

УДК 665.662.2

С. И. Васильев* В. М. Мелкозеров

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК КАРБАМИДНОГО ПОРОПЛАСТА КАК УТЕПЛИТЕЛЯ ГРУНТОВ ДЛЯ ПРЕДОХРАНЕНИЯ ОТ СЕЗОННОГО ПРОМЕРЗАНИЯ

Приведены результаты исследования высокоэффективных нефтепоглощающих полимерных модифицированных карбамидных поропластов.

Ключевые слова: поропласты, пеносорбент, механическая прочность, экстракт, кратность вспенивания, гелеобразование, сорбционная способность, поликонденсация, нефтеемкость, свободный формальдегид, зола-унос, таниды, полифенолы.

Важной составляющей частью практически всех национальных программ перспективного экономического и социального развития в условиях энергетического и экологического кризиса во всем мире и в России являются экономия и рациональное использование топливно-энергетических, материальных ресурсов и экологическая безопасность.

С точки зрения решения проблемы внедрения ресурсо- и энергосберегающих и природоохранных технологий предохранения грунтов от сезонного промерзания наиболее перспективными теплоизоляционными, сорбционными материалами являются карбамидные поропласты. Существенным моментом, повышающим конкурентоспособность карбамидных поропластов с другими видами поропластов и полимерных сорбентов, является сравнительно низкий показатель их энергетического эквивалента, который был предложен для сравнения энергоемкости производства отдельных поропластов и сорбентов на базе суммарной оценки затрат энергии на изготовление исходных материалов и полупродуктов, входящих в состав композиций конечного продукта.

Показатель конечного эквивалента для карбамидного поропласта равняется 480 МДж/кг против 2950 МДж/кг для пенополиуретана и 1360 МДж/кг для пенополистирола [1].

Современные карбамидные поропласты на рынке России представлены под торговыми марками Униполимер-Т, Пеноизол, Униполимер-М и т. д. К их достоинствам можно отнести хорошие теплоизоляционные и сорбционные свойства, низкую стоимость и высокую технологичность. Отсутствие способности к развитию стабильного процесса горения и образованию расплава свидетельствует о пониженной пожарной опасности Униполимера-Т по сравнению с распространенными пенополиуретанами и пенополистиролами.

Однако такие утеплители, как Карбонен, Униполимер-Т, Пеноизол, ПКЗ-30 и т. д., как и все карбамидные поропласты, не находят широкого применения в технологиях утепления грунта из-за низкой механической прочности и значительной усадки, которые обуславливаются особенностью воздушно-механического способа изготовления с применением силь-

* - автор, с которым следует вести переписку.

норазбавленных карбамидных смол. Удаление в процессе сушки воды, содержащейся в карбамидной смоле, а также выделяющейся в результате реакции поликонденсации, приводит к развитию внутренних напряжений и усадочных деформаций [2].

Возможные способы улучшения прочностных характеристик карбамидных порошков согласно разработанным ТУ 2254 – 001 – 02067876 – 2009 представлены на рис. 1

Одним из способов улучшения карбамидных порошков является подбор оптимального режима сушки. Недостаток данного способа заключается в выборе длительных режимов сушки, так как процесс испарения влаги идет весьма интенсивно из-за открытопористой структуры, характерной для карбамидных порошков.

Уменьшение усадочной деформации путем увеличения объемной доли полимерной основы за счет снижения пористости карбамидного порошка, т. е. увеличение плотности, приводит к повышению полимеремкости, что отрицательно сказывается на теплозащитных характеристиках карбамидного порошка и не всегда экономически целесообразно. Другой способ улучшения прочностных свойств карбамидных порошков – химическая модификация карбамидных смол на стадии синтеза с целью увеличения прочности отвержденной смолы. Однако применение известных, специально синтезированных для производства Униполимера-Т карбамидных смол приводит к незначительному увеличению его прочности (0,03 МПа).

На наш взгляд, наиболее рациональным путем улучшения механических

свойств карбамидных порошков является применение принципов физической модификации полимерной основы, в частности, за счет введения наполнителя [3].

В данной работе рассмотрена возможность применения промышленных отходов в качестве наполнителей карбамидных порошков с целью улучшения их физико-механических свойств.

Были использованы как классический способ наполнения (введение химически инертного наполнителя), так и метод «самонаполнения», когда наполнитель создается в ходе образования самого порошка.

