УДК 699. 81 [69.638.7]

О.В. Новіков, канд. екон. наук

ШЛЯХИ ПІДВИЩЕННЯ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБАМІДНИХ ПІНОПЛАСТІВ, ЯК ТЕПЛО- ШУМОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ГОРЮЧІСТЮ

Проаналізовані питання підвищення пожежної безпеки будівель і споруд з використанням пінопластів на основі карбамідоформальдегідних смол, перевагами яких є висока технологічність, пожежобезпечність, дешевизна і недефіцитність сировинних компонентів.

Ключові слова: карбамідоформальдегідні пінопласти, полімер - горючість.

O. Novikov, Cand. of Sc. (Econ.)

WAYS TO IMPROVE THE PERFORMANCE PROPERTIES OF UREA EXPANDED FOAM, SUCH AS HEAT AND NOISE INSULATION MATERIALS WITH LOW FLAMMABILITY

Analyzed the issues of improving fire safety of buildings and structures using foam-based resins urea-formaldehyde foams with the advantage of high technology, fire safety, low cost and lack of raw materials.

Keywords: urea-formaldehyde foams, polymer - flammability.

Результати досвіду розвинених країн у пошуку шляхів енергозбереження свідчать, що економія паливно-енергетичних ресурсів є стратегічним завданням кожної держави, а одним з найбільш ефективних шляхів її вирішення є скорочення втрат теплової енергії через огороджувальні конструкції будівель, споруд, промислового обладнання та теплових мереж або, іншою термінологією - забезпечення їх енергоефективності.

Виробництво зовнішніх огороджувальних конструкцій із застосуванням спінених полімерних матеріалів поширюється в усіх промислово - розвинених країнах, що пов'язано з широкими можливостями використання піноматеріалів у різних галузях будівництва, і особливо у житлово-комунальному комплексі.

Однак, для отримання попередньо сформованих піноматеріалів (пінополістиролу, тощо) потрібне складне і дороге спеціальне обладнання (спінювачі, парові котли, парогенератори, бункери, прес-форми, пневмотранспорт, порізочні станки, дробилки, ваги тощо) з енерговитратними виробничими потужностями (дільницями і цехами сертифікованих виробництв хімічної галузі), що позначається на відпускній вартості цієї продукції для споживача.

Для порівняння енергоємності виробництва окремих пінопластів на базі сумарної оцінки витрат енергії на виготовлення вихідних матеріалів і напівпродуктів, що входять до складу композицій кінцевого продукту, може бути використаний показник енергетичного еквівалента.

Порівняно низький показник енергетичного еквівалента – 480 МДж/кг для карбамідоформальдегідних пінопластів проти 2950 МДж/кг для пінополіуретану і 1360 МДж/кг для пінополістиролу є істотним моментом, що підвищує конкурентоспроможність карбамідних пінопластів з іншими видами теплоізоляційних полімерних матеріалів [1].

З практичної точки зору за великих об’ємах будівництва, більш раціональним є спосіб отримання формованих виробів безпосередньо на будівельному майданчику, який

ґрунтується на змішуванні окремих хімічно безпечних компонентів і заповненням цією сумішшю заздалегідь підготовлених конструкцій і форм з природним отвердженням отриманого матеріалу (вспіненної заливальної суміші), як утеплювача зовнішньої стіни, даху, інших будівельних конструкцій.

Пінопласти на основі карбамідних смол застосовуються для термоізоляції вагонів-холодильників, автомашин - холодильників, пасажирських вагонів, літаків, суден та промислової апаратури. Крім того, пінопласти на основі карбамідних смол застосовуються для виготовлення посуду, в якому транспортують їжу; як декоративний матеріал для пакування крихких виробів, тощо. Існує технологія одержання еластичного матеріалу з відкритими порами, придатного для фільтрування.

Ці пінопласти з успіхом використовуються для теплоізоляції покрівель старих будівель, підвісних стель, склепінь, перекриттів, кліматичних установок, кабельних каналів, стін сходових клітин, повітроводів, сміттєпроводів, шахт, пазів на стелях і стінах, труб гарячого водопостачання і каналізації, металевих порожнистих профілів, рам, вікон, дверей тощо.

У Нідерландах карбамідний пінопласт використовується з 1974 року для теплоізоляції будівель з порожніми стінами з цегли і внутрішньою стіною завтовшки 110 мм, виконаної з силікатної цегли, заповнюється пінопластом товщиною 60 мм. Заповнення порожнини пінопластом можна здійснювати плитами або методом заливки. Для цих цілей у зовнішній цегляній стіні на певній відстані один від одного висвердлюються в швах отвори, через які рідка піна подається в порожнину стіни під невеликим надлишковим тиском [2].

У Чехословаччині [3] використовувалися плити перекриття із залізобетону з ізоляцією з мофотерма. У процесі виробництва на арматурні сітки залізобетонних плит наносили піну щільністю до 12 кг/м^3 і вирівнювалася гладилкою до необхідної товщини. Для запобігання пінопласту від руйнації під час монтування перекриття після закінчення усадки через 2-4 дні на піну наносили цементну стяжку товщиною 3 мм.

Також випробували залізобетонні тришарові панелі товщиною 24 см з утепленням плитами з мофотерма (щільність 10 кг/м^3, товщина - 50 мм). Термічний опір таких панелей складає 1,058 м^2 К/Вт, що еквівалентно опору цегляної стіни товщиною 85 см. Пропарювання таких панелей не вплинуло на теплофізичні властивості піни. Проведені в Мості (Чехословаччина) дослідження великої кількості 2- і 5-поверхових будинків підтвердили високі теплоізоляційні властивості мофотерма.

Фірма "Вармаль ЛТД" (Англія) застосовує пінопласт під назвою флотофаум для теплоізоляції стін. Виготовлені суміші можна застосовувати на місці або використовувати готові плити [3].

У Німеччині пінопласт анімотерм застосовується при влаштуванні теплоізоляції покриттів, стін будівель і дерев'яних перегородок. За стандартом DIN 4102 амінотерм відноситься до класу важкозгораємих матеріалів і має коефіцієнт теплопровідності 0,025-0,027 Вт/мК.

У Франції розроблено технічні умови теплоізоляції зовнішніх тришарових стін з повітряним прошарком за способом "ізолеж".

У зовнішній стіні в шаховому порядку висвердлюються у швах отвори з відстанями між ними близько 70 см. Через нижній отвір у повітряну порожнину подається пінопласт марки "ізолеж". У верхній частині стіни висвердлюються отвори для випуску повітря. Якість пінопласту забезпечується сушінням повітрям, що пропускається через пінопласт за допомогою висвердлених отворів. Для умов Франції товщину теплоізоляційного шару в 80 мм забезпечує коефіцієнт теплопередачі 0,033 Вт/м^2 °С.

У Канаді пінопласт інсулспрей застосовується для заповнення просторових залізобетонних елементів у навісних панелях, в огорожах багатоповерхових будинків, для теплоізоляції цегляних порожніх стін, збірних залізобетонних стінових панелей для звукоізоляції перегородок.

Є повідомлення про виробництво пінопластів типу піноізол в Японії під назвою іпорка.

У США карбамідні пінопласти застосовують при будівництві нових житлових будинків, для теплової ізоляції горизонтальних і вертикальних труб центрального водяного опалення і трубопроводів, для ізоляції зовнішніх стін і пристрою внутрішніх звукоізоляційних перегородок в цегляних і залізобетонних будівлях, для заповнення швів між бетонними плитами перекриттів, для влаштування звуко- і теплоізоляції в тимчасових житлових і промислових спорудах, для теплоізоляції холодильників і виготовлення тришарових панелей тощо.

Ці пінопласти застосовуються також для зменшення виробничого шуму шляхом влаштування з них ковпаків на обладнання, пристрої звукопоглинальних стель, тирів тощо. Велика кількість цих пінопластів використовується для теплоізоляції вагонів, контейнерів, ємностей для зберігання рідких газів.

Головна тенденція – за кордоном відсоток застосування карбамідних пінопластів в порівнянні з іншими з року в рік зростає і сягає зараз в деяких країнах до 35 % [4].

Мета цієї роботи полягає в проведенні систематизації відомих сьогодні полімерних композицій на основі карбамідних смол (однорідних розчинів, висококонцентрованих полімерних рідких водорозчинних композицій), а також у визначенні ефективних наповнювачів для підвищення фізико – механічних властивостей пінопластів і переважних галузей їх застосування в енергозбереженні й екології з конкретними прикладами реалізації.

В Україні є актуальним є виробництво піноматеріалів на основі дешевих та доступних полімерів, якими є карбамідоформальдегідні смоли (КФС).

Карбамідні смоли (ГОСТ 14231-78) – олігомерні продукти конденсації сечовини (карбаміду) з формальдегідом. Для затвердіння матеріалу на основі карбамідної смоли необхідно створити кислу реакцію середовища (pH 3…4), де в якості затверджувача можна використовувати мінеральні (сірчану, соляну, фосфорну) або органічні (щавлеву, лимонну) кислоти, кислі солі, солянокислий анілін [5].

Карбамідні смоли - найбільш дешевий і доступний вид синтетичних смол, проте вони володіють меншою міцністю, ніж епоксидні і поліефірні смоли, і низькою водостійкістю. Недолік карбамідних смол - наявність у них близько 30 ... 40 % вільної води, зв'язування якої є необхідною умовою отримання міцного конструктивного матеріалу.

Одним із шляхів підвищення фізико – механічних властивостей пінопластів на основі КФ – смоли, – є застосування різного виду наповнювачів при формуванні матеріалу. Для посилення жорстких і напівжорстких пінопластів застосовують, в основному, високомодульні неорганічні наповнювачі.

Виділяють два основних методи наповнення за способом введення наповнювача: наповнення «зовні» і конденсаційне наповнення. Під конденсаційним способом наповнення розуміють будь-який процес створення в результаті хімічної реакції твердої дисперсної фази з чіткою межею розділу.

Ще за часів СРСР для отримання карбамідного пінопласту відомий склад композиції, з наповненням спіненими гранулами бісерного полістиролу. При середній щільності 100 кг/м^3 міцність отриманого матеріалу при стисненні дорівнювала 0,6 МПа. Крім того, композиція відрізнялася зниженою усадкою і високим показником водостійкості. Недоліком композиції була необхідність термообробки суміші при температурі 100-120 °С [4].

Відомий також склад композиції для пінопласту на основі суміщеного карбамідо-фенолформальдегидного сполучення, що містить в якості наповнювача фосфогіпс до 15% за масою. Пінопласт відрізняється високими показниками фізико - механічних властивостей і економічністю [4].

Повітряно-механічним методом був отриманий пінопласт на основі карбамідо-формальдегідної смоли, наповнений активованим гідролізним лігніном. Активований антіпіреном гідролізний лігнін (лігнін попередньо висушується до 15 %-вої вологості і подрібнюється) дозволяв зменшити усадку, знизити показник горючості і корозійну активність кінцевого матеріалу. При оцінці морозостійкості після першого циклу

відзначалося деяке підвищення міцності, внаслідок завершення побудови просторової сітки полімеру.

Випробування для зміцнення карбамідних пінопластів проводилися шляхом їх наповнення дрібнодисперсним барханним піском, в якому вміст карбонатів досягав 6-7 %. Композиційний матеріал при цьому відрізнявся дрібнопористою структурою з переважаючими відкритими порами. При середній щільності 200 кг/м3, міцність на стиск при 10 %-вій деформації дорівнювала 1,8 МПа, коефіцієнт теплопровідності в повітряно-сухому стані 0,048 Вт/м. К. Пінопласт за цією технологією виготовлявся двокомпонентним заливальним способом. Зміст наповнювача складав 16-20 % від маси спіненої композиції [6].

Недоліком цієї композиції була крихкість і значна усадка при твердінні, що було обумовлено високими внутрішніми напруженнями, що виникали в процесі полімеризації.

Структура наповнених пінополімерів залежить від багатьох характеристик наповнювача і, в першу чергу, від фізико-хімічної активності їх поверхні. Традиційним способом активації наповнювачів, які застосовуються в полімерних композиційних матеріалах, є обробка їх поверхні механічним або фізико-хімічним методом (поверхнево-активними речовинами) [7].

Не дивлячись на те, що висновки щодо загальних закономірностей використання тих чи інших різновидів ПАР в композиціях для отримання карбамідоформальдегідних пінопластів ще остаточно не визначені, тим не менш, деякими дослідженнями визначено умови та механізм адсорбційної активації наповнювачів для полімерних пін.

Відзначається, що ПАР різної природи по-різному взаємодіють з поверхнею наповнювачів.

Неіоногенні ПАР адсорбуються на поверхні мінеральних наповнювачів і не утворюють міцного зв'язку з наповнювачем. Навпаки, катіоноактивні ПАР утворюють на поверхні цих же наповнювачів міцні хемосорбціонні зв'язки, які мають вирішальний вплив на ступінь адсорбції (змочуваністі) полімерів на їх поверхні.

Зниження адсорбції полімеру на поверхні наповнювачів у міру збільшення концентрації цих ПАР не призводить до зменшення активності наповнювача. Навпаки, у міру підвищення ступеня покриття частинок адсорбційним шаром ПАР спостерігається збільшення міцності наповненою композиції.

Така поведінка випливає з механізму посилення наповнених полімерів, заснованого на уявленнях про коагуляційне структуроутворення, розвинене Ребиндером. Відповідно до запропонованого механізму, - зміцнення системи здійснюється внаслідок виникнення в ній сполученої структури: наповнювач - полімер. Чим більше дисперсність наповнювача, тим більшого розвитку досягає така коагуляційна структура [8].

Одже, наповнювач, введений у вспінену композицію, як правило, буде впливати на процеси, що протікають на всіх стадіях формування полімерної піни, змінюючи тим самим макроструктуру і, отже, властивості пінопласту. Хоча присутність того чи іншого наповнювача в піносистемі надзвичайно ускладнює опис хімічних і фізичних явищ, що відбуваються при утворенні пінопласту, і завжди буде вимагає відповідних змін при опису технології його отримання.

Тому, подальше вирішення питання щодо отримання піноматеріалів на основі дешевих та доступних полімерів буде, в першу чергу, пов’язане з розробкою рецептури і випуском нових модифікацій карбамідоформальдегідних смол зі зниженими значеннями вільного формальдегіду, призначених, як основи для випуску заливальних пінопластів.

Для виробництва пінопласту використовують смолу з якнайбільшою в’язкістю, що збільшує стабільність піни. Від ступеня розведення смоли залежить уявна густина пінопласту. Для зменшення крихкості готового продукту під час поліконденсації додають пластифікуючі речовини, наприклад гліцерин, гексанатріол. Необхідною умовою отримання стабільної піни є наявність в реакційній масі поверхнево-активних речовин, які зменшують поверхневий натяг [7].

Технологія отримання смол такого класу складається, як правило, з трьох стадій. На першій стадії процес поліконденсації проводять в лужному середовищі при значенні

pH = 7,5-8 (лужна конденсація) і мольному співвідношенні карбамід: формальдегід відповідно 1 : 1,6-1,9 . Другу стадію проводять в кислому середовищі при pH = 4,5 - 4,8 (кисле конденсація). Дана стадія характеризується різким наростанням в'язкості внаслідок збільшення молекулярної маси продукту. Після закінчення стадії кислої конденсації в смолу вводять додаткову порцію карбаміду, для доведення залишкового мольного співвідношення карбамід : формальдегід відповідно 1 : 1,3 - 1,4 і проводять сушіння отриманого сполучення до необхідного значення умовної в'язкості (стадія сушки). Після смолу охолоджують і проводять її модифікацію, спрямовану на поліпшення її токсичних (зниження рівня вільного формальдегіду до значення нижче 0,3 %) та фізико-механічних властивостей.

Температура синтезу має бути в межах 88-94 °С, для чого після завантаження формаліну і розчинення в ньому карбаміду в сорочку реактору подають пар, до досягнення температури близько 80 °С. Швидкість нагріву повинна становити 1-1,5 °С/хв. По досягненні температури 80 °С подачу пари в сорочку припиняють, а подальший підйом температури здійснюється за рахунок тепла екзотермічної реакції. При підвищенні температури в реакторі вище 94 °С, в сорочку подають оборотну воду. Стадію модифікації ведуть, як правило, при температурі 40-50 °С.

Останнім часом розроблено рецептури та технологію отримання пінопластів з поліпшеними властивостями міцності і вогнестійкості на основі КФ - смоли, модифікованої фуриловим спиртом. Присутність у структурі модифікованого карбамідного полімеру фуранових гетероциклів сприяє прискоренню вторинних процесів структурування, що проходять під дією підвищених температур і приводять до утворення термодинамічно стійких полізв’язаних структур (9). Нажаль теоретичні основи зниження емісії формальдегіду базуються на існуючій теорії процесу синтезу і практиці виробництва карбамідоформальдегідних смол, що сформувалися більш ніж 40 років тому.

На сьогодні для отримання карбамідоформальдегідних пінопластів способом повітряного спінювання застосовують КФ смоли марок ВПС-Г, КФ-ХТ-П, КФ-ЕС, КФ-Ж, КФТМ - 50 і в рідкісних випадках КФ-МТ-15. КФЖм і КФ-МТ-15 так само застосовуються у виробництві деревно-стружкових і деревно-волокнистих плит.

Слід зазначити, що більшість робіт пов'язаних з різними аспектами фізики, хімії, технології та виробництва наповнених пінопластів присвячено піностіролу (ППС), пінополіуретану (ППУ) та піноблокам.

Питання оптимальної технології отримання заливального карбамідного пінопласту з точки зору поєднання високих фізико-механічних, теплофізичних і пожежобезпечних властивостей цього перспективного і конкурентоспроможного матеріалу (отримані зразки не здатні до самостійного горіння, не розповсюджують полум’я і не виділяють при розплаві токсичних речовин) з точки зору собівартості і якості кінцевого продукту, матеріалознавчо досі практично не досліджені.

З 2006 року проектування, будівництво, реконструкція і капітальний ремонт будівель в Україні здійснюється відповідно до нових, підвищених вимог до теплозахисту конструкцій, регламентованих ДБН В.2.6-31-06 "Теплова ізоляція будов" з використанням полімерних теплоізоляційних матеріалів.

Для більшості спінених пластмас, які застосовуються у будівельних конструкціях, гостро стоїть проблема підвищення пожежної безпеки, так як при дії високих температур (до 673 К) і окислювального середовища полімерна основа існуючих пінопластів активно розкладається з виділенням летких продуктів, здатних підтримувати горіння при доступу кисню до полімеру і вимагає ухвалення спеціальних технічних рішень, для забезпечення пожежобезпеки конструкцій з цими матеріалами.

У цьому відношенні виняток становлять пінопласти на основі карбамідоформальдегідних смол, які можуть зайняти особливе місце, як ефективна внутрішня теплоізоляція тришарових конструкцій, головними перевагами яких є технологічність, дешевизна і недефіцитність сировинних компонентів вітчизняного виробництва.

Карбамідні пінопласти відносяться до групи важкозгоряємих матеріалів. Так, розроблений в Україні пінопласт марки «Карбаізол» з уявною щільністю 25 кг/м^3 має втрату маси при випробуванні методом "вогнева труба" 51,7...53,8 % і показник горючості по методу КТ- 1,35.

Відсутність здатності до розвитку стабільного процесу горіння, до самостійного горіння після видалення джерела полум'я і до утворення розплаву при горінні свідчить про знижену пожежну небезпеку карбамідного пінопласту порівняно з поширеними пінополістиролами і пінополіуретанами.

Модифікація карбамідної смоли фуриловим спиртом призводиить до зменшення горючості пінопласту, зниження в'язкості (не більше 1,5 Па-с при 25 ^{0}С), підвищенню стабільності при зберіганні і активності смоли у присутності кислотних каталізаторів.

Можливість використання гідролізного лігніну, обробленого продуктом конденсації фосфорної кислоти і карбаміду з наповнювачами, дозволить отримувати вогнетривкий карбамідоформальдегідний пінопