиуретаном, необходимо обеспечить удаление фиксирующего материала с использованием подручных механических средств. Процесс расфиксации может потребовать значительных временных затрат, так как при проведении фиксации жидкая композиция ППУ заполняет зазоры величиной менее 1 мм. Проникновение композиции в столь мелкие зазоры способствует увеличению площади контактной поверхности между пеноматериалом и внутренней поверхностью модуля. Это в свою очередь приводит к увеличению времени и сил, затрачиваемых на разборку поврежденных контейнеров.

Снизить температуру, развивающуюся при вспенивании ППУ, можно за счет введения наполнителей, при этом температура, развивающаяся в массе пенополиуретана, будет расходоваться на прогрев компонентов наполнителя. Ранее было исследовано влияние таких наполнителей как зольные микросфера, фенольные микросферы, алюминиевая пудра и речной песок [3]. Проведенная работа показала, что введение наполнителя приводит при незначительном увеличении плотности пеноматериала к снижению температуры, развивающейся при вспенивании ППУ, на 25% [4].

Однако при этом разборка зафиксированного контейнера по-прежнему занимала большое количество времени, так как осуществлялась с использованием подручных механических средств.

Для ускорения и облегчения процесса разборки были проведены исследования возможности размягчения или частичного разрушения жесткого пенополиуретана под действием растворителя. Было предложено вводить в жидкую композицию ППУ наполнитель, который снижал бы температуру при вспенивании ППУ, и разрушался бы под действием растворителя. В качестве такого наполнителя были использованы гранулы полистирола вспенивающегося ПСВ-С, содержащего газообразователь.

Предполагалось, что при введении гранул полистирола в композицию ППУ большая часть тепла, развивающегося в результате экзотермической реакции компонентов, будет расходоваться на подвспенивание гранул ПСВ-С. В результате температура, развивающаяся в пеноматериале, будет снижаться [5].

В данной работе исследовалось влияние гранул полистирола ПСВ-С на свойства пенополиуретана ППУ-240-2.

Исследования влияния гранул ПСВ-С на температуру, развивающуюся при фиксации в массе ППУ, проводились при вспенивании и отверждении заготовок пенополиуретана.

Рецептура композиции пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ-С, представлена в таблице 1.

Компонент А представляет собой смесь полизэфира и специальных добавок. Компонент Б – полизоцианат стандартной марки.

Таблица 1. Рецептура композиции ППУ-240-2.

Исходные компоненты	Количество
Компонент А, г	150
Компонент Б, г	180
Гранулы ПСВ-С, % масс.	0-55

Концентрация 55 % масс. гранул ПСВ-С для пенополиуретановой композиции является технологическим пределом – концентрацией, при которой композиция теряет текучесть.

Изготовление заготовок пенополиуретана, наполненного гранулами ПСВ-С, осуществлялось по следующей методике. В навеску компонента А вводилась навеска гранул ПСВ-С и перемешивалась вручную в течение 30 секунд. Затем в полученную смесь вводилась навеска компонента Б и перемешивалась вручную в течение 60 секунд. Вспенивание и отверждение композиции осуществлялись в ограничительной форме в комнатных условиях. После смешения компонентов и заливки в ограничительную форму проводился контроль температуры, развивающейся в процессе свободного вспенивания и отверждения композиции. С этой целью устанавливалась термопара на уровень, составляющий примерно $\frac{1}{2}$ от высоты формы. После получения заготовок и выдержки их в комнатных условиях в течение 24 часов определялась плотность заготовок.

Результаты измерения температуры при вспенивании и плотности заготовок ППУ, содержащих гранулы ПСВ-С, представлены в таблице 2.

Таблица 2. Температура при вспенивании и плотность заготовок ППУ, содержащих гранулы ПСВ-С.

Содержание гранул ПСВ-С, % масс	Температура при вспенивании ППУ, °C	Плотность заготовок ППУ, кг/м ³
0	141	66
10	139	85
20	123	89
30	103	91
35	97	92
40	86	104
45	91	98
50	85	115
55	78	139

Графически результаты измерения температуры при вспенивании ППУ, содержащего гранулы ПСВ-С, представлены на рисунке 1.

