

## Исследование физико-механических свойств лабораторных и промышленных образцов теплоизоляционных материалов, применяемых для производства предизолированных труб, фасонных изделий и скорлуп

### Study of physical and mechanical properties of laboratory and industrial samples of heat insulating materials used for the production of pre-insulated pipes, fittings and polyurethane shells

Л.В. ЛУЧКИНА\*, Г.Г. НИКИФОРОВА\*\*, В.Г. ВАСИЛЬЕВ\*\*, С.В. РОМАНОВ\*\*\*

L.V. LUCHKINA\*, G.G. NIKIFOROVA\*\*, V.G. VASILIEV\*\*, S.V. ROMANOV\*\*\*

\*Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана (национальный исследовательский институт)  
(МГТУ им. Н.Э. Баумана)

Bauman Moscow State Technical University

\*\*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова  
Российской академии наук (ИНЭОС РАН)

A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of Russian Academy of Sciences (INEOS RAS)

\*\*\* ООО НПП «Энергосистемы»

NPP "Energy Systems"

luchkina.jobs@gmail.com

Получена пенополиуретановая теплоизоляция на основе экологически безопасной системы компонентов с применением новых вспенивающих агентов. Исследованы физико-механические свойства ППУ теплоизоляции, изучено влияние вспенивающих агентов на свойства изоляции и технологию производства ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп. Показано, что при применении воды и диметоксиметана ППУ теплоизоляция обладает достаточно хорошими физико-механическими свойствами и может использоваться в производстве ПИ-труб, скорлуп и фасонных изделий.

*Ключевые слова:* вспенивающий агент, пенополиуретановая изоляция, размер клетки, прочность при сжатии, плотность пены, водопоглощение, состав газа, прочность на сдвиг в осевом направлении, теплопроводность, ударостойкость, состояние до старения, Монреальский протокол, озоноразрушающая способность, «труба в трубе», полиуретановая скорлупа.

Polyurethane foam insulation based on environmentally friendly chemical components using novel foaming agents was obtained. Physical and mechanical properties of thermal insulation were investigated. The influence of foaming agents on insulation properties and production technology of preinsulated pipes, fittings and polyurethane shells was studied. It is shown that when using water and dimethoxymethane, polyurethane foam insulation has quite good physical and mechanical properties and can be used in the production of PI pipes, shells and fittings.

*Keywords:* blowing agent, polyurethane foam insulation, cell size, compressive strength, foam density, water absorption, composition of the gas, axial shear strength, thermal conductivity, impact resistance, unaged condition, Montreal protocol, ozone-depleting potential, «pipe in pipe», polyurethane shell

DOI: 10.35164/0554-2901-2019-11-12-50-55

Растущие требования к свойствам пенополиуретановой (ППУ) теплоизоляции, применяемой для производства предизолированных труб (ПИ-труб), фасонных изделий и скорлуп, диктуют необходимость создания новых энергосберегающих, экологически безопасных систем компонентов и материалов на их основе. Системы компонентов, которые применялись в отрасли для создания качественной ППУ изоляции, за последние годы значительно изменились, и эти изменения были напрямую связаны с подписанием поправок к Монреальскому протоколу [1].

Ранее при производстве ПИ-труб и фасонных изделий вспенивающим агентом, как правило, выступал гидрохлорфторуглерод (ГФХУ) – фреон R 141b (дихлорфторэтан). В 2015 г. в Российской Федерации было прекращено потребление 90% веществ, содержащих ГФХУ, к 2020 году запланирован вывод 99,5% таких веществ, а к 2030 г. – 100% сокращение ГХФУ, предусматривая при этом 0,5% ГХФУ только для обслуживания оборудования в период 2020–2030 гг.

Исходя из вышесказанного, специалистам в области производства ППУ теплоизоляции важно было понять и определить, какие продукты смогут полноценно заменить фреон R 141b в сегменте жестких ППУ, применяемых для теплоизоляции ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп.

Цель настоящей работы – получение экологически безопасных систем компонентов с применением новых вспенивающих агентов и ППУ теплоизоляционных материалов на их основе реакциями миграционной полимеризации и частичной поликонденсации [2], а также исследование физико-механических характеристик полученных вспененных материалов.

#### Экспериментальная часть

В качестве полиольного компонента «А» для производства ППУ теплоизоляции применяли смесь простых полиэфирполиолов, мономерных и адгезионных добавок, катализаторов и сокатализаторов, стабилизаторов и различных химических и физических вспенивающих агентов, не содержащих ГФХУ [3, 4]. В частности, использовали физические вспениватели – смесь фторсодержащих гидрофторуглеродов (ГФУ) – реагентов 1,1,1,3,3-пентафторобутана и 1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана при соотношении 93:7 и 87:13 (Solkane 365/227), диметоксиметан (метилаль) и циклопентан и химический вспениватель – воду.

