

Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

*Аспирант А.Е. Бурдонов,
Иркутский государственный технический университет*

Аннотация. В данной статье представлено исследование зависимостей влияния наполнителя в виде золы уноса, температуры смеси и других факторов на кинетические характеристики вспенивания композиционных материалов на основе смеси термореактивных полимеров (фенолформальдегидных смол различных марок), золы уноса и специальных модифицирующих добавок.

В статье показаны продолжительность, кратность вспенивания, а также период индукции композиции в зависимости от количества используемого наполнителя и других технологических параметров. Выявлено, что для получения композита однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму ($S = 1 \text{ м}^2$), должна составлять не менее 4 мм. Реакция с золой уноса ТЭЦ-9 (ОАО «Иркутскэнерго», г. Ангарск) начинается на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. На основе полученных данных разработаны математические модели, выражающиеся уравнениями регрессии.

Ключевые слова: теплоизоляция; кинетика вспенивания; зола уноса; смола фенолформальдегидная; наполнитель; композиционные материалы

В настоящее время как в России, так и за рубежом широко распространены наполненные композиционные пеноматериалы [1, 2]. Введение наполнителей обеспечивает снижение расхода дефицитных, дорогостоящих полимеров, способствует повышению прочности и стойкости к воздействию высоких температур и влаги и улучшению других показателей [3–6].

В качестве наполнителей для производства полимерно-минеральных композитов можно использовать практически все известные в природе материалы [7–10]. Существует множество исследований по введению измельченных отходов пенопластов и пластмасс, древесной муки, стружки, крахмала, песка, стекловолокна, различных отходов металлургической и энергетической промышленности в композиционные материалы [11, 12, 13].

Во всех случаях к материалам, используемым для производства композитов, предъявляются специальные требования. Выбор дисперсных наполнителей в первую очередь определяется формой, размерами частиц и их распределением. Достаточно важным параметром с точки зрения эффективности действий дисперсных веществ является их удельная поверхность. Существенное влияние на процесс получения высоконаполненных полимерных композиций оказывает характер упаковки частиц. Для достижения минимального незанятого объема смешивают различные фракции наполнителя. При подборе фракций учитывают тот факт, что упаковка наиболее крупных частиц определяет общий объем системы. Более мелкие частицы занимают пустоты между более крупными, при этом суммарный объем не увеличивается [14].

Применение наполнителей различного происхождения дает возможность с использованием одной и той же полимерной составляющей получить ряд материалов с разными свойствами. Существует большое количество веществ [15], которые не влияют на физико-механические характеристики композита и при этом снижают его стоимость.

Для создания композиционных материалов необходимо определить требования к структуре полимерной смеси и наполнителя, а также выбрать оптимальный для использования в определенных сферах промышленности состав, обеспечивающий требуемые прочностные и эксплуатационные свойства [16, 17, 18].

Многие минеральные отходы по своим техническим свойствам, химическому составу и эксплуатационным характеристикам близки к природному сырью. В некоторых случаях промышленные минеральные отходы имеют ряд преимуществ. Их применение в производстве строительных материалов является одним из основных направлений снижения материалоемкости производства. В то же время снижение объемов разрабатываемого природного сырья и утилизация отходов имеют существенное эколого-экономическое значение [19]. В ряде случаев Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

использование сырья из отвалов промышленных предприятий практически полностью удовлетворяет потребности отрасли в природных ресурсах.

Одним из наиболее крупнотоннажных является отход теплоэнергетического комплекса – зола уноса, представляющая собой тонкодисперсный порошок. Она достаточно широко используется во многих отраслях народного хозяйства [20, 21, 22].

Введение наполнителей в полимерную систему меняет параметры пенообразования смеси. Изучение данных свойств необходимо для правильного построения технологического процесса производства композиционных материалов. В мировой и отечественной литературе нет полных данных для расчета и выявления кинетических зависимостей вспенивания смеси. Необходимо отметить тот факт, что представленный в работе наполнитель до сих пор никогда не использовался при производстве полимерно-минеральных композиций. Учитывая перспективность использования золы уноса при производстве строительных материалов различного назначения, можно утверждать, что изучение кинетических характеристик вспенивания композиционной смеси является необходимым и актуальным.

Целью работы является выявление зависимости кинетических характеристик вспенивания полимерной композиции на основе смеси термореактивных смол от степени наполнения композиции золой уноса, ее начальной температуры и толщины заливаемого слоя композиции. Теплоизоляционные материалы на основе данных композиций разработаны сотрудниками Иркутского государственного технического университета [23].

Экспериментальная часть

В качестве связующей матрицы для композиции использовались фенолформальдегидные смолы различных марок, эмульгатор, катализатор, отвердитель и газообразователь. В качестве наполнителя использовались золы уноса от сжигания углей на Усть-Илимской ТЭЦ и ТЭЦ-9 (филиалы ОАО «Иркутскэнерго», г. Ангарск).

Гранулометрический состав используемых зол представлен в таблицах 1 и 2 [24, 25]. Твердость частиц золы составляет 4–6 по шкале Мооса [26]. Элементный состав и удельная эффективность активности ЕРН используемых зол уноса приведены в работе [27].