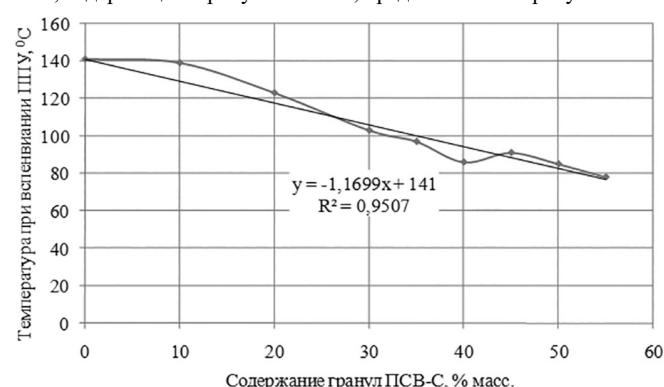


Рис. 1. Зависимость температуры при вспенивании ППУ от содержания гранул ПСВ-С.

Из рисунка 1 видно, что введение от 0 до 55 % масс. гранул ПСВ-С снижает температуру при вспенивании пенополиуретана на 63°C, со 141°C до 78°C.

На рисунке 2 представлен график зависимости плотности заготовок ППУ от содержания гранул ПСВ-С.

Из графика видно, что введение в композицию ППУ гранул ПСВ-С от 0 % масс. до 55 % масс. приводит к увеличению плотности получаемых заготовок на 73 кг/м³, от 66 кг/м³ до 139 кг/м³.

При проведении экспериментов было обнаружено, что введенные гранулы ПСВ-С в композицию ППУ концентрируются и вспениваются в центре заготовки, где развивается наибольшая температура. На рисунке 3 приведена фотография, на которой изображена заготовка пеноматериала, содержащего 40 % масс. гранул ПСВ-С, в разрезе.

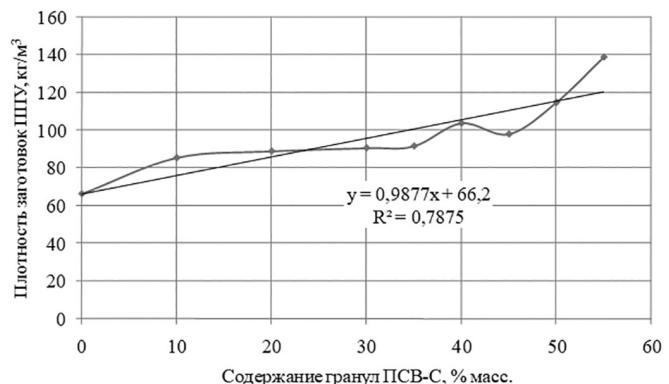


Рис. 2. Зависимость плотности заготовок ППУ от содержания гранул ПСВ-С.



Рис. 3. Заготовка пеноматериала, содержащего 40 % масс. гранул ПСВ-С.

В целях облегчения и ускорения процесса разборки необходимо, чтобы гранулы ПСВ-С находились на поверхности пеноматериала, для прямого контакта с растворителем. Этого можно достичь при введении в композицию ППУ частично подвспененных гранул ПСВ-С, которые за счет своей легкости будут всплывать на поверхность материала, подвспениваясь при температуре, развивающейся в массе ППУ.

Подвспенивание гранул выполнялось погружением малыми порциями 30–40 граммов в кипящую воду на 9 секунд. Этого времени достаточно, чтобы гранулы подвспенились, и не утратили способность поглощать тепло. Подвспененные гранулы высушивались в комнатных условиях в течение суток. После сушки гранулы просеивались и отбирались фракции ≥ 2 мм. Выбор такой фракции обуславливается тем, что подвспененные гранулы ПСВ-С диаметром 2 мм и более содержат большее количество изопентана по сравнению с гранулами меньшего диаметра. На рисунке 4 представлены фотографии невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С.

Таблица 3. Параметры рецептур наполнителя.

Параметры	Рецептура №					
	1	2	3	4	5	7
Концентрация наполнителя, % масс.	0	10	20	30	40	50
Концентрация невспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	70	70	70	70	70
Концентрация подвспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	30	30	30	30	30
Размеры гранул, мм	–	>2	>2	>2	>2	>2

Максимально возможное соотношение невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С в наполнителе для введения в композицию ППУ составляет 70 и 30 % масс. соответственно. При введении в наполнитель подвспененных гранул более 30 % масс. композиция наполненного ППУ теряет текучесть. В таблице 3 представлены параметры рецептур наполнителя.