В качестве компонента «Б» использовали полимерный 4,4-дифенилметандиизоцианат различных торговых марок: Lupranat M 20 S, Voratec SD100 isocyanate, Voranate M 229, Desmodur 44V20L, Wannate PM 200, Millionate MR200, Ongronat 2100, Suprasec 5005 производства фирм Huntsman, Bayer (Covestro), Yantai

Wanhua Polyurethanes Co., Ltd, DOW Chemical Company, Wanhua-BorsodChem, Tosoh Corporation. Данные полиизоцианаты представляют собой химические соединения с модифицированной реакционной способностью на основе дифенилметандиизоцианата (МДИ) с содержанием некоторых изоцианатов с высокой функциональностью 2,6–2,7, они являются аналогами и лишь незначительно отличаются друг от друга содержанием NCO-групп (%) и цветностью.

Работу проводили в два этапа. Первоначально были получены и исследованы физико-химические свойства лабораторных образцов пены, оценены технологические свойства применяемых вспенивающих агентов [4]; затем были испытаны в производственных условиях базовые композиции с содержанием различных вспенивающих агентов.

Композиции для получения жестких пенополиуретанов (композиции для ПИ-трубы, фасонных изделий или скорлупы) готовили из двух компонентов – «А» и «Б», предварительно приготовив первый из смеси всех необходимых составляющих (в лабораторных условиях с использованием высокоскоростной мешалки, а в промышленных условиях с использованием специального оборудования). Далее компоненты «А» и «Б» смешивали непосредственно перед использованием (в лабораторных условиях в стакане с применением высокоскоростной мешалки в течение 10 секунд при скорости мешалки 2500–3000 об/мин, в промышленных условиях с помощью машин высокого или низкого давления, время смешивания зависело от конструкции оборудования) в соотношении «А»:«Б» = 1:1,2–1,80. Соотношение компонентов определяется областью применения и рассчитывается исходя из состава гидроксилсодержащих соединений, входящих в состав компонента «А». Полученные композиции заливались в специально сконструированную форму при расчетной плотности не ниже 75 кг/м<sup>3</sup> для ПИ-трубы и фасонного изделия (в лабораторных условиях) и от 70 до 85 кг/м<sup>3</sup> (в промышленных условиях) и не ниже 60 кг/м<sup>3</sup> – для скорлупы (в лабораторных и промышленных условиях). Расчетная плотность зависела от диаметра заливаемых изделий и подбирается экспериментально для каждой системы компонентов, применяемой в производстве.

ППУ после заливки перед началом тестирования выдерживали не менее 24 часов при температуре не ниже 20°C, затем вырезали образцы нужных размеров для каждого вида испытаний, кондиционировали при комнатной температуре в течение часа и определяли плотность образцов (кг/м<sup>3</sup>), водопоглощение при кипячении (%), теплопроводность согласно нормативной документации (Вт/м×К) [5] и коэффициенты открытой и закрытой пористости. Сущность метода определения коэффициента открытой пористости путем насыщения образца жидкостью заключалась в определении объема пустотного пространства образца (по разности масс сухого и насыщенного жидкостью образца), его внешнего объема и вычислении коэффициента пористости [4]. Прочность на сжатие при 10% деформации в радиальном направлении (МПа) для лабораторных образцов определяли на универсальной испытательной машине LLOYD (LR5K) методом одноосного сжатия при постоянной скорости деформирования – 7,5·10<sup>-5</sup> м/сек. Коэффициент теплопроводности лабораторных образцов измеряли с помощью измерителя теплопроводности ИТП-МГ4-250 согласно методике [6].

На втором этапе, после проведения анализа значений физико-механических характеристик лабораторных образцов теплоизоляционных материалов, полученных с применением различных вспенивающих агентов, некоторые из них были применены в базовых рецептурах компонента «А» при промышленных испытаниях. Затем был выбран оптимальный по всем показателям вспениватель, скорректированы базовые рецептуры и произведены промышленные образцы ПИ-труб (Ø 57/125, 60/125 и 108/180 мм). В конструкции «труба в трубе» использовали полиэтиленовую оболочку (ПЭ). Фрагменты полученных промышленных образцов были испытаны согласно ГОСТ 30732-2006 в ООО НПП «Энергосистемы» в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование» (Москва, РФ) и в соответствии с международным стандартом [7] в лаборатории IMA Dresden (Дрезден, Германия).

При заливке опытных партий ПИ-труб температура в цехе составляла (23±2)°C, температура стальной трубы и трубы-оболочки

в трех точках менялась от 24,4 до 26,1°C, что соответствовало условиям технологии заливки изделий [5, 7].

Под покровный слой труб Ø57, 60 и 108 мм были установлены три проводника-индикатора в положениях, соответствующих 3 и 9 ч. Продольный шов стальной трубы располагался в положении на 12 ч. Электрическое сопротивление между стальной трубой и соединенными проводниками-индикаторами составило 100 МОм. Длина испытываемых фрагментов образцов труб после резки составляла от 2,2 до 3 метров.

В ООО НПП «Энергосистемы» в Испытательной лаборатории «Трубопроводы и Энергооборудование» фрагменты труб были подвергнуты следующим испытаниям:

Фрагмент №1.1 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 23°C и выдержан в течение одних суток.

Фрагмент №1.2 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 192°C в течение 936 часов (39 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент № 2 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при 150°C с температурой нагревателей 170°C и выдержан в течение 1450 часов (60 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент №3 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 187°C в течение 1560 часов (65 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

Фрагмент №4 испытан для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателей 184°C в течение 2832 часов (118 суток), а затем выдержан при температуре 150°C в течение одних суток.