Таблица 1. Гранулометрический состав золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (ISO 13320-2009)

Класс крупности, мм	> 0,315	0,25–0,315	0,14–0,25	0,10–0,14	0,08–0,10	0,05–0,08	0,02–0,05	0,01–0,02	< 0,01
Фракция, %	1,5	0	1,48	3,84	3,84	11,92	34,47	23,84	19,11

Зола уноса имеет достаточно широкое распределение частиц по размерам. Преобладают фракции < 80 мкм, из которых около 35% – частицы от 20 до 50 мкм, 19% – менее 10 мкм. Фракции > 80 мкм представлены в незначительном количестве.

Таблица 2. Гранулометрический состав золы уноса ТЭЦ-9 (ISO 13320-2009)

Класс крупности, мм	> 0,315	0,25–0,315	0,14–0,25	0,10–0,14	0,08–0,10	0,05–0,08	0,02–0,05	0,01–0,02	< 0,01
Фракция, %	0,50	0,00	1,49	4,88	5,57	16,82	36,32	17,81	16,61

Гранулометрический состав зол уноса, полученных на ТЭЦ-9 и Усть-Илимской ТЭЦ, отличается незначительно. Эксперимент проводился с использованием указанных наполнителей в объеме 40%. Условия получения: температура – 21 °С, атмосферное давление – 101,4 кПа, относительная влажность – 56%.

При заливке композиции в формы было замечено, что на продолжительность процесса пенообразования влияет толщина заливаемого слоя композиции (рис. 1).

Активность представленных в работе систем характеризуется временными параметрами вспенивания, которые являются прямым следствием скоростей химических реакций реагирующих компонентов, образующих полимерную основу композита. Эти скорости зависят как от катализа, так и от температуры.

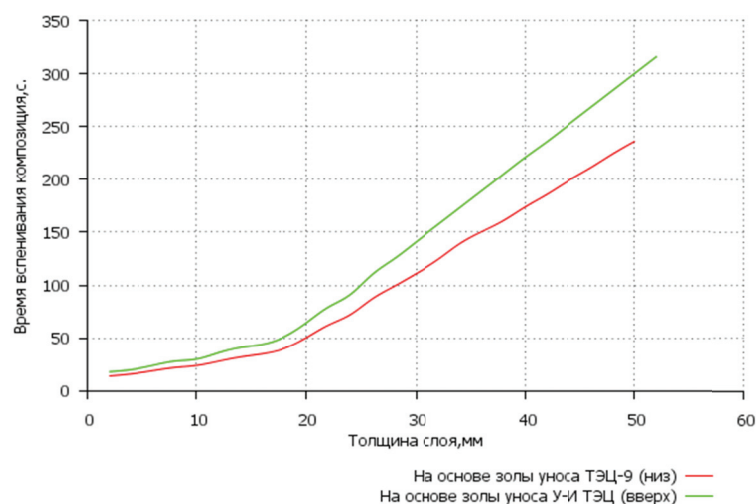


Рисунок 1. Зависимость продолжительности процесса вспенивания от толщины заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции

Во время вспенивания полимерно-минеральной композиции выделяется большое количество тепла. Эффект вспенивания возрастает, если выделившееся тепло не отводится интенсивно стенками формы. В противном случае значительная часть энергии расходуется на ее нагрев.

Вследствие этого композит, получаемый в формах из материала с низкой теплопроводностью, например из дерева, имеет меньшую плотность, чем материалы, получаемые в металлических формах. Для получения материала однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму, должна составлять не менее 4 мм (удельная теплоемкость сосны – 2,72 кДж/(кг*К)).

Повышение толщины заливаемого слоя более 20 мм незначительно меняет процесс получения композиции, если площадь заливаемой поверхности не превышает 1 м². Вспенивание композиции с использованием золы уноса ТЭЦ-9 происходит раньше. При увеличении толщины заливаемого слоя композиции на 1 мм время вспенивания увеличивается на 4,4 секунды, композиции с использованием золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ – на 4,9 секунды.

Математические модели зависимости продолжительности процесса вспенивания от толщины заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции с использованием золы уноса ТЭЦ-9 (1) и золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (2) выражаются уравнениями регрессии:

$$t = -0,002n^3 + 0,2296n^2 - 2,1613n + 21,624 \quad (1)$$

$$t = -0,0026n^3 + 0,2916n^2 - 2,7449n + 27,463 \quad (2)$$

где t – продолжительность процесса вспенивания композиции, сек;
 n – толщина заливаемого слоя полимерно-минеральной композиции, мм.

С уменьшением толщины заливаемого слоя из-за теплоотвода через стенки формы температура в сердцевине смеси уменьшается. При использовании термостатируемых форм в краевой зоне (зоне контакта композиции со стенками) поддерживается температура, близкая к заданной температуре термостатирования. Данный показатель ниже, чем в середине образца.

В связи с этим при получении композиции устанавливается температурный градиент по толщине образца и, как следствие, имеют место разные скорости химического взаимодействия и газообразования. В центральной части заливаемого композита реакции проходят быстрее, чем в краевой зоне. В готовом изделии это выражается образованием поверхностной корки с более высокой плотностью в сравнении с плотностью композита в центральной части образца. Формированию поверхностной корки способствует также давление, развиваемое в форме

вспенивающейся композицией. Данные условия влияют на форму получаемых изделий при свободном вспенивании.

Отсюда можно сделать вывод, что одним из важнейших факторов производства теплоизоляционного материала на основе смеси термореактивных смол, золы уноса и различных аддитивов является температура композиции. На рисунке 2 представлена зависимость влияния температуры композиции на кратность ее вспенивания.

