

УДК 678.652.41.21:62.

**Мубаракшина Л.Ф.** – кандидат технических наук, старший преподаватель

E-mail: [mlfkazan@ Rambler.ru](mailto:mlfkazan@ Rambler.ru)

**Абрахманова Л.А.** – доктор технических наук, профессор

E-mail: [laa@kgasu.ru](mailto:laa@kgasu.ru)

**Кашапов А.В.** – аспирант

**Казанский государственный архитектурно-строительный университет**

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

## Формирование структуры химически наполненного карбамидного пенопласта

### Аннотация

Показана специфика «химического» наполнения, проявляющаяся во влиянии реакции взаимодействия химически активных наполнителей на процесс формирования ячеистой структуры карбамидных пенопластов. Выявленный эффект комплексного модифицирующего действия химически активных наполнителей на карбамидные пенопласты заключается в дополнительной поризации за счет газообразования ( $\text{CO}_2$ ) и в усилении полимерной матрицы. Механизм усиления обусловлен сочетанием «конденсационного» наполнения фосфатами Ca, Mg, Al, образующимися при взаимодействии наполнителей с ортофосфорной кислотой, и химической сшивкой молекул карбаминоформальдегидной смолы гидроксидами кальция (магния).

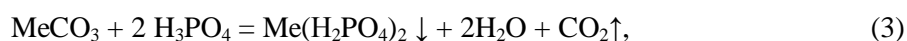
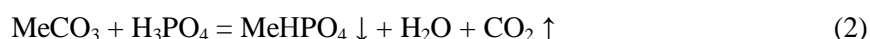
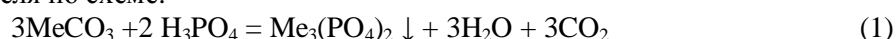
**Ключевые слова:** карбамидный пенопласт, химическое наполнение, ячеистая структура.

Изучение влияния наполнителей на физико-механические характеристики пенопластов и их макроструктуру важно при разработке теплоизоляционных пенопластов с заранее заданными свойствами. Исследование ячеистой структуры наполненных пенопластов дает ключ к пониманию специфики их старения, возможностей регулирования механических свойств, прогнозированию стабильности при эксплуатации и т.д. [1].

Ранее [2] было установлено, что наиболее эффективными химически активными наполнителями карбамидных пенопластов являются доломит и отход водоочистки ТЭЦ (ОВТЭЦ). Усиление карбамидных пенопластов при этом может происходить «конденсационным» способом наполнения – методом *in-situ*, за счет образования наноразмерных нерастворимых солей – фосфатов кальция и магния, в результате химических реакций одновременно с отверждением карбаминоформальдегидной смолы.

Использование карбонатсодержащих наполнителей (доломита и ОВТЭЦ) дает возможность получения карбамидных пенопластов сочетанием воздушно-механического вспенивания пены с химическим газообразованием.

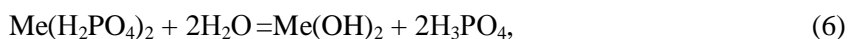
При использовании доломита воздушно-механическое вспенивание пеномассы дополняется газообразованием за счет химического взаимодействия катализатора отверждения карбамидной смолы – ортофосфорной кислоты с карбонатами кальция и магния породообразующими минералами доломита с выделением  $\text{CO}_2$  по реакциям (1-3). При этом присутствие на поверхности частиц доломита молекул воды обуславливает их высокую реакционную способность, поэтому (при малых концентрациях наполнителя) первоначально протекает твердофазная реакция взаимодействия кислоты с поверхностью частиц наполнителя по схеме:



где Me (Ca; Mg).

Образование фосфатов, гидро- и дигидрофосфатов кальция и магния в присутствии воды может сопровождаться образованием слабых оснований  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  и сильной кислоты  $\text{H}_3\text{PO}_4$  по схеме:





где Me (Ca; Mg).