ППУ теплоизоляция, вырезанная из промышленных образцов труб, согласно установленным методикам [5], была испытана на показатели плотности (кг/м<sup>3</sup>), прочности на сжатие пенополиуретана при 10% деформации в радиальном направлении (МПа), прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (23±2)°C и (150±2)°C (МПа), водопоглощения при кипячении (%), теплопроводности пенополиуретана при средней температуре образца 50°C; 20°C и 0°C (Вт/м × К), а также испытана термоустойчивость пены при 150°C в течение 330 часов [8].

Испытания фрагментов труб в лаборатории IMA Dresden проводились до и после старения для ППУ теплоизоляции. В лаборатории определялись: размер ячейки (мм), плотность пены (кг/м<sup>3</sup>), водопоглощение (%), прочность при сжатии (МПа), состав газа в ячейках теплоизоляционного материала (%), прочность на сдвиг в осевом направлении (МПа) при (23±2)°C и (140±2)°C, теплопроводность (Вт/м×К) и ударостойкость пены [7].

Для определения размера ячейки в радиальном направлении были взяты образцы пены с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 25 × 20 × 10 мм. Согласно спецификации испытания поверхности образца были загрунтованы, структура ячейки была определена сканирующей электронной микроскопией. Размер ячейки определялся количеством пересечений в диапазоне длины датчика. Для каждого испытываемого образца было проведено три параллельных измерения. Аналогичная процедура была проведена для образцов после старения. Образцы до испытаний выдерживались 150 дней при температуре 90°C.

Для определения прочности пены на сжатие в радиальном направлении и определения плотности пены были взяты образцы пены также с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 30 × 30 × 20 мм. Для каждого испытываемого образца было проведено по три параллельных измерения. Испытание проводилось в соответствии со стандартом ISO 844 и ISO 845 соответственно. Указанные испытания были проведены также для образцов после старения. Образцы до испытаний выдерживались 150 дней при температуре 90°C.

Для определения водопоглощения образцы были взяты с двух концов трубы, распределенные по окружности трубы. Размеры образцов составили 25 × 25 × 25 мм. Испытуемые образцы погружались в кипящую воду на 90 минут и впоследствии – на 60 минут в

воду с температурой  $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ . Далее расчёты проводились согласно методике [7].

Определение состава газа в ППУ теплоизоляции проводилось в компании BASF (Лаборатория BASF, г. Шварцхайде) по согласованию с лабораторией IMA Dresden до старения и после старения. После старения – предварительно выдержав образцы при 150 дней при температуре  $90^\circ\text{C}$ .

Определение прочности на осевой сдвиг проводилось по трём изделиям в каждом испытательном состоянии. Температура  $140^\circ\text{C}$  для испытуемой трубы была отрегулирована электрической системой отопления и поддерживалась в течение 30 минут до испытания на сдвиг. Условия проведения испытаний соответствовали следующим параметрам: условия испытания для  $23^\circ\text{C} - (23 \pm 2)^\circ\text{C}$ , условие испытания для  $140^\circ\text{C} - (140 \pm 2)^\circ\text{C}$ , скорость испытания – 5 мм/мин. Образцы труб были подвергнуты старению – выдержаны при температуре  $170^\circ\text{C}$  в течение 1450 ч. и подвергнуты испытаниям для определения прочности на осевой сдвиг в состаренном состоянии.

Определение теплопроводности на предварительно изолированных трубах  $\varnothing 60/125$  и  $57/125$  мм до и после старения было выполнено в соответствии с EN 253:2015 и ISO 8497. Испытания после старения были проведены после выдержки образцов при  $90^\circ\text{C}$  в течение 150 дней.

Ударопрочность трубы испытывалась на одном образце в соответствии с ISO 3127 в 6 эквидистантных линиях. Масса падающего груза 3,0 кг, диаметр груза – 25 мм, высота падения 2000 мм.

#### Результаты и их обсуждение

При работе с различными вспенивающими агентами при получении лабораторных образцов базовых рецептур было отмечено затруднённое растекание композиции, содержащей Solkane 365/227 по подложке, а также рост композиции в форме при температуре  $20-22^\circ\text{C}$ , что требовало дополнительного подогрева формы и подложки при формировании теплоизоляционного материала. Экспериментально было установлено, что данный факт приводит к дополнительным эксплуатационным затратам при применении Solkane 365/227 в осенне-зимний период при заливке ПИ-труб и фасонных изделий на производственных площадках и особенно при отсутствии требуемого температурного режима производства ППУ теплоизоляции.

Также было установлено, что физико-механические показатели пены, полученной на основе данного вида физического вспенивателя, соответствуют нормативной документации [5], пена имеет мелкоячеистую структуру без раковин и пустот, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет  $0,026 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ .

При использовании диметоксиметана в качестве вспенивающего агента при производстве образцов скорлупной изоляции была установлена его максимальная концентрация в смеси с полиолами, входящими в состав компонента «А», – составила 7 в.ч. При указанной концентрации вспенивателя смесь является негорючей и не представляет опасности для дальнейшей работы в производственных условиях. При применении диметоксиметана отмечено значительное снижение вязкости полиольного компонента, и как следствие – рост текучести, что играет важную роль в производ-

стве скорлуп в процессе полного заполнения формы или же межтрубного пространства при производстве ПИ-труб и фасонных изделий. Пена, полученная на основе диметоксиметана, имеет мелкоячеистую структуру без раковин и пустот, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет  $0,028 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ .

Для увеличения адгезионных свойств пены, полученной на основе химического вспенивателя воды, была подобрана оптимальная концентрация промотора адгезии в количестве 4 в.ч., что позволило значительно повысить показатель адгезии на границе раздела металл/ППУ и ПЭ/ППУ при соблюдении технологии заливки композиции, а именно температуры, соотношения компонентов «А»: «Б», подогрева конструкции «труба в трубе» и времени выдержки под фланцами согласно нормативной документации [5].

Увеличения числа закрытых пор удалось достигнуть с использованием мономерной добавки – глицерина, которая позволила при переходе на воду в качестве вспенивающего агента увеличить этот показатель на 4–5%, что, в свою очередь, приводит к незначительному, но снижению показателя теплопроводности пены при химическом вспенивании. Лабораторные образцы пены, полученные на основе химического вспенивателя, имеют мелкоячеистую структуру, не содержат раковины и пустоты, среднее значение коэффициента теплопроводности составляет  $0,028 \text{ Вт/м}\times\text{К}$  для трубной рецептуры и  $0,029 \text{ Вт/м}\times\text{К}$  для рецептур фитингов.

Применение циклопентана в качестве вспенивающего агента в лабораторных условиях показало наилучшие значения физико-механических показателей пены. Был исследован коэффициент теплопроводности пен при температурах: 10, 25 и  $50^\circ\text{C}$ , который и составил соответственно при средней плотности пены  $62 \text{ кг/м}^3$ : 0,022, 0,023 и  $0,024 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ . В срезе пена имеет мелкоячеистую структуру с небольшим включением более крупных структур без видимых повреждений и пустот.

Физико-механические показатели лабораторных образцов теплоизоляционных материалов, полученных на основе различных вспенивающих агентов, представлены в таблице 1.

Допустимые погрешности определения коэффициента открытой пористости методом жидкостенасыщения составляют:  $5\% < K_0 < 15\%$  – от 2 до 5 %,  $K_0 < 5\%$  – до 10%.

На основании полученных данных физико-химического анализа лабораторных образцов, данных экспериментальных заливок в условиях производства и литературных данных [1, 9–11] были сделаны выводы об использовании того или иного агента в промышленных масштабах с учетом производственных площадок и возможностей производителей ПИ-труб, фасонных изделий и скорлуп.

Заменить фреон R 141b возможно циклопентаном, который имеет незначительный потенциал глобального потепления (ПГП), а ППУ, полученный на его основе, обладает хорошими термоизоляционными и механическими характеристиками. Однако ввиду горючести материала необходима полная реконструкция и переоснащение цехов с установкой нового оборудования, выполненного в пожаробезопасном исполнении, что приведет в итоге к высоким суммарным капитальным затратам, которые невозможны в настоящее время для предприятий малого и среднего бизнеса.

Таблица 1. Физико-механические показатели лабораторных образцов теплоизоляционных материалов.

Область применения ППУ	Вспениватель	Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции				
		Плотность образца, г	Предел прочности, $\sigma_{сж.}$ , МПа	Число закрытых пор, %*	Водопоглощение, $W$ , % по объему.	Теплопроводность, $50^\circ\text{C}$ $\lambda$ , Вт/м $\times$ К
Средние значения физико-механических показателей пенополиуретановой изоляции						
Труба	Циклопентан	67	0,37	92	2,1	0,024
Труба	Solkane 365/227	73	0,36	89	2,9	0,026
Скорлупа	Диметоксиметан	56	0,32	93	2,0	0,028
Труба	Вода	72	0,42	90	3,7	0,028
Фитинги	Вода	71	0,45	89	3,7	0,029

\* Обработку результатов для закрытой пористости проводили следующим образом. Объем открытых пор определяли по объему поглощенной воды по формуле (1):

$$V_0 = (M_2 - M_1) / \rho_{\text{воды}} \quad (1)$$

Объемное содержание открытых пор по формуле (2):

$$K_0 = V_0 / V_1, \text{ где: } V_1 - \text{объем образцов, } M_1 - \text{масса исходного образца, } M_2 - \text{масса насыщенного жидкостью образца в воздухе.} \quad (2)$$

$$\text{Объем закрытых пор определяли по формуле (3):} \quad V_3 = V_1 - V_0 - V_{\text{п}}, \text{ где: } V_{\text{п}} - \text{объем полимера} \quad (3)$$

$$V_{\text{п}} = M_1 / \rho_{\text{п}} \quad (4)$$

$$\text{Объемное содержание закрытых пор рассчитывали по формуле (5):} \quad K_{\text{п}} = V_3 / V_1 \quad (5)$$



Вспенивающий агент на основе ГФУ фреона ГФУ-365 и ГФУ-227 – Solkane 365/227 в соотношении 93:7 является негорючим вспенивателем, ППУ на его основе показывает хорошие теплоизоляционные и механические характеристики, но его применение приводит к увеличению эксплуатационных затрат, агент имеет высокий ППП – 858 – и является следующим претендентом на вывод его из обращения в производстве ППУ для теплоизоляции, согласно подписанной 15 октября 2016 года в Руанде поправки Кигали о контроле парниковых газов. ГФУ, в частности Solkane 365/227, внесен в список поправок к протоколу как мощный парниковый газ.