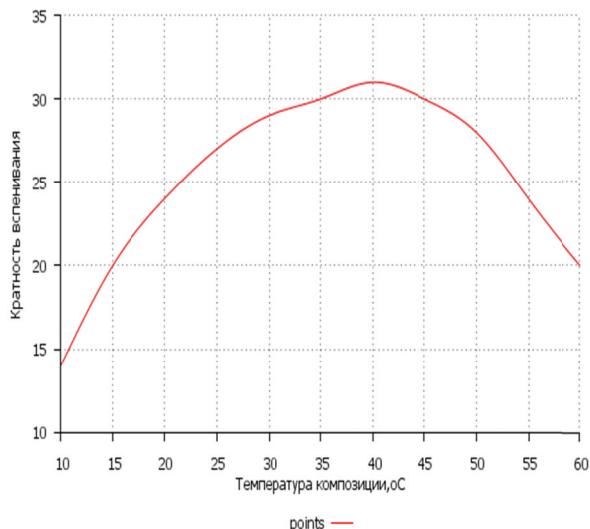


Рисунок 2. Зависимость кратности вспенивания полимерно-минеральной композиции от ее начальной температуры

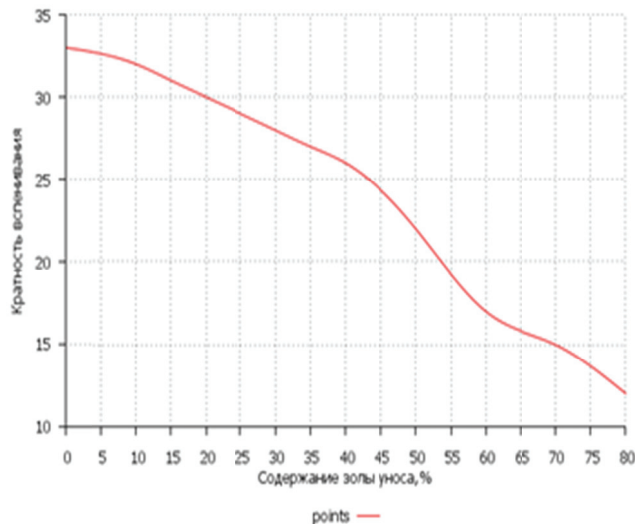


Рисунок 3. Зависимость кратности вспенивания от содержания золы уноса

Полученные данные (рис. 2), несомненно, можно отнести к достоинствам композиции. Изменяя ее температуру, можно регулировать кратность вспенивания материала, тем самым изменять свойства получаемых теплоизоляционных композитов. Анализируя представленный график (рис. 2), можно сказать, что производство изделий на основе данной композиции при температуре ниже 10 °C из-за больших потерь тепла является экономически невыгодным. Кратность вспенивания увеличивается в промежутке от 10 до 30 °C. В данном температурном диапазоне кратность вспенивания возрастает в среднем на 2,7 % при нагревании композиции на 1 °C. При этом кратность вспенивания при температуре от 31 до 40 °C возрастает на 0,7 % на каждый градус нагрева.

Увеличение температуры композиции выше 40 °C уменьшает кратность вспенивания материала за счет увеличения скорости отверждения материала и повышения давления внутри газовых пузырьков. Кратность вспенивания материала снижается в среднем на 1,8 % на каждый градус нагрева смеси.

Математические модели зависимости кратности вспенивания полимерно-минеральной композиции от ее начальной температуры (3) и зависимость кратности вспенивания от содержания золы уноса (4) выражаются уравнениями регрессии:

$$r = 5E - 07T^5 - 9E-05T^4 + 0,0064T^3 - 0,2222T^2 + 4,4285T - 13,636 \quad (3)$$

$$r = -0,0028x^2 - 0,0823x + 33,032 \quad (4)$$

где r – кратность вспенивания композиции;
 T – начальная температура композиции, °C;
 x – содержание золы уноса, %;
 E – 2,718.

Как показала практика, на кратность вспенивания влияет не только температура композиции, но и содержание наполнителя, в нашем случае им является зола уноса ТЭЦ-9 (рис. 3).

Без использования золы композиция имеет кратность вспенивания 32–34. При содержании золы в композиции, равном 60 %, кратность вспенивания снижается в 2 раза и составляет 16–18. При этом композиция получает достаточно высокие физико-механические характеристики (предел прочности при изгибе 0,7 МПа). При увеличении концентрации золы уноса на 1 % кратность вспенивания снижается на 0,3. При введении свыше 69 % золы уноса вспенивание не происходит, а образуется спекшаяся непористая масса с очень высокими физико-механическими характеристиками. Данный факт объясняется тем, что зола уноса пропитывается полимером, и значительная его часть не используется при вспенивании композиции.

Кинетические характеристики пенообразования (индукционный период, время подъема пены и т. д.) газонаполненных композитов являются важнейшими факторами при выборе оптимальных рецептов и в исследовании механизма процесса вспенивания [28].

От правильного выбора компонентов зависит не только нормальное протекание процесса пенообразования, но и структура, а следовательно, и свойства вспененного материала [29]. Для придания композиту пенистой структуры нужно, чтобы во время вспенивания массы стенки ячеек обладали необходимой прочностью и не разрушались под давлением расширяющихся газов, показатель которых имеет прямую зависимость от температуры.