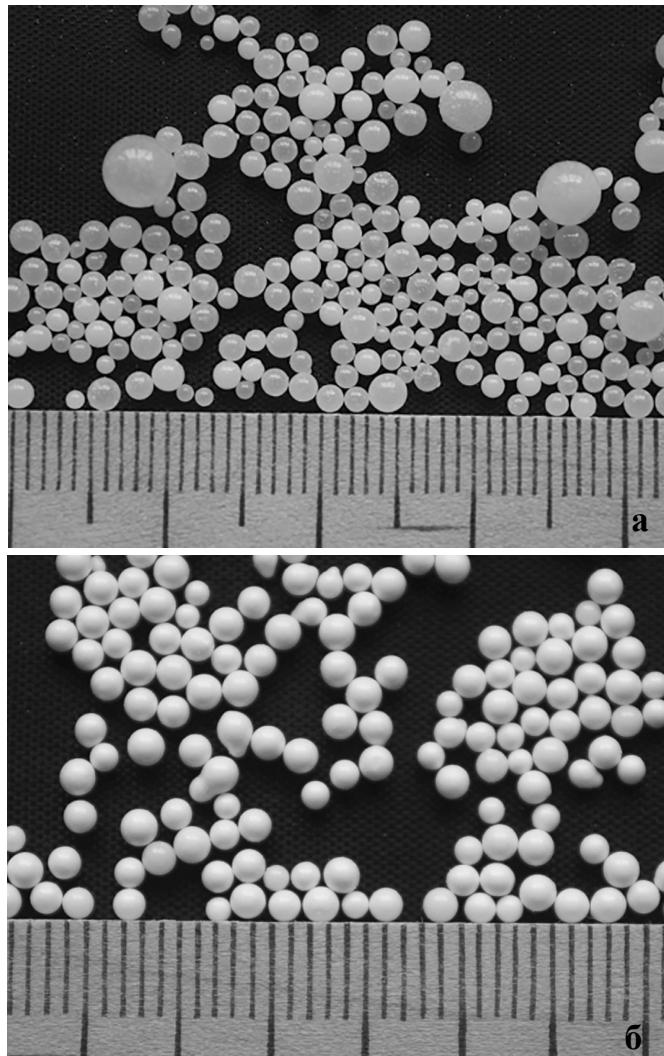


Рис. 4. Гранулы ПСВ-С: а) невспененные гранулы ПСВ-С, б) подвспененные гранулы ПСВ-С в течение 9 с.

Максимально возможная концентрация ПСВ-С в композиции ППУ-240-2 с соотношением невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С – 70 и 30 % масс. соответственно, равна 40 % масс. Такие концентрации являются технологическим пределом. При введении ПСВ-С с большей концентрацией подвспененных гранул композиция теряет текучесть.

Изготовление заготовок ППУ, содержащих подвспененные и невспененные гранулы ПСВ-С, осуществлялось по методике, приведенной выше. В процессе вспенивания и отверждения проводился контроль температуры, развивающейся при вспенивании пенополиуретана. Результаты измерения температуры при вспенивании и плотности заготовок ППУ, содержащих рассматриваемые наполнители, представлены в таблице 4.

Графическая зависимость максимальной температуры, развивающейся при вспенивании ППУ-240-2, от содержания наполнителя, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С в соотношении 70 % масс. и 30 % масс., представлена на рисунке 5.

Из графика видно, что введение в композицию ППУ наполнителя, состоящего из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С в концентрации от 0 % масс. до 40 % масс., приводит к снижению температуры, развивающейся в ППУ, на 40°C, с 141°C до 101°C.

После получения заготовок и выдержки их в комнатных условиях в течение 24 часов проводилось определение плотности заготовок. Значения плотности получаемых заготовок приведены в таблице 4.

Таблица 4. Температура при вспенивании и плотность заготовок ППУ, содержащих рассматриваемые наполнители.