Применение диметоксиметана в качестве вспенивателя приводит к увеличению текучести композиции за счет снижения вязкости компонента «А», пена имеет значение показателя коэффициента теплопроводности на уровне значений показателей с применением ГФУ, озоноразрушающая способность (ОРС) равна нулю, кроме того, применение диметоксиметана не требует реконструкции заливочного оборудования. Также диметоксиметан (метилал) характеризуется наивысшим, официально установленным в большинстве стран, пределом воздействия на рабочем месте (ч/млн) [12].

Было установлено, что применение воды в качестве химического вспенивателя приводит к увеличению показателя коэффициента теплопроводности (до 0,028 Вт/м×К на рецептурах для производства ПИ-труб и до 0,029–0,030 Вт/м×К на рецептурах для фитингов), но его значение находится в пределах значений, обозначенных нормативной документацией [5, 7]. Вспениватель CO<sub>2</sub> (углекислый газ), образующийся в результате взаимодействия воды и полиизоцианата, имеет низкий ППП (равный единице) и является негорючим. При использовании воды нет высоких эксплуатационных затрат и капитальных вложений. Заливочное оборудование не требует перенастройки, производственный цех – реорганизации. Рецептурное решение использования ряда простых полиэфиров, мономерных и адгезионных добавок при водном вспенивании позволяет также снизить вязкость компонента «А», практически приблизив ее к вязкости компонента «Б», тем самым увеличить текучесть системы и получить равномерное распределение пены по всей длине межтрубного пространства.

Учитывая совокупность всех полученных данных и выводов по применяемым вспенивателям, было принято решение об испытаниях промышленных образцов с использованием воды в качестве химического вспенивателя для ПИ-труб и фасонных изделий и диметоксиметана для получения скорлуп. Данные технологических проб систем компонентов, применяемых для получения ППУ теплоизоляции ПИ-труб, фитингов и скорлуп, представлены в таблице 2.

**Таблица 2. Параметры технологической пробы для получения ППУ теплоизоляции экспериментальных образцов.**

Тип изоляции	Параметры технологической пробы		
	ПИ-труба	фитинги	скорлупа
Тип вспенивателя	вода	вода	диметоксиметан
Температура компонентов, °С	20–25	20–25	22–25
Время старта, с	45–55	25–30	14–17
Время гелеобразования, с	180–190	150–170	55–60
Время подъема пены, с	240–260	190–210	95–100
Плотность свободного вспенивания, кг/м <sup>3</sup>	35–45	45–55	30–40

В результате проведенных испытаний фрагментов экспериментальных труб при различных температурах, полученных с применением химического вспенивателя была рассчитана прочность на сдвиг в тангенциальном направлении ( $\tau_{тан.}$ ) по формуле (6):

$$\tau_{тан.} = \frac{2F_{max}}{\pi d^2 L}, \quad (6)$$

**Таблица 3. Прочность ППУ теплоизоляции на сдвиг в тангенциальном направлении.**

Температура, °С	Прочность на сдвиг в тангенциальном направлении, МПа				
	Фрагмент 1.1	Фрагмент 2	Фрагмент 1.2	Фрагмент 3	Фрагмент 4
	23±2	150±2	192±2	187±2	184±2
Время выдержки изделия при указанных температурах, ч.	24	1450	936	1560	2832
Данные анализа ППУ теплоизоляции	0,437	0,355	0,218	0,254	0,264
Данные по НД ГОСТ 30732-2006	0,2	0,13	0,08	0,08	0,013

где:  $F_{тан.}$  – тангенциальная нагрузка, Н;  $L$  – длина образца, мм;  $d$  – наружный диаметр трубы, мм;  $l$  – длина рычага, мм.

Значения влияния прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в тангенциальном направлении при разных температурах представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы, средняя величина прочности на сдвиг для фрагмента 1.1 при температуре нагревателей 23°С составила 0,437 МПа при норме не менее 0,200 МПа, что соответствует требованиям ГОСТ [5].

Для фрагмента 2, выдержанного при 150°С (с температурой нагревателей 170°С) в течение 1450 часов (60 суток), а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, эта величина составила 0,355 МПа при норме не менее 0,13 МПа, что также соответствует требованиям нормативной документации.

Для фрагмента №1.2, выдержанного в течение 936 часов (39 суток) при температуре нагревателей 192°С, а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, средняя величина прочности составила 0,218 МПа при норме не менее 0,080 МПа.

Результат испытания тепловой ППУ изоляции фрагмента №3, испытанного для определения прочности на сдвиг в тангенциальном направлении при температуре нагревателя 187°С и выдержанного в течение 1560 часов (65 суток), а затем – при температуре 150°С в течение суток, средняя величина прочности составила 0,254 МПа при норме не менее 0,080 МПа.