В качестве химически инертных наполнителей использованы легкие высокопористые и тонкодисперсные наполнители с размерами, близкими к наночастицам.

Легкие наполнители низкой плотности целесообразны для применения, учитывая сложности, возникающие при наполнении карбамидных порошков, в виде резкого снижения кратности вспенивания и стабильности пены. В качестве легкого наполнителя низкой плотности был выбран вспученный перлитовый песок (насыпная плотность 38 кг/м^3), или вермикулит. Вспученный перлитовый песок состоит в основном из пористого бесцветного прозрачного алюмосиликатного стекла и характеризуется открытопористой структурой. Было исследовано влияние гранулометрического состава вспученного перлитового песка на свойства карбамидного порошка и установлены оптимальные фракции – от 250 до 63 мкм.

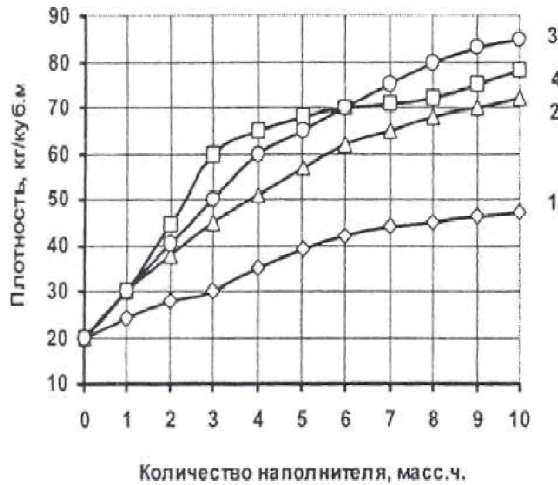


Рис. 1. Зависимость плотности карбамидного поропласта от содержания наполнителя.

Из анализа представленных на рис. 3 и 4 изменений плотности и прочности поропласта следует, что введение наполнителя закономерно увеличивает плотность, а наибольшая упрочняющая способность характерна для наполнителя на основе алюмонатриевого отхода. Вспученный перлитовый песок, являясь объемным наполнителем, в силу своего размера является межструктурным, что объясняет незначительное увеличение прочности карбамидного поропласта. Однако наполнение карбамидного поропласта вспученным перлитовым песком позволяет снизить линейную усадку на 70-80 %.

На основе водорастворимой смолы, ПАВ, КО и дубильных растительных экстрактов по заданной рецептуре получены образцы поропластов, исследовано влияние модифицированных агентов на механические характеристики и сорбционные свойства поропластов.

Быстрому росту производства и применению поропластов во всем мире способствуют высокие эксплуатационные показатели, многообразие способов получения и переработки, обеспечение высокого экономического эффекта от применения, но перспективы использования карбамидных поропластов сдерживаются, прежде всего, низкой механической прочностью и токсичностью, связанной с выделением формальдегида, за счет гидролитиче-

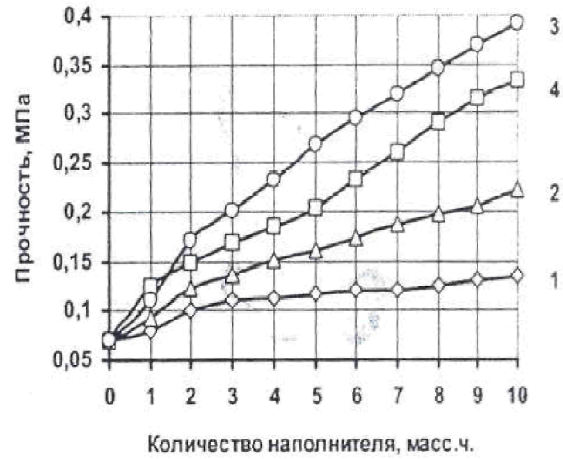


Рис. 2. Зависимость прочности карбамидного поропласта от содержания наполнителя.

ской, или термодеструкции, химической структуры материала по концевым группам и эфирным связям. В связи с повышением требований к экологичности используемых материалов в строительстве основные усилия разработчиков направлены на разработку новых технологий получения пеноматериалов с целью расширения области их эффективного применения.

Институтом СибНИИпроектцемент [5, 6] были найдены оптимальные условия получения карбамидоформальдегидного поропласта, композиция которого имеет следующий состав: 40 мас. ч. – карбамидоформальдегидной смолы, 5 мас. ч. – пенообразователя, 7 мас. ч. – 13 % соляной кислоты [4]. В качестве отвердителя можно использовать и ортофосфорную кислоту. Однако соляная кислота оказалась более эффективной, экономически выгодной и более доступной по сравнению с ортофосфорной. Поропласты, полученные в данных условиях, обладают невысокими сорбционными свойствами (нефтеемкость составила 10 г/г) и токсичностью (содержание свободного формальдегида – 0,35 %). Предварительные исследования показали возможность устранения данных недостатков путем введения в смоляную композицию в качестве модифицирующих агентов растительных дубильных экстрактов коры лиственницы сибирской: спирто-

щелочного, спирто-щелочного сульфитированного и щелочного.

Основными компонентами дубильных экстрактов коры лиственницы сибирской являются таниды, молекулы которых имеют фенольные остатки, содержащие несколько гидроксильных групп. Таким образом, все таниды являются производными многоатомных фенолов, то есть полифенолами. Находящиеся в реакционных положениях атомы водорода способны участвовать в реакциях присоединения и конденсации. В результате присоединения формальдегида в орто- и параположениях к фенольной гидроксильной группе количество свободного формальдегида в смоляной композиции снижается [3].

Проведено исследование влияния модифицирующих агентов на качество пеноматериалов. Концентрация сухих веществ в экстрактах составляла 36 г/л, доброкачественность спирто-щелочного экстракта – 55,7 %, спирто-щелочного сульфитированного – 61,0 %, щелочного – 41,1 %.

Косвенной характеристикой реакционной способности дубильного экстракта могут служить функциональные группы или реакционные центры. А именно – наличие бромлируемых веществ характеризует возможность фенольных веществ экстракта вступать в реакции конденсации. С использованием бромид-броматного метода было установлено, что содержание бромлируемых веществ в спирто-щелочном экстракте составляет 14,2 %, в спирто-щелочном сульфитированном – 15,4 %, в щелочном – 15,1 %, что говорит о достаточно высокой реакционной способности данных экстрактов. В композицию модифицирующие агенты вводились в количестве 10-50 % от массы воды в составе композиции [10].

На свойства пеносорбента большое влияние оказывает технология внесения карбамидоформальдегидной смолы в композицию. На основании имеющихся результатов [7, 8] и проведенных предварительных исследований были выбраны

следующие варианты внесения компонентов в композицию:

- кислота, экстракт, вода, пенообразователь, смола (вариант I);
- смола, экстракт, вода, пенообразователь, кислота (вариант II).

Установлено, что внесение компонентов по варианту II позволяет получить пеносорбент с более высокой кратностью вспенивания равной 4,4, и меньшей усадкой (13 %), чем по варианту I (соответственно, 2,7 и 15,3 %). Поэтому в дальнейших исследованиях внесение компонентов в полимерную композицию осуществлялось по варианту II. Кратность вспенивания у поропласта, полученного без модификатора, равна 4,4. При введении спирто-щелочного экстракта в количестве 10-50 % кратность вспенивания уменьшается и составляет 3,7. Спирто-щелочной сульфитированный и щелочной экстракты ведут себя аналогично, кратность вспенивания соответственно составила 3,5 и 3,1. На основании вышеизложенного делаем вывод о том, что введение растительных экстрактов в смоляную композицию приводит к уменьшению кратности вспенивания, с одной стороны, а с другой – к уменьшению хрупкости и, как правило, к увеличению прочности пеносорбента, что связано с изменением его пространственной структуры [11]. При введении спирто-щелочного, спирто-щелочного сульфитированного и щелочного экстрактов в качестве 10-25 % усадка уменьшается и составляет 9,9 %. При дальнейшем увеличении доли вводимого модифицирующего агента до 50 % усадка начинает возрастать, соответственно, до 11,2 %, 10,7 %, 10,9 %, тогда как усадка не модифицированного пеносорбента – 13 %, что связано с усилением конденсационных процессов, которые приводят к структурным изменениям и, как следствие, к повышению усадки.

Установлено [3, 6], что при введении в смоляную композицию растительных дубильных экстрактов реализуются сразу две модели взаимодействия между полимером и фенольными веществами экс-

тракта: физико-химическое сцепление, соединяющее специфические полярные группы, т. е. водородная связь; химические реакции, приводящие к образованию ковалентной связи, которая необратимо связывает первоначальные компоненты. Благодаря этим взаимодействиям значительно снижаются хрупкость и усадка, улучшается структурообразование, что и подтверждают полученные нами результаты.