Характеристики	Рецептура №					
	1	2	3	4	5	7
Концентрация наполнителя, % масс.	0	10	20	30	40	50
Содержание невспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	70	70	70	70	70
Содержание подвспененных гранул ПСВ-С, % масс.	–	30	30	30	30	30
Температура в центре пеноблока, °C	141	139	119	102	101	–
Плотность заготовки ППУ, кг/м³	66	76	85	117	94	–

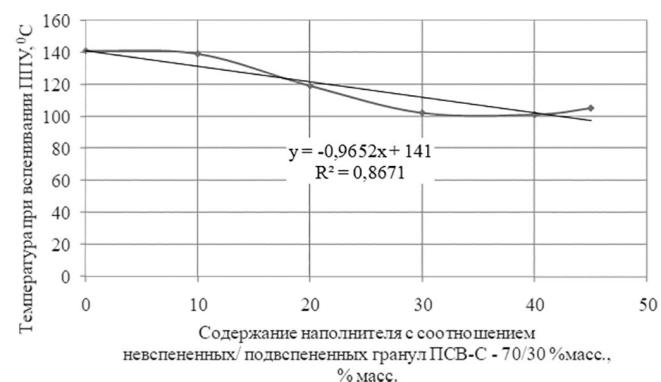


Рис. 5. Зависимость температуры при вспенивании ППУ от содержания наполнителя с соотношением невспененных/ подвспененных гранул ПСВ-С – 70/30 % масс.

На рисунке 6 представлен график зависимости плотности заготовок ППУ от содержания наполнителя, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С в соотношении 70 % масс. и 30 % масс.

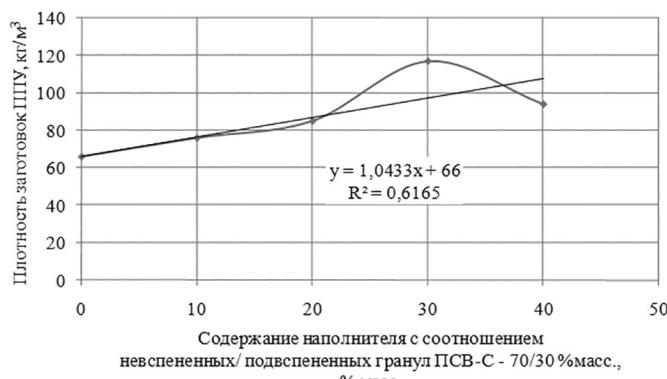


Рис. 6. Зависимость плотности заготовок ППУ от содержания наполнителя с соотношением невспененных/ подвспененных гранул ПСВ-С – 70/30 % масс.

Из рисунка видно, что введение наполнителя от 0 % масс. до 45 % масс., состоящего из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С, приводит к увеличению плотности получаемых заготовок на 41 кг/м³, от 66 кг/м³ до 107 кг/м³.

Показанные на рисунках 1, 2, и 5 линии тренда адекватно описывают линейные зависимости свойств пенопласта от содержания гранул ПСВ-С в композиции для уровня значимости 95%. [7].

На рисунке 7 приведена фотография, на которой изображена заготовка пеноматериала, содержащего 30 % масс. наполнителя, состоящего из 70 % масс. невспененных и 30 % масс. подвспененных гранул ПСВ-С, в разрезе.

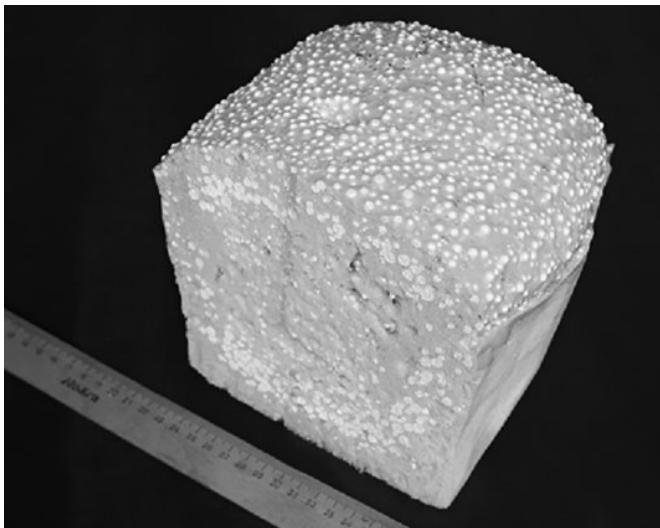


Рис. 7. Заготовка пеноматериала, содержащего невспененные и подвспененные гранулы ПСВ-С.