На рисунках 4, 5 представлены зависимости периода индукции от содержания наполнителя в смеси и первоначальной температуры композиции.

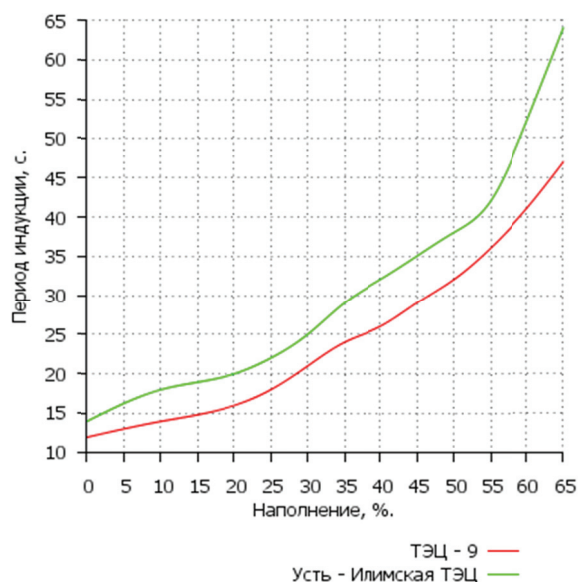


Рисунок 4. Зависимость периода индукции от содержания наполнителя

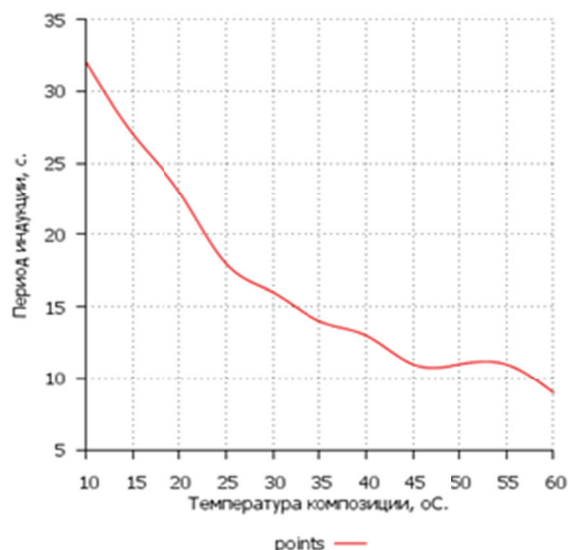


Рисунок 5. Зависимость периода индукции от начальной температуры композиции

Как известно, период индукции указывает на сложный химический или физико-химический характер явления в ходе реакции [30, 31, 32]. При увеличении концентрации золы уноса в композиции изменяется скорость образования конечных продуктов. В нашем случае зола уноса является ингибитором, препятствующим развитию цепной реакции.

Из полученных данных (рис. 4) видно, что зола уноса ТЭЦ-9 заметно менее активная, чем зола Усть-Илимской ТЭЦ. Реакции с ней начинаются на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. Возможно, данный факт обусловлен более высокой сорбционной способностью наполнителя, либо различием в химическом составе золы. Стоит отметить, что при увеличении количества золы уноса по представленным композициям возрастает пластическая вязкость смеси. Однако зависимость в ее изменении при различном наполнении композиции отсутствует, что можно объяснить неоднородностью поверхностной структуры золы уноса и неравномерной пропиткой расплавом полимера.

Период индукции композиции с золой уноса ТЭЦ-9 возрастает на 1 с. при увеличении концентрации наполнителя на 1,56 %. Полученные данные являются важным показателем при выборе наполнителя для промышленного производства изделий, поскольку значительно сокращается время их получения.

Математические модели зависимости периода индукции от содержания золы уноса ТЭЦ-9 (5) и золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ (6) выражаются уравнениями регрессии:

$$P = -2E-06x^4 + 0,0002x^3 - 0,0027x^2 + 0,2019x + 11,953 \quad (5)$$

$$P = 3E - 06x^4 + 0,0003x^3 - 0,0034x^2 + 0,2564x + 15,18 \quad (6)$$

где P – период индукции, сек;
 x – содержание золы уноса, %.

На рисунке 5 представлена зависимость периода индукции от температуры композиции. При увеличении начальной температуры композиции на 1°C период индукции уменьшается на 0,5 с. Согласно полученным результатам, чем ниже начальная температура смеси, тем больше период индукции композита.

Математические модели зависимости периода индукции от начальной температуры композиции (7) выражаются уравнениями регрессии:

$$P = 0,009x^2 - 1,0898x + 41,236 \quad (7)$$

где P – период индукции, сек;
 T – начальная температура композиции, $^\circ\text{C}$.

Оптимальная температура полимерно-минеральной композиции составляет $20\text{--}25^\circ\text{C}$, т. к. в данном температурном диапазоне обеспечивается синхронность процессов вспенивания и отвержения композиции. При увеличении температуры выше 25°C процесс пенообразования протекает очень быстро, что приводит к адиабатическому взрыву с сильным экзотермическим эффектом, с образованием крупноячеистой структуры композита. Уменьшение температуры композиции ниже приведенных параметров также является неэффективным, поскольку значительно увеличивает период индукции смеси. Часть выделяющейся при экзотермической реакции энергии расходуется на нагрев композиции, что в итоге влияет на характеристики конечного продукта.