Средняя величина прочности для фрагмента №4 при температуре нагревателей 184°С, выдержанного в течение 2832 часов (118 суток), а затем выдержанного при температуре 150°С в течение суток, составила 0,264 МПа при норме не менее 0,130 МПа, что также соответствует требованиям ГОСТ [5].

Теплопроводность тепловой изоляции при средней температуре фрагмента 50°С определялась по «методу трубы» и рассчитывалась по формуле (7)

$$\lambda = (Q \cdot D / d) / 2 \cdot \pi \cdot L_p (T_n - T_{п}) \text{ Вт/м} \cdot \text{К}, \quad (7)$$

где:  $D$  – диаметр тепловой изоляции;  $d$  – наружный диаметр металлического фрагмента трубы;  $T_n$  – температура нагревателя;  $T_{п}$  – температура на поверхности изоляции.

Мощность нагревателя составила:

$$W = I \cdot U = 34,365 \text{ Вт}, \quad (8)$$

где:  $I$  – ток нагревателя,  $U$  – напряжение нагревателя.

Плотность теплового потока на участке измерения составила:

$$Q = W / 3 = 11,455 \text{ Вт} \quad (9)$$

Максимальная относительная погрешность в определении коэффициента теплопроводности по методу трубы определялась из уравнения (10):

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta U}{U} + \frac{\Delta l}{L_p} + \frac{2 \Delta t}{T_n - T_n} + \frac{d \cdot \Delta D + D \cdot \Delta d}{d \cdot D \cdot \ln \frac{D}{d}}, \quad (10)$$

где  $\Delta I$ ,  $\Delta U$ ,  $\Delta l$ ,  $\Delta t$ ,  $\Delta D$ ,  $\Delta d$  – абсолютные погрешности измерения отдельных величин, входящих в расчетную формулу.

Абсолютная погрешность прибора определялась по формуле (11):

$$\Delta X = \frac{k \cdot X_{пр} \cdot X / \text{Дел.}}{100}, \quad (11)$$

где:  $k$  – класс прибора;  $X_{пр.}$  – максимальное значение шкалы прибора.

Установлено, что результат испытания тепловой ППУ теплоизоляции на теплопроводность при температуре образца (50±2)°С в среднем составляет 0,028 Вт/м×К при норме 0,033 Вт/м×К, что соответствует требованию ГОСТ [5]. Результат испытания тепловой пенополиуретановой изоляции на теплопроводность при средней температуре образца (20±3)°С составляет в среднем 0,026 Вт/м×К при норме 0,028 Вт/м×К, что также соответствует

нормативной документации [5]. Коэффициент теплопроводности конструкции с учетом рассчитанной максимальной относительной погрешности измерений составил 0,031 Вт/м×К при норме 0,033 Вт/м×К [5].

В таблице 4 представлены физико-механические показатели для экспериментальных ПИ-труб с ППУ теплоизоляцией, полученной на основе химического вспенивателя воды.

Отмечено, что результат испытания прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (23±2)°С составил 0,38 МПа при норме не менее 0,12 МПа. Результат испытания прочности на сдвиг в осевом направлении при температуре (150±2)°С показал, что средняя прочность составила 0,26 МПа при норме 0,08 МПа.

Термостойкость ППУ теплоизоляции на водном вспенивании для экспериментальных фрагментов труб была определена по методике [8]. Установлено, что термостойкость пены составляет 159°С при кратковременном воздействии теплоносителя в пределах графика качественного регулирования отпуска тепла 150°С – 70°С.

Установлена величина средней плотности ППУ теплоизоляции в пределах 70 кг/м<sup>3</sup> при норме не ниже 60 кг/м<sup>3</sup> [5]. Прочность такой пены составляет 0,56 МПа при допустимых значениях не ниже 0,30 МПа [5]. Водопоглощение ППУ соответствует нормативной документации и имеет значения в интервале от 2,6% до 4,0% при норме 10% [5].

Отмечено, что в результате испытаний промышленных образцов скорлупной изоляции с применением диметоксиметана в качестве физического вспенивателя и воды в качестве химического вспенивателя по показателям качества, представленным в таблице 5, диметоксиметан выступает лучшим вспенивателем в скорлупной изоляции, чем вода. Применение метилала приводит к улучшению изоляционных свойств ППУ теплоизоляции благодаря его низкой теплопроводности по сравнению с углекислым газом и к незначительному уменьшению размеров ячеек в пенополиуретане. Композиция обладает хорошей текучестью, обеспечивающей равномерное заполнение формы при наименьших потерях при заливке, обеспечивает производство пены с высокой степенью созревания и удовлетворительными физико-механическими показателями. При

его использовании не проявляется сыпучесть материала после созревания, как это происходит в случае применения воды в качестве вспенивателя.

Таким образом, в результате проведенных испытаний фрагментов экспериментальных труб в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование» было установлено, что пена, полученная на основе компонента «А» с применением водного вспенивателя и компонента «Б» – полиизоцианата импортного производства, имеет жесткую ячеистую структуру, полностью соответствует ГОСТ 30732-2006 [5] по показателям качества и может использоваться в ПИ-трубах для тепловых сетей при кратковременной температуре теплоносителя 159°С в течение 30 лет в пределах графика качественного регулирования отпуска тепла 150°С – 70°С.