Таким образом, оптимальным количеством экстракта из коры лиственницы сибирской для улучшения прочностных характеристик пеносорбента, производимого как стационарными установками, так и мобильными, включая переносные ранцевые, является 10-20 %

В процессе сушки поропласта вода и формальдегид удаляются из материала одновременно. При этом общее количество выделенной воды изменяется незначительно, а количество выделяемого формальдегида существенно возрастает. Поэтому, помимо улучшения физико-механических свойств полимерных материалов, перед нами стояла задача снижения их токсичности, что является очень важным с экологической точки зрения.

Учитывая, что снижение содержания формальдегида в исходной карбамидо-формальдегидной смоле, на базе которой получают поропласт, имеет свои пределы, нами был предложен и исследован способ химического связывания свободного формальдегида при отверждении поропласта путем введения в пенообразующий состав перед его изготовлением растительных экстрактов коры лиственницы сибирской.

Влияние вида и количества вводимого модифицирующего агента на содержание свободного формальдегида представлено на рис. 5. Несомненное влияние экстрактов на содержание свободного фор-

мальдегида связано с особенностями их химической природы. Как видно из рис. 5, содержание формальдегида в образце, полученном без модификатора, 0,35 %. При введении спирто-щелочного и спирто-щелочного сульфитированного экстрактов в количестве 10 % содержание свободного формальдегида снижается до 0,15 %, а при дальнейшем повышении доли экстракта его содержание увеличивается соответственно до 1,13 % и 0,98 %. Введение модификатора в количестве 10-20 % является недостаточным для связывания формальдегида, а увеличение ведет к образованию фенолоспиртов и одновременному протеканию реакций поликонденсации с образованием эфирных связей ($-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$). Эти связи неустойчивы и разрушаются с выделением формальдегида. Максимально уменьшить содержание свободного формальдегида до 0,08 % удалось при использовании в качестве модифицирующего агента щелочного экстракта, вводимого в количестве 30 %.

Имея развитую пористую структуру, поропласт может быть использован в качестве сорбента, поэтому изучено влияние модифицирующего агента на сорбционную емкость по нефти. Из рис. 6 видно, что нефтеемкость пеносорбента, полученного без модификатора, составляет 10 г/г. При введении спирто-щелочного экстракта в количестве 25 % достигается максимальная нефтеемкость 19,5 г/г, а при дальнейшем увеличении доли вводимого модифицирующего агента она падает до 15 г/г. Это объясняется преобладанием конденсационных процессов, которые приводят к изменению пространственной структуры и, как следствие, уменьшению нефтеемкости. Аналогичная зависимость наблюдается и при введении щелочного и спирто-щелочного сульфитированного экстрактов.

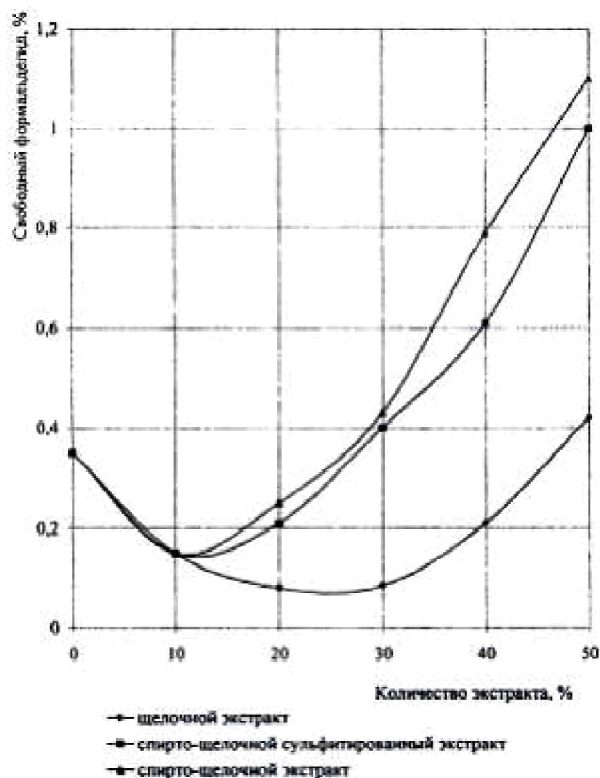


Рис. 3. Влияние экстракта на содержание свободного формальдегида.

На основании проведенных исследований разработаны и внедрены в производство рекомендации по совершенствованию технологии получения карбамидных поропластов, заключающиеся во введении в смоляную композицию модифицирующих агентов, в частности, дубильных экстрактов коры лиственницы сибирской. Для улучшения прочностных характеристик пеноматериалов доказана целесообразность применения в качестве модификатора щелочного, спирто-щелочного и спирто-щелочного сульфитированного экстрактов в количестве 10-25 %, а для снижения токсичности наиболее эффективным является использование щелочного экстракта в количестве 30 %. Содержание свободного формальдегида при этом в поропласте снижается с 0,35 % до 0,08 %.

Литература

1. Тараканов О. Г., Шамов И. В., Альперн В. Д. Наполненные пластмассы. М: Химия, 1988. 216 с.

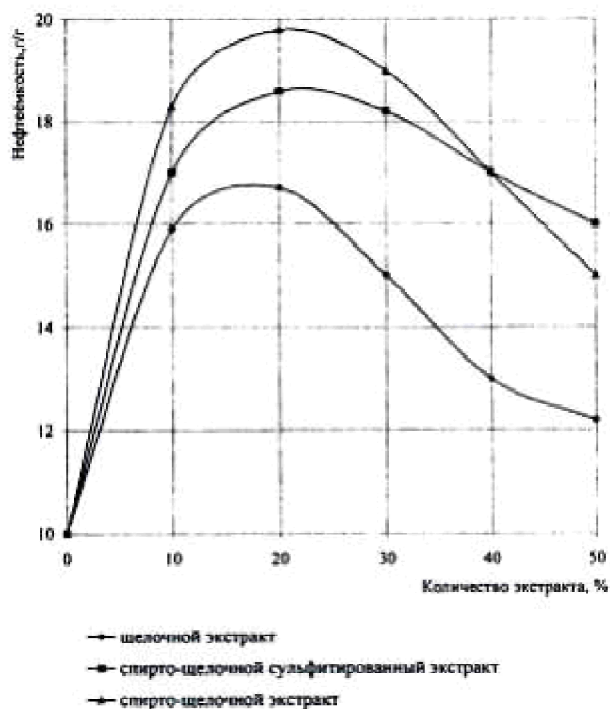


Рис. 4. Влияние экстракта на нефтеемкость.

2. Мубаракшина Л. Ф., Ушакова Г. Г., Абдрахманова Л. А. Химическое наполнение карбамидных пенопластов. // Строительные материалы. 2006. № 5. С. 17-19.

3. Композиция для карбамидного пенопласта : пат. 96109356 Рос. Федерация. №4912829; заявл. 09.01.1991 ; опубл. 22.09.1992, Бюл. № 3. 6 с.

4. Композиция для пенопласта : пат. 1807995 Рос. Федерация №4864597; заявл. 02.07.1990 ; опубл. 10.10.1992, Бюл. № 13. 4с.

5. Патент № 1807996. Способ получения карбамидного пенопласта : пат. 1807996 Рос. Федерация. № 4893832 ; заявл. 25.12.1990 ; опубл. 10.10.1992, Бюл. № 13. 4с.

6. Оптимизация рецептур карбамидных пенопластов / В. М. Мелкозеров [и др.]. // Переработка растительного сырья и утилизация отходов : сб. ст. Красноярск, 1994

7. Шплет Н. Г. Исследование свойств карбамидных пенопластов и их применение в строительстве. Л., 1972. 22 с.

8. Дементьев А. Т., Тараканов О. Г. Структура и свойства пенопластов. М., 1983. 176 с.

9. Композиция для карбамидного пенопласта : заявка №2009127194 Рос. Федерация. заявл. 14.07.2009; приоритет 14.07.2009, 4 с.

10. Мелкозеров В. М., Васильев С. И., Батутина В. М. Охрана окружающей среды и рациональное недропользование. Красноярск, 2007

11. Способ получения полимерных сорбентов : пат. 2184608 Рос. Федерация. № 2000133191; заявл. 29.12.2000 ; опубл. 10.07.2002, Бюл. № 19. 14 с.

12. Полимерная композиция : пат. 2186075 Рос. Федерация № 98122601; заявл. 15.00.1998; опубл. 27.07. 2002, Бюл. № 21. 8 с.