Выводы

1. В ходе работы выявлены зависимости кинетических характеристик вспенивания полимерной композиции на основе смеси термореактивных смол от степени наполнения композиции золой уноса, ее начальной температуры и толщины заливаемого слоя композиции.

2. Применение золы уноса различных ТЭЦ ОАО «Иркутскэнерго» с размером частиц более 0,315, но не менее 0,01 снижает вспениваемость композиции. При введении свыше 69 % золы уноса вспенивание не происходит, а образуется спекшаяся непористая масса с очень высокими физико-механическими характеристиками. Данный факт объясняется тем, что зола уноса пропитывается полимером, и значительная его часть не используется при вспенивании композиции.

3. Для получения композита однородной равномерной структуры минимальная толщина слоя, заливаемого в деревянную форму площадью 1 м^2 , должна составлять 4 мм.

4. Реакция с золой уноса ТЭЦ-9 начинается на 27 % раньше, чем при использовании золы уноса Усть-Илимской ТЭЦ. Данный факт обусловлен более высокой сорбционной способностью наполнителя, либо различием в химическом составе золы.

5. Выявлены оптимальные температуры смеси ($20\text{--}25^\circ\text{C}$) для достижения максимальной кратности вспенивания. В данном температурном диапазоне обеспечивается синхронность процессов вспенивания и отверждения композиции.

6. Производство изделий на основе представленных в работе композиций при температуре ниже 10°C является экономически невыгодным. Изменяя температуру композиции, можно регулировать кратность вспенивания материала, тем самым изменять свойства получаемых теплоизоляционных материалов.

7. При увеличении количества золы уноса в представленной композиции возрастает пластическая вязкость смеси. Однако зависимость в ее изменении при различном наполнении композиции отсутствует, что можно объяснить неоднородностью поверхностной структуры золы уноса и неравномерной пропиткой расплавом полимера.

Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания термореактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

Литература

1. Веннинг У., Бродски Я. Жесткий полиуретановый или полиизоциануратный пеноматериал и способ его получения: патент 2060260. Рос. Федерация. № 4830353/04; заявл. 27.06.1990; опубл.: 20.05.1996.
2. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Сомова А.Е., Суслова Л.А. Способ получения наполненных пенополиуретанов: патент на изобретение 2355713. Рос. Федерация. № 2008107444/04; заявл. 26.02.2008; опубл. 20.05.2009.
3. Четвериков В.М., Смирнов Д.Д., Абрамешин А.Е., Гузенкова А.С. // Зависимость диэлектрической проницаемости композита от концентрации и способа введения проводящего наполнителя // Качество. Инновации. Образование. 2013. №12(103). С. 63–67.
4. Филатова Т.Н., Гиренко Т.Н. Повышение физико-механических свойств полимерных материалов путем введения нанодисперсных наполнителей // Вопросы радиоэлектроники. 2009. Т. 1. №4. С. 73–78.
5. Зуев В.В., Иванова Ю.Г. Полимерные нанокомпозиты на основе полиамида-6, модифицированного фуллероидными наполнителями // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2011. №17. С. 81–86.
6. Albdiry M.T., Yousif B.F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites // Materials and Design. 2014. Vol. 57. Pp. 279–288.
7. Дьяченко П.Б., Рыбалко В.П., Никитюк А.И., Писаренко Е.И., Киреев В.В. Использование наноразмерных наполнителей трубчатой формы для повышения физико-механических свойств кремнийорганических пенопластов // Успехи в химии и химической технологии. 2012. Т. 26. №3(132). С. 96–99.
8. Жебанов А.В. Взаимодействие теплоизоляционного слоя цистерны с окружающей средой с точки зрения экологической безопасности и с учетом утилизации отходов // Вестник транспорта Поволжья. 2012. №4(34). С. 19–23.
9. Дувакина Н.И., Ткачева Н.И. Выбор наполнителей для придания специальных свойств полимерным материалам // Пластические массы. 1989. №11. С. 46–48.
10. Valášek P., Žarnovský J., Müller, M. Thermoset composite on basis of recycled rubber // Advanced Materials Research. 2013. Vol. 801. Pp. 67–73.
11. Каца Г.С., Микевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. Пер. с англ. М.: Химия, 1981. 736 с.
12. Гуреев С.С., Макеев П.В., Клинков А.С. Получение композиционных полимерных материалов заданного качества // Молодой ученый. 2011. №1. С. 22–24.
13. Волченко Е.Ю. Полимерно-песчаные композиции на основе вторичных полимерных материалов, наполненные инструментальными отходами машиностроения: диссер...к.т.н. Волгоград, 2012. 154 с.
14. Olmos D., Vela R., Alvarez-Junceda A., González-Benito J. Rubber particles from tires out of use as toughness modifiers of epoxy-based thermosets // Journal of Adhesion. 2013. Vol. 89. Issue 9. Pp. 697–713.
15. Shafigullin L.N., Ganiev M.M., Gumerov I.F., Bobrishev, A.A., Galimov, E.R., Galimova, N.J. The influence of mineral fillers on mechanical properties of polyvinyl chloride composites // World Applied Sciences Journal. 2013. Vol. 28. Issue 2. Pp. 172–175.
16. Гардымов Г.П., Мешков Е.В., Пчелинцев А.В., Лашманов Г.П., Афанасьев Ю.А. Композиционные материалы в ракетно-космическом аппаратостроении. СПб.: СпецЛит, 1999. 271 с.
17. Грушин С.С., Гуменюк Н.С. Применение композитных материалов в судостроении // Материалы V Международной студенческой электронной научной конференции «Студенческий научный форум». [Электронный ресурс] URL: <http://www.scienceforum.ru/2013/216/4603> (дата обращения: 06.12.2013).
18. Суханов А.В., Асеев А.В., Сисаури В.И. Современные полимерные композиционные материалы в высокоэффективных конструкциях дорожной инфраструктуры // Материалы научно-технического семинара «Применение акустических экранов при строительстве автомобильных дорог для снижения шума в жилой застройке». Санкт-Петербург, 17–19 декабря 2002. С. 46–48.
19. Väntsi O., Kärki T. Utilization of recycled mineral wool as filler in wood-polypropylene composites // Construction and Building Materials. 2014. Vol. 55. Pp. 220–226.