Основываясь на полученных экспериментальных данных, можно предложить следующие стадии формирования структуры карбамидного пенопласта, модифицированного химическим наполнением (рис. 1).

Известно [3], что для наполнения пенокомпозиций на основе низковязких реакционноспособных олигомеров, к каковым относится карбаминоформальдегидная смола, наиболее эффективным способом введения наполнителя в композицию является совмещение наполнителя с олигомером до вспенивания. При этом достигается лучшее смачивание и более равномерное распределение наполнителя во вспенивающейся композиции, что способствует получению более качественной ячеистой структуры.

Поэтому первоначально готовится суспензия частиц доломита в карбаминоформальдегидной смоле, состоящей из ассоциатов молекул смолы, сольватированных молекулами растворителя – воды в результате образования водородных связей молекул растворителя с функциональными группами смолы (рис. 1 а). При этом, стоит отметить, что растворимость смолы в воде, в основном, обусловлена образованием водородных связей между молекулами воды с активным кислородом метилольных групп.

Поверхность частиц доломита характеризуется наличием ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ , поэтому при введении частиц доломита в смолу на их поверхности первоначально образуется адсорбционный слой воды, что подтверждают данные по изучению смачиваемости. Таким образом, взаимодействие поверхности частиц доломита с ассоциатами макромолекул карбаминоформальдегидной смолы происходит через адсорбированные слои воды (рис. 1 а).

Приготовленная суспензия частиц доломита в смоле вводится в «кислую» пену на начальной стадии вспенивания. На межфазном слое поверхности воздушного пузырька в 1-2 %-ном растворе ортофосфорной кислоты, содержащем ПАВ (АБСК), образуется адсорбционный слой, состоящий из молекул АБСК. В процессе адсорбции происходит ориентация молекул АБСК. Полярная часть способна взаимодействовать с молекулами воды и кислоты с образованием водородных связей. Углеводородная часть молекул ПАВ выталкивается из воды (рис. 1 б).

Геометрическая форма пузырьков в пене зависит от соотношения объемов газа и жидкости в ней [4]. С увеличением объема газа в пене происходит деформация сферических пузырьков пены в полиэдрическую форму (рис. 1 в) с возникновением в зоне соприкосновения трех пузырьков каналов Плато-Гиббса треугольного сечения. Жидкая фаза в пеносистеме находится в пленках, каналах Плато-Гиббса и узлах, образующихся на стыке четырех каналов. Перетекание жидкости из пленок в каналы начинается сразу же после образования пены. Жидкость под действием силы тяжести и капиллярных сил всасывается в сторону более толстых участков пленки. Скорость дренажа жидкости из полиэдрических пен определяется преимущественно скоростью ее прохождения по каналам Плато-Гиббса.

При введении в «кислую» пену суспензии наполнителя в карбаминоформальдегидной смоле каналы Плато-Гиббса становятся более крупными в поперечном сечении (рис. 1 г). Данный эффект связан, в первую очередь, с меньшей скоростью истечения вязкой наполненной смолы, а, во-вторых, с тем, что в присутствии наполнителя (по мере увеличения кратности вспенивания) размеры каналов Плато-Гиббса становятся сравнимы с частицами доломита. Крупные частицы доломита в силу стерических затруднений накапливаются в местах пересечения каналов Плато-Гиббса, т.е. в узлах образующейся ячеистой структуры, что препятствует истечению жидкости под действием силы тяжести.

Адсорбированная на поверхности доломита вода благоприятствует первостепенному протеканию твердофазной реакции взаимодействия карбонатов кальция и магния с ортофосфорной кислотой. Выделяющийся при этом углекислый газ формирует пузырек, а образующиеся фосфаты кальция и магния, ввиду наличия на поверхности наполнителя воды, могут частично гидратировать с образованием гидроксидов кальция и магния (рис. 1 д).