В свою очередь, по данным Испытательной лаборатории «Трубопроводы и Энергооборудование» ООО НПП «Энергосистемы» и лаборатории физики полимеров ИНЭОС РАН диметоксиметан выступает лучшим вспенивателем в получении скорлупной изоляции. Пена, полученная на его основе, соответствует показателям нормативной документации производителей данного типа изоляции.

Испытания фрагментов ПИ-труб, полученных на основе систем компонентов с применением воды в качестве вспенивающего агента, были проведены также в лаборатории IMA Dresden (Дрезден, Германия) [13] на соответствие изоляции показателям качества международного стандарта [7].

В таблице 6 представлены физико-механические показатели ППУ теплоизоляционного материала для фрагментов труб различных диаметров до проведения процесса старения и после старения.

Из таблицы видно, что для разных диаметров труб показатели по всем типам испытаний для ППУ изоляции являются близкими по значениям, материал является ударостойким по отношению к приложенной нагрузке, и его показатели соответствуют показателям нормативной документации [7].

Установлено, что после старения плотность и прочность пены незначительно возрастают при использовании воды в качестве химического вспенивателя. Выдерживание фрагментов труб при длительном воздействии высоких температур приводит к нарастанию

Таблица 4. Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции экспериментальных ПИ-труб при водном вспенивании.

Образец	Плотность образца, γ	Предел прочности, σ <sub>сж.</sub> , МПа	Водопоглощение, W, % по объему	Теплопроводность при средней температуре образца, λ, Вт/м×К			Прочность на сдвиг в осевом направлении, МПа	
				50°С	20°С	0°С	При (23±2)°С	При (150±2)°С
1	67,8	0,56	4,0	0,028	0,025	0,024	0,39	0,28
2	68,1	0,50	3,2	0,028	0,025	0,022	0,37	0,27
3	74,4	0,61	2,6	0,029	0,026	0,021	0,40	0,22
Среднее значение	70,1	0,56	3,3	0,028	0,026	0,023	0,38	0,26
Значение по НД	≥ 60	≥ 0,3	≤ 10	≤ 0,033	≤ 0,028	≤ 0,025	≥ 0,12	≥ 0,08

Таблица 5. Физико-механические показатели промышленных образцов скорлупной изоляции при использовании разных вспенивающих агентов.

Область применения ППУ	Вспениватель	Соотношение «А»:«Б»	Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции					Внешний вид
			Плотность образца, g	Предел прочности, σ <sub>сж.</sub> , МПа	Число закрытых пор, %	Водопоглощение, W, % по объему	Теплопроводность, λ, Вт/м×К	
Скорлупа	Вода	1:1,8	60	0,34	89	3,5	0,030	Сыпется
Скорлупа	Вода	1:1,6	55	0,35	90	3,3	0,030	Сыпется
Скорлупа	Метилаль	1:1,5	56	0,32	93	2,0	0,027	Отсутствие сыпучести
Скорлупа	Метилаль	1:1,5	60	0,32	92	2,1	0,028	Отсутствие сыпучести

Таблица 6. Физико-механические показатели ППУ теплоизоляции.

Тип испытания	До старения		После старения		Метод испытания	Значение по НД
	60/125	57/125	60/125	57/125		
Ø трубы	60/125	57/125	60/125	57/125	EN 253	≤ 05
Размер ячейки, мм	0,24	0,22	0,28	0,24	EN 253, ISO 845	≥ 55
Плотность пены, кг/м <sup>3</sup>	80,6	87	86,5	82	EN 253	≤ 10
Водопоглощение, %	3,4	3,3	–	–	EN 253, ISO 844	≥ 0,3
Прочность при сжатии, МПа	0,39	0,39	0,45	0,4	EN 253, ISO 8497	–
Теплопроводность, Вт/м×К	0,028	0,028	0,035	0,034	EN 253, ISO 3127	отсутствие видимых трещин
Ударостойкость пены	не наблюдалось никаких видимых трещин после испытания на удар			–	EN 253, ISO 3127	отсутствие видимых трещин

**Таблица 7. Состав газа в ячейках ППУ теплоизоляции фрагментов тестовых труб до и после процесса старения пены.**

Ø трубы	Состав газа					Методика измерения, протокол №
	<i>до старения</i>					
	Давление	Кислород	Азот	Диоксид углерода	Неизвестный газ	
60/125	104	0,6	1	95,4	3	BASF 905017711603
57/125	129	0,8	1,8	97,4	–	BASF 905015770755
<i>после старения</i>						
60/125	63	20,2	57,7	21,3	0,8	BASF 9905018120937
57/125	74	17,1	72,0	10,9	–	BASF 9050161955417

прочностных характеристик пены. Тот же результат наблюдался и в испытаниях, проведенных в испытательной лаборатории «Трубопроводы и энергооборудование».

Коэффициент теплопроводности соответствует нормативным значениям стандарта до проведения принудительного процесса старения. После процесса старения он увеличивается на 21–25% от исходного значения до процесса старения, составляет 0,034 и 0,035 Вт/м×К соответственно для труб Ø 57/125 и 60/125 и не регламентируется значением стандарта после старения.