Бурдонов А.Е. Кинетические особенности вспенивания терморезактивных полимеров при получении теплоизоляционных материалов в присутствии минерального наполнителя

20. Alomayri T., Shaikh F.U., Low I.M. Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites // *Materials and Design*. 2014. Vol. 57. Pp. 360–365.
21. Zhang H.Y., Kodur, V., Qi S.L., Cao, L., Wu B. Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications // *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 55. Pp. 38–45.
22. Ватин Н.И., Петросов Д.В., Калачев А.И., Лахтинен П. Применение зол и золошлаковых отходов в строительстве // *Инженерно-строительный журнал*. 2011. №4(22). С. 16–21.
23. Зелинская Е.В., Толмачева Н.А., Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Самороков В.Э. Композиция для получения теплоизоляционного материала : Ноу-хау от 20.02.2014 г. № 26.3-29.10/КТ (ноу-хау 169).
24. Паспорт на золу уноса ОАО «Иркутскэнерго» // Усть-Илимская ТЭЦ – филиал ОАО «Иркутскэнерго».
25. Паспорт на золу уноса ОАО «Иркутскэнерго» // ТЭЦ-9 участок № 1 – филиал ОАО «Иркутскэнерго».
26. Зырянов В.В., Зырянов Д.В. Зола уноса – техногенное сырье. М.: ООО «ИПЦ «Маска»», 2009. 320 с.
27. Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Сутурина Е.О., Бурдонова А.В., Головнина А.В. Физико-механические характеристики композиционных материалов на основе отходов производства с различными рецептурами // *Инженерно-строительный журнал*. 2012. №9(35). С. 14–22.
28. Гребенева Т.А., Белоконь О.В., Дятлов В.А. Сопряженные процессы имидизации, ангидридации и газообразования при получении газонаполненных алифатических полиакрилимидов // *Успехи в химии и химической технологии*. 2012. Т. 26. №3(132). С. 81–85.
29. Воробьев В.А., Андрианов Р.А. Полимерные теплоизоляционные материалы. М.: Стройиздат, 1972. 320 с.
30. Недорезова П.М., Чапурина А.В., Клямкина А.Н., Аладышев А.М., Попов А.А., Шибряева Л.С., Монахова Т.В., Марголин А.Л. Синтез, свойства, окисление полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. 2011. Т. 53. №8. С. 1444–1452.
31. Micallef A.S., Blinco J.P., George G.A., Reid D.A., Rizzardo E., Thang S.H., Bottle S.E. The application of a novel profluorescent nitroxide to monitor thermo-oxidative degradation of polypropylene // *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 89. No. 3. Pp. 427–435.
32. Shlyapnikov Yu.A., Tyuleneva N.K. Inhibited oxidation of polyethylene: anatomy of induction period // *Polymer Degradation and Stability*. 1997. Vol. 56. No. 3. Pp. 311–315.

Александр Евгеньевич Бурдонов, г. Иркутск, Россия
Тел. моб.: +7(924)7089426; эл. почта: slimbul@rambler.ru

© Бурдонов А.Е., 2014

doi: 10.5862/MCE.47.1

Kinetic features of foaming thermosetting polymers in the preparation of thermal insulation materials in the presence of a mineral filler

A.E. Burdonov*Irkutsk State Technical University, Irkutsk, Russia
+79247089426; e-mail: slimbul@rambler.ru*

Key words

insulation; foaming kinetics; fly ash; phenol formaldehyde resin; filler; composite materials

Abstract

This article presents the research of dependencies with a filler in the form of fly ash, the mixture temperature and other factors influencing the kinetic characteristics of composite foaming based on the mixture of thermosetting resin (phenol-formaldehyde resins of different brands), fly ash and special modifiers.

The article shows the duration and multiplicity of foaming, as well as the induction period of the composition depending on the amount of the filler used and other process parameters. It was found out that to obtain a homogeneous composite, the minimum thickness of the upper layer in the wooden form ($S = 1\text{m}^2$) should be not less than 4 mm. The reaction with fly ash Thermal Power Station-9 (Open joint-stock company "Irkutskenergo", Angarsk) starts by 27% earlier than the use of fly ash in Ust-Ilimsk Hydroelectric Power Station. Using the obtained data, we developed mathematical models, expressed by regression equations.