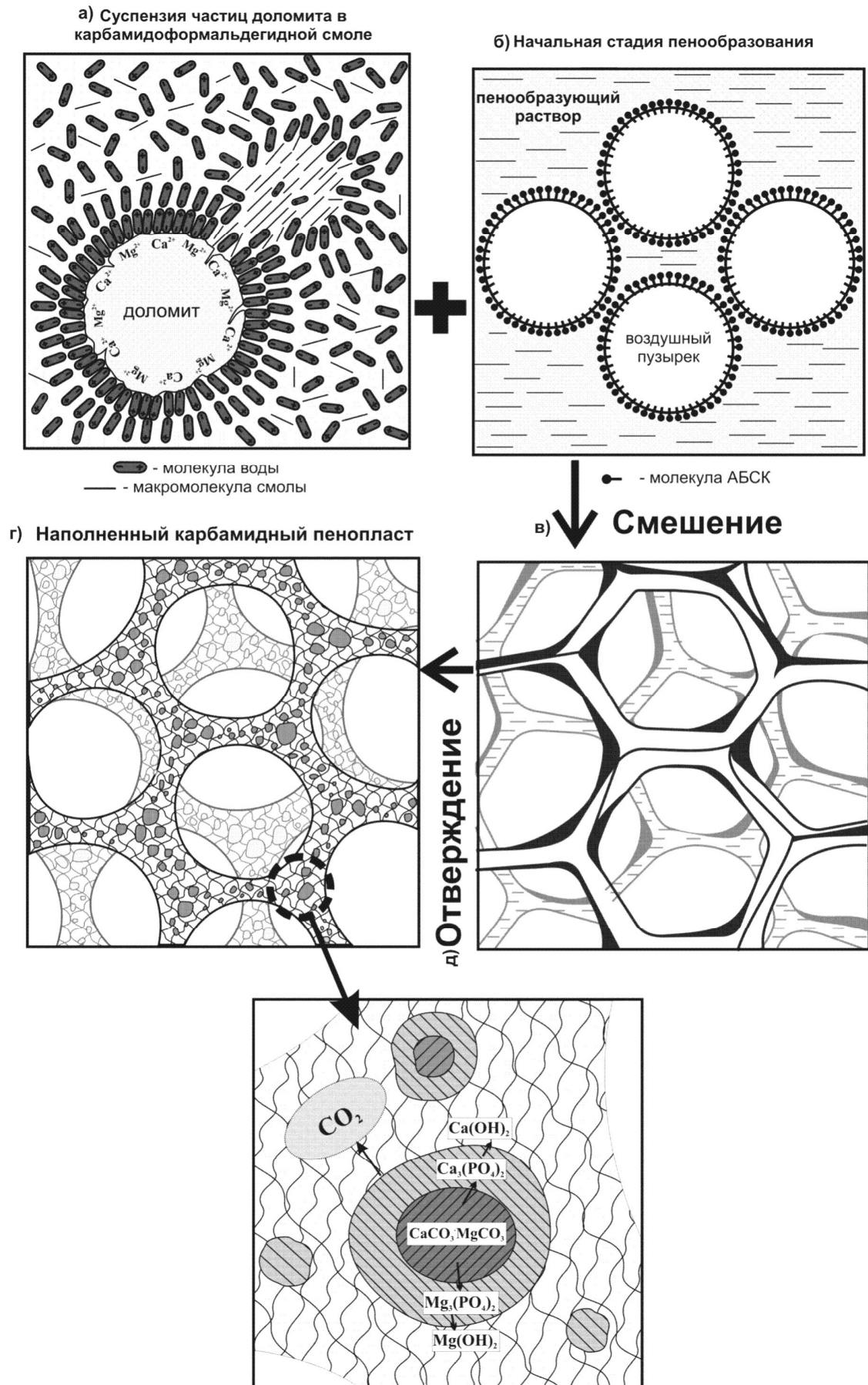


Рис. 1. Схема образования структуры карбамидного пенопласта, наполненного доломитом