Исследование состава газа, находящегося в ячейках пеноматериала, показало практически 100% содержание диоксида углерода до проведения процесса старения пены (Таблица 7).

Наличие газа CO<sub>2</sub> в количестве до 97,5–100% подтверждает взаимодействие воды с полиизоцианатом (компонентом «Б»).

В процессе старения пены наблюдается значительное замещение углекислого газа и наполнение ячеек ППУ кислородом и азотом.

Определение прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в осевом направлении показало, что значения прочности при разных температурах выше как до, так и после процесса старения, по сравнению с нормативными значениями (Таблица 8).

**Таблица 8. Показатели прочности ППУ теплоизоляции на сдвиг в осевом направлении при различных температурах.**

При температуре	Прочность на сдвиг в осевом направлении, МПа		Значения по EN 253
	<i>до старения</i>		
	Ø 60/125	Ø 57/125	
23°C	0,348	0,320	≥ 0,12
140°C	0,160	0,160	≥ 0,08
<i>после старения</i>			
23°C	0,292	0,280	≥ 0,12
140°C	0,241	0,210	≥ 0,08

Отмечено, что анализ данных исследования ППУ теплоизоляции, проведенного в лаборатории IMA Dresden по показателям: размер ячеек ППУ, плотность пены, водопоглощение, прочность, состав газа, ударопрочность и теплопроводность пен для ППИ-труб с применением воды в качестве химического вспенивателя, показал соответствие применяемой изоляции европейскому стандарту EN 253 [7].

Таким образом, исследованы физико-механические свойства ППУ теплоизоляции, полученной на основе различных физических и химических вспенивателей. Изучено влияние вспенивающих агентов на свойства изоляции и технологию производства ППИ-труб, фасонных изделий и скорлуп. Показано, что при применении воды и диметоксиметана, получаемая ППУ теплоизоляция обладает достаточно хорошими физико-механическими свойствами и может использоваться в производстве ППИ-труб, скорлуп и фасонных изделий.

### Литература

1. Монреальский протокол по веществам, разрушающим озоновый слой. Монреаль. Канада. 16 сентября 1987 г. Поправки и корректировки к Монреальскому протоколу. 1989 г., 1990 г., 1992 г., 1997 г., 1999 г., 2016 г.
2. Саундерс Дж., Фриш К.К.. Химия полиуретанов. М.: Химия, 1968. 470 с.

3. Лучкина Л.В., Бештоев Б.З., Беданов А.Ю. Композиции для получения жестких пенополиуретанов теплоизоляционного назначения. Патент РФ 2579576. 26 декабря 2013 г.
4. Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Лучкин Е.В., Лучкина Л.В., Попов В.Г., Рудакова Т.А., Сухов А.В. Новые жесткие вспененные полимерные материалы с пониженной горючестью на основе взаимопроникающих полиуретанизоциануратных сеток // Грант № 10-08-01199-а. 2010 г.
5. ГОСТ 30732-2006. Трубы и фасонные изделия стальные с тепловой изоляцией из пенополиуретана с защитной оболочкой. Технические условия. М.: Стандартинформ. 2007 г. 44 с.
6. Измеритель плотности ИТП-МГ4 «100». Руководство по эксплуатации. Челябинск: Реестр Систем сертификации средств измерений РФ №020080124. 2007. 33 с.
7. EN 253. EUROPEAN STANDARD. District heating pipes – Preinsulated bonded pipe systems for directly buried hot water networks – Pipe assembly of steel service pipe, polyurethane thermal insulation and outer casing of polyethylene.
8. Тутыхин Л.А., Романов С.В., Новиков И.Б., Ольхов А.А. Методика определения температуростойчивости жестких пенополиуретанов. ОАО «Объединение ВНИПИ энергопром». Москва. 2009 г. 6 с.
9. Лучкина Л.В. Особенности использования новых технологий при производстве ПИ-труб с применением озонобезопасных вспенивающих агентов // Материалы 9 Международной конференции «Полиуретаны 2016». Москва. 16 февраля 2016 г.
10. Лучкина Л.В. Особенности использования новых технологий при производстве предизолированных труб с применением циклопентана, метилформиата, гидрофторолефинов, воды, метилала и Solkane 365/227 // Материалы практического семинара «Подготовка технологов для работы на предприятиях по производству предизолированных труб в ППУ-изоляции». Москва. 14–15 марта 2017 г.
11. Целиков В.Н. Законодательство в сфере охраны озонового слоя. Вывод озоноразрушающих веществ // Материалы практического семинара «Подготовка технологов для работы на предприятиях по производству предизолированных труб в ППУ-изоляции». Москва. 14–15 марта 2017 г.
12. Грубиным С.Д., Веацжан М. Метилал экологически рациональный вспенивающий агент для производства пенополиуретанов // Материалы семинара «Озонобезопасные технологии в секторе пенополиуретанов». Москва. 16 сентября 2015 г. 48 с. Lambiotti e&Cie S. A., ООО «Бистерфельд Рус».
13. Laboratory for Pipe System Testing. Dresden. Recognized test laboratory of DVGW, DIN CERTCO and DIBt. Test Report N: 4021134061, 387/14.2, 14.2. № 402307005, 005/17.1, 17.2.