References

1. Venning U., Brodski Y. *Zhestkiy poliuretanovyy ili poliizotsianuratnyy penomaterial i sposob yego polucheniya* [Rigid polyurethane or polyisocyanurate foam and its production method]. Patent RF №2060260. Patent June 27, 1990; published May 20, 1996. (rus)
2. Gaydadin A.N., Petryuk I.P., Somova A.Ye., Suslova L.A. *Sposob polucheniya napolnennykh penopoliuretanov* [A method for producing polyurethane foams filled]. Patent for invention RF №2355713. Patent February 26, 2008; published May 20, 2009. (rus)
3. Chetverikov V.M., Smirnov D.D., Abrameshin A.Ye., Guzenkova A.S. *Zavisimost dielektricheskoy pronitsayemosti kompozita ot kontsentratsii i sposoba vvedeniya provodyashchego napolnitelya* [The dependence of the permittivity of the composite on the mode of administration and concentration of the conductive filler]. *Kachestvo. Innovatsii. Obrazovaniye*. 2013. No.12(103). Pp. 63–67. (rus)
4. Filatova T.N., Girenko T.N. *Povysheniye fiziko-mekhanicheskikh svoystv polimernykh materialov putem vvedeniya nanodispersnykh napolniteley* [Improving the physical and mechanical properties of polymeric materials by introducing fillers nanodisperse]. *Voprosy radioelektroniki*. 2009. Vol. 1. No.4. Pp. 73–78. (rus)
5. Zuyev V.V., Ivanova Yu.G. *Polimernyye nanokompozity na osnove poliamida-6, modifitsirovannogo fulleroidnymi napolnitelyami* [Polymer nanocomposites based on polyamide-6, modified fillers fulleroid]. *Fiziko-khimiya polimerov: sintez, svoystva i primeneniye*. 2011. No.17. Pp. 81–86. (rus)
6. Albdiry M.T., Yousif B.F. *Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites*. *Materials and Design*. 2014. Vol. 57. Pp. 279–288.
7. Dyachenko P.B., Rybalko V.P., Nikityuk A.I., Pisarenko Ye.I., Kireyev V.V. *Ispolzovaniye nanorazmernykh napolniteley trubchatoy formy dlya povysheniya fiziko-mekhanicheskikh svoystv kremniyorganicheskikh penoplastov* [Using nanoscale fillers tubular shape to improve the physical and mechanical properties of silicone foams]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2012. Vol. 26. No.3(132). Pp. 96–99. (rus)
8. Zhebanov A.V. *Vzaimodeystviye teploizolyatsionnogo sloya tsisterny s okruzhayushchey sredoy s tochki zreniya ekologicheskoy bezopasnosti i s uchetom utilizatsii otkhodov* [Interaction of thermal insulation layer tank with the environment in terms of environmental safety and taking into account waste]. *Vestnik transporta Povolzhya*. 2012. No.4(34). Pp. 19–23. (rus)

9. Duvakina N.I., Tkacheva N.I. Vybor napolniteley dlya pridaniya spetsialnykh svoystv polimernym materialam [Selecting fillers to impart special properties of polymeric materials]. *Plasticheskiye.massy*. 1989. No.11. Pp. 46–48. (rus)
10. Valášek P., Žarnovský J., Müller M. Thermoset composite on basis of recycled rubber. *Advanced Materials Research*. 2013. Vol. 801. Pp. 67–73.
11. Katsa G.S., Mikevski D.V. *Napolniteli dlya polimernykh kompozitsionnykh materialov* [Fillers for polymer composites]. Translated from English. Moscow: Khimiya, 1981. 736 p. (rus)
12. Gureyev S.S., Makeyev P.V., Klinkov A.S. *Polucheniye kompozitsionnykh polimernykh materialov zadannogo kachestva* [Preparation of composite polymer materials specified quality]. *Molodoy uchenyy*. 2011. No.1. Pp. 22–24. (rus)
13. Volchenko Ye.Yu. *Polimerno-peschanyye kompozitsii na osnove vtorichnykh polimernykh materialov, napolnennyye instrumentalnymi otkhodami mashinostroyeniya* [Polymeric compositions based on sand secondary polymeric materials, filled instrumentation engineering waste]. PhD thesis. Volgograd, 2012. 154 p. (rus)
14. Olmos D., Vela R., Alvarez-Junceda A., González-Benito J. Rubber particles from tires out of use as toughness modifiers of epoxy-based thermosets. *Journal of Adhesion*. 2013. Vol. 89. Issue 9. Pp. 697–713.
15. Shafigullin L.N., Ganiev M.M., Gumerov I.F., Bobrishev A.A., Galimov E.R., Galimova N.J. The influence of mineral fillers on mechanical properties of polyvinyl chloride composites. *World Applied Sciences Journal*. 2013. Vol. 28. Issue 2. Pp. 172–175.
16. Gardymov G.P., Meshkov Ye.V., Pchelintsev A.V., Lashmanov G.P., Afanasyev Yu.A. *Kompozitsionnyye materialy v raketno-kosmicheskoy apparatostroyenii* [Composite materials in the aerospace instrument making]. Saint-Petersburg: SpetsLit, 1999. 271 p. (rus)
17. Grushin S.S., Gumenyuk N.S. *Primeneniye kompozitnykh materialov v sudostroyenii* [Application of composite materials in shipbuilding]. *Materialy V Mezhdunarodnoy studencheskoy elektronnoy nauchnoy konferentsii «Studencheskiy nauchnyy forum»* [Proceedings of International Student e-Conference "Student Science Forum"]. [Elektronnyy resurs] URL: =<http://www.scienceforum.ru/2013/216/4603> (accessed: December 6, 2013). (rus)
18. Sukhanov A.V., Aseyev A.V., Sisauri V.I. *Sovremennyye polimernyye kompozitsionnyye materialy v vysokoeffektivnykh konstruktsiyakh dorozhnoy infrastruktury* [Advanced polymer composites in high-performance designs of road infrastructure]. *Materialy nauchno-tekhnicheskogo seminara «Primeneniye akusticheskikh ekranov pri stroitelstve avtomobilnykh dorog dlya snizheniya shuma v zhiloy zastroyke»* [Proceedings of the scientific-technical seminar "Application of acoustic screens in the construction of roads to reduce noise in residential areas"]. Saint-Petersburg, 17–19 december 2002. Pp. 46–48. (rus)
19. Väntsi O., Kärki T. Utilization of recycled mineral wool as filler in wood-polypropylene composites. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 55. Pp. 220–226.
20. Alomayri T., Shaikh, F.U., Low, I.M. Effect of fabric orientation on mechanical properties of cotton fabric reinforced geopolymer composites. *Materials and Design*. 2014. Vol. 57. Pp. 360–365.
21. Zhang H.Y., Kodur V., Qi S.L., Cao L., Wu B. Development of metakaolin-fly ash based geopolymers for fire resistance applications. *Construction and Building Materials*. 2014. Vol. 55. Pp. 38–45.
22. Vatin N.I., Petrosov D.V., Kalachev A.I., Lakhtinen P. *Primeneniye zol i zoloshlakovykh otkhodov v stroitelstve* [Application angry and ash waste in construction]. *Magazine of Civil Engineering*. 2011. No.4. Pp. 16–21. (rus)
23. Zelinskaya Ye.V., Tolmacheva N.A., Burdonov A.Ye., Barakhtenko V.V., Samorokov V.E. *Kompozitsiya dlya polucheniya teploizolyatsionnogo materiala* [A composition for producing a heat-insulating material]. *Nou-khau* of February 20, 2014. № 26.3-29.10/KT (nou-khau 169). (rus)
24. *Pasport na zolu unosa OAO «Irkutskenergo»* [Passport on fly ash of open joint-stock company "Irkutskenergo"]. *Ust-Ilimskaya TETs – filial OAO «Irkutskenergo»* [Ust-Ilimsk Hydroelectric Power Station – branch of open joint-stock company "Irkutskenergo"]. (rus)
25. *Pasport na zolu unosa OAO «Irkutskenergo»* [Passport on fly ash of open joint-stock company "Irkutskenergo"]. *TETs-9 uchastok № 1 – filial OAO «Irkutskenergo»* [Thermal Power Station-9, district 1 – branch of open joint-stock company "Irkutskenergo"]. (rus)
26. Zyryanov V.V., Zyryanov D.V. *Zola unosa – tekhnogennoye syrye* [Fly ash – technogenic raw materials]. Moscow:OOO «IPTs «Maska», 2009. 320 p. (rus)
27. Burdonov A.Ye., Barakhtenko V.V., Zelinskaya Ye.V., Suturina Ye.O., Burdonova A.V., Golovkina A.V. *Fiziko-mekhanicheskiye kharakteristiki kompozitsionnykh materialov na osnove otkhodov proizvodstva s razlichnymi retsepturami* [Physical and mechanical properties of composite materials based on waste products with different formulations]. *Magazine of Civil Engineering*. 2012. No.9(35). Pp. 14–22. (rus)

Burdonov A.E. Kinetic features of foaming thermosetting polymers in the preparation of thermal insulation materials in the presence of a mineral filler

28. Grebeneva T.A., Belokon O.V., Dyatlov V.A. Sopryazhennyye protsessy imidizatsii, anhidridizatsii i gazoobrazovaniya pri poluchenii gazonapolnennykh alifaticheskikh poliakrilimidov [Related processes imidization anhydridization and gassing in obtaining the gas-aliphatic poliakrilimidov]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*. 2012. Vol. 26. No.3(132). Pp. 81–85. (rus)
29. Vorobyev V.A., Andrianov R.A. *Polimernyye teploizolyatsionnyye materialy* [Polymeric insulating materials]. Moscow: Stroyizdat, 1972. 320 p. (rus)
30. Nedorezova P.M., Chapurina A.V., Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Popov A.A., Shibryayeva L.S., Monakhova T.V., Margolin A.L. Sintez, svoystva, okisleniye polimerov [Synthesis, properties and oxidation of polymers]. *Polymer Science*. 2011. Vol. 53. No.8. Pp. 1444–1452. (rus)
31. Micallef A.S., Blinco J.P., George G.A., Reid D.A., Rizzardo E., Thang S.H., Bottle S.E. The application of a novel profluorescent nitroxide to monitor thermo-oxidative degradation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 2005. Vol. 89. No.3. Pp. 427–435.
32. Shlyapnikov Yu.A., Tyuleneva N.K. Inhibited oxidation of polyethylene: anatomy of induction period. *Polymer Degradation and Stability*. 1997. Vol. 56. No.3. Pp. 311–315.

Full text of this article in Russian: pp. 9–16