Из рисунка видно, что невспененные гранулы ПСВ-С концентрируются и вспениваются за счет поглощения тепла, развивающегося при вспенивании пеноматериала, в центре заготовки, где развивается наибольшая температура, а вводимая часть подвспененных гранул всплывает на поверхность, тем самым, способствуя практически равномерному распределению гранул в пеноматериале.

Выводы

В результате проведенной работы по наполнению пенополиуретана гранулами ПСВ-С установлено, что:

- Верхние концентрационные пределы наполнения ППУ-240-2 гранулами ПСВ-С определяются технологическими ограничениями. Наибольшей концентрацией невспененных гранул ПСВ-С в композиции ППУ, при которой она превращается в пастообразную массу, является 55 % масс.
- Максимальная температура при вспенивании, развивающаяся внутри материала, снижается со 141°C – чистый пенополиуретан до 78°C – ППУ-240-2, наполненный 55% масс. гранулами ПСВ-С.
- Плотность материала возрастает с 66 кг/м³ – чистый ППУ-240-2 до 139 кг/м³ – пенополиуретан, наполненный 55% масс. гранулами ПСВ-С.
- Введенные невспененные гранулы ПСВ-С в композицию ППУ концентрируются и вспениваются в центре заготовки, где развивается наибольшая температура.
- В целях облегчения и ускорения процесса разборки для прямого контакта с растворителем необходимо, чтобы гранулы ПСВ-С находились на поверхности пеноматериала.
- Замена части гранул на подвспененные в композиции ППУ приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала.

- Максимально возможное соотношение невспененных и подвспененных гранул ПСВ-С для введения в композицию ППУ составляет 70 и 30 % масс. соответственно.
- Максимально возможная концентрация наполнителя с соотношением 70 % масс. невспененных и 30 % масс. подвспененных гранул ПСВ-С составляет 40 % масс.
- Максимальная температура при вспенивании, развивающаяся внутри материала, снижается со 141°C – чистый пенополиуретан до 101°C – ППУ-240-2, содержащий наполнитель, состоящий из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С.
- Плотность материала возрастает с 66 кг/м³ – чистый ППУ-240-2 до 107 кг/м³ – пенополиуретан, содержащий наполнитель, состоящий из 30 % масс. подвспененных и 70 % масс. невспененных гранул ПСВ-С.

Таким образом, введение гранул ПСВ-С в композицию ППУ-240-2 снижает температуру, развивающуюся в процессе вспенивания, увеличивает плотность материала, замена части гранул ПСВ-С на подвспененные приводит к более равномерному распределению гранул по поверхности пеноматериала. Полученные результаты показывают, что пенополиуретан марки ППУ-240-2, наполненный гранулами ПСВ-С, может быть использован в качестве фиксирующего материала для фиксации поврежденных контейнеров с экологически опасными материалами [6].

Литература

1. Саундерс Дж., Фриш К. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1963. – 470 с.
2. Пат. 2309860 РФ, МПК G21F 5/00. B65D 88/22. Способ безопасной транспортировки поврежденных объектов с экологически опасными материалами и композиция отверждающегося материала для фиксации этого объекта. Э.В. Быкова, П.Ю. Блинников, А.А. Дорофеев, Г.Х. Коршунова, С.Н. Силяева. Опубл. 10.11.2007. Бюлл. № 31.
3. Пасечник М.П., Быкова Э.В., Дорофеев А.А. Пенополиуретан с различными наполнителями// Атом. 2009. № 44. С.21.
4. Пасечник М.П., Быкова Э.В., Дорофеев А.А. Влияние зольных микросфер на свойства жесткого пенополиуретана марки ППУ-240-2// Пластические массы. 2012. № 10. С. 35–39.
5. Павлов В.А. Пенополистирол. М.: Химия, 1973. – 45 с.
6. Пат. 2430437 РФ, МПК 9G21F 5/06, B65D 81/107. Способ получения демонтируемой сборки элементов устройства с экологически опасными материалами. М.П. Пасечник, Э.В. Быкова, А.А. Дорофеев, Г.Х. Коршунова, С.Н. Силяева. № 2010118263/07. Заявл. 05.05.2010. Опубл. 27.09.2011. Бюл. № 27. Приоритет 05.05.2010. 10 с.
7. Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний: Справочник. М.: Машиностроение, 1985. – 232 с..