Первоочередная адсорбция воды на поверхности наполнителя, что подтверждено данными по смачиванию, благоприятствует протеканию твердофазной реакции взаимодействия карбонатов кальция и магния с ортофосфорной кислотой. Выделяющийся при этом углекислый газ беспрепятственно образует пузырек, т.к. процесс сшивки полимера происходит медленнее, чем газовыделение. Образующиеся фосфаты кальция и магния (особенно на поверхности частиц) могут частично гидратироваться с образованием гидроксидов кальция и магния по реакциям 4-6.

Параллельно с процессом отверждения смолы образующиеся гидроксиды кальция и магния могут взаимодействовать с макромолекулами смолы, образуя дополнительную химическую сшивку по схеме, представленной на рис. 2.

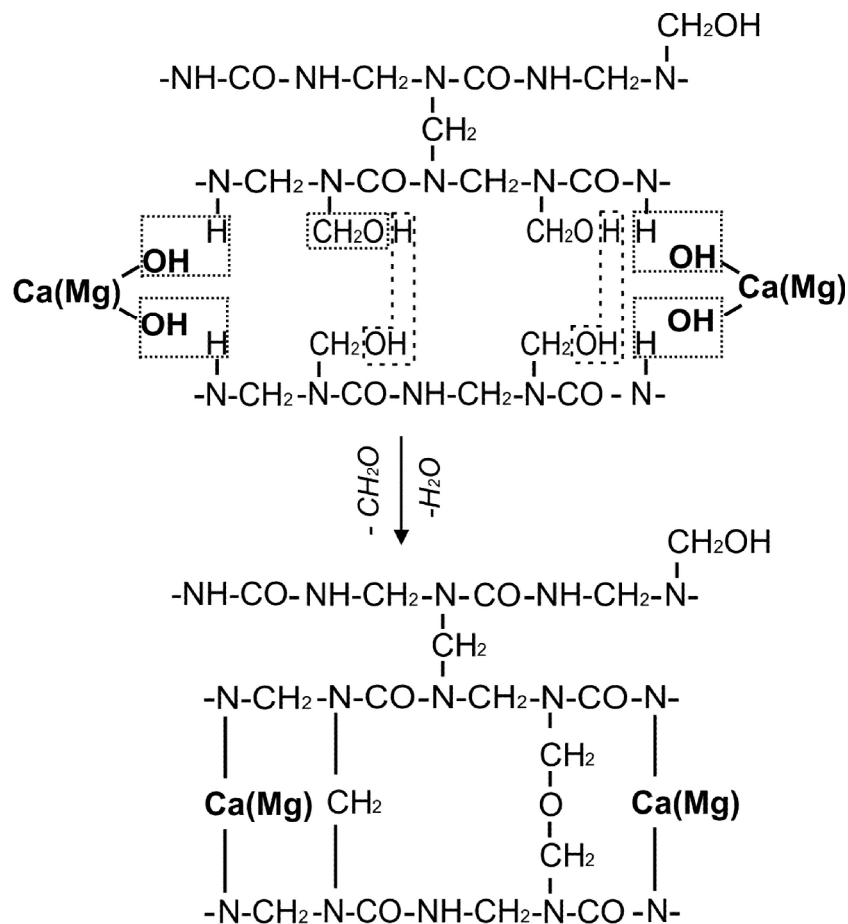


Рис. 2. Схема химической сшивки карбаминоформальдегидного полимера молекулами  $\text{Ca(OH)}_2$  и  $\text{Mg(OH)}_2$

Предлагаемый механизм подтверждается следующими фактами. При анализе кривых ДСК и ДТА выявлены экзотермические эффекты при 110-130 °С (рис. 3), свойственные только пенопластам, содержащим наполнители на основе карбонатов кальция и магния. Этот эффект может быть связан с дегидратацией при данной температуре гидро- и дигидрофосфатов кальция и магния. Однако, потери массы пенопластов, независимо от вида наполнителя (или без наполнителя), в указанном температурном интервале одинаковы и составляют около 5 %.

Очевидно, при химической сшивке происходит блокирование амидных и аминогрупп, поэтому метилольные группы при температуре 120-135 °С могут взаимодействовать только между собой с образованием метиленовых и метиленэфирных связей, что и сопровождается экзоэффектами на кривых ДСК. Возможность образования связей  $=\text{N-Ca-N}=\text{}$  подтверждена данными ИК-спектроскопии карбаминоформальдегидной смолы в присутствии раствора гидроксида кальция  $\text{Ca(OH)}_2$ .

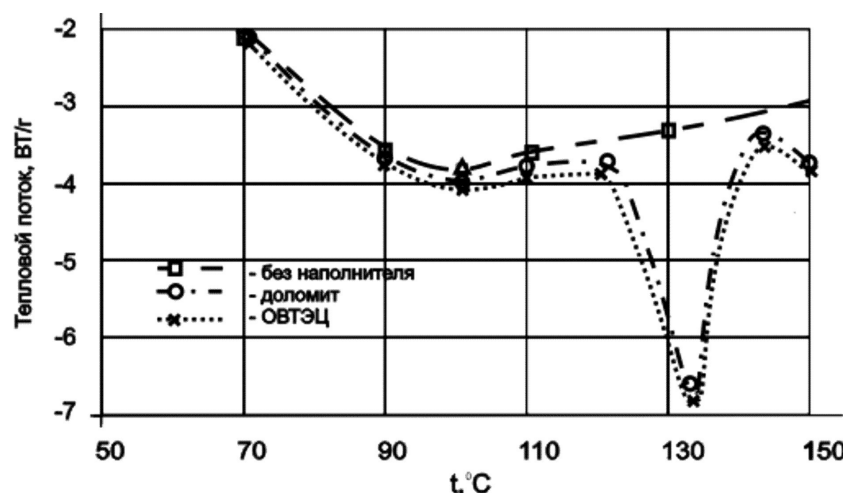


Рис. 3. Кривые ДСК карбамидных пенопластов

Изучение ячеистой структуры карбамидных пенопластов позволило установить, что в присутствии наполнителя формируется мелкоячеистая структура с более крупными тяжами и узлами ячеистой структуры, что положительно отражается на физико-механических свойствах карбамидных пенопластов.

Энергодисперсионный анализ макроструктуры пенопласта позволил подтвердить образование солей – фосфатов кальция, магния и алюминия, встраивающихся и равномерно распределенных в полимерной матрице ячеистой структуры пенопласта, являющихся ввиду этого усиливающими наполнителями, армирующими тяжи, ребра и узлы ячеистой структуры.

Установлено, что химическое наполнение приводит к повышению прочности на сжатие на 88-90 %. При этом наблюдается снижение сорбционного увлажнения и линейной усадки соответственно на 50 % и 91 % (при наполнении доломитом), 60 % и 93 % (ОВТЭЦ), при сохранении высоких теплозащитных свойств (табл.). Низкие значения коэффициента теплопроводности карбамидного пенопласта, модифицированного ОВТЭЦ и доломитом (0,035 и 0,036 Вт/м·К соответственно), обусловлены низкой плотностью пенопласта, образующегося путем сочетания газообразования и воздушно-механического вспенивания.

Эффект усиления связан как с образованием привитых металлополимеров в результате химической сшивки гидроксидами кальция и магния молекул карбаминоформальдегидной смолы, протекающей параллельно с поликонденсационным отверждением, так и с образованием в полимерной матрице тонкодисперсных (в том числе наноразмерных) частиц фосфатов кальция, магния и алюминия, «армирующих» межпоровые перегородки карбамидного пенопласта.

Таблица

Свойства карбамидных пенопластов, усиленных химическим наполнением

Показатель	Наполнитель		
	Без наполнителя	ОВТЭЦ (5 масс. %)	Доломит (7 масс. %)
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	20	28	30
Пористость, %	98,3	98	98,1
Прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации, МПа	0,007	0,065	0,062
Модуль упругости, МПа	0,07	1,5	1,2
Сорбционное увлажнение за 24 часа, масс. %	20	8	10
Коэффициент теплопроводности, Вт/м · К	0,034	0,035	0,036
Усадка линейная, %	10	0,7	0,9

### Список литературы

1. Дементьев А.Г. Структура и свойства пенопластов. – М.: Химия, 1983. – 176 с.
2. Абдрахманова Л.А., Мубаракшина Л.Ф., Хозин В.Г. «Химическое наполнение карбамидных пенопластов». – Казань: Издательство КГАСУ, 2009. – 96 с.
3. Тараканов О.Г., Шамов И.В., Альперн В.Д. Наполненные пенопласты. – М.: Химия, 1988. – 216 с.
4. Берлин А.А., Шутов Ф.А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. – М.: Наука, 1980. – 503 с.

**Mubarakshina L.F.** – candidate of technical sciences, assistant

E-mail: [mlfkazan@rambler.ru](mailto:mlfkazan@rambler.ru)

**Abdrahmanova L.A.** – doctor of technical sciences, professor

E-mail: [laa@kgasu.ru](mailto:laa@kgasu.ru)

**Kashapov A.V.** – post-graduate student

**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

### Formation of the structure of chemically filled Urea-formaldehyde foam

#### Resume

Urea-formaldehyde foam is a cheap analog of extensively used polystyrene foam. Main competitive advantages of urea-formaldehyde foam are low cost, high fire safety, the best heat endurance, biological and chemical resistance to majority of solvents, good heat insulating and sound-proofing features, high manufacturability and simplicity of manufacture. Compactness of unit allows to use equipment both in stationary manufacture for plates production and directly on building sites for filling of urea-formaldehyde foams in hollow carcasses of different configurations.

However, low mechanical strength and considerable shrinking deformations limit wide use of urea-formaldehyde foams in construction.

As research results the new foam plastic was created, which is high-technology, firesafe, cheap and competitive, composite heat insulation on basis of urea-formaldehyde resin, modified by chemical fillers. Advantages of chemically filled UF foam are:

- increase of physico-mathematical features (increase of compressive resistance on 60-70 % and reduction of linear shrinkage on 80-90 %),
- improvement of operational characteristics (reduction of sorptive humidification on 50-60 %, increase of application temperature to 130 °C);
- improvement of environmental conditions of manufacture (reduction of free formaldehyde extraction on 65-75 % and use of production wastes).
- reduction in price of product (three times cheaper than polystyrene foam) at the expense of production wastes use.

Investigated the structure formation of chemically filled UF foam.

The increase strength of chemically filled UF foam. Associated with the ordering and greater homogeneity of its structure, as confirmed by electron micrographs. Elemental analysis showed that the structure of chemically filled UF foam has different from non-modified elemental composition. At the point of reading in the energy-spectrum detected signals of Ca and Mg.

**Keywords:** urea-formaldehyde foam, chemical content, structure.

### References

1. Dementiev A.G. Structure and properties of foams. – Moscow: Chemistry, 1983. – 176 p.
2. Abdrakhmanova L.A., Mubarakshin L.F., Khozin V.G. «Chemical content of urea-formaldehyde foam». – Kazan: Publisher KGASU, 2009. – 96 p.
3. Tarakanov O.G., Shamov I.V., Alpern V.D. Filled foams. – Moscow: Chemistry, 1988. – 216 p.
4. Berlin A.A., Shutov F.A. Chemistry and technology of gas-filled high polymers. – Moscow: Nauka, 1980. – 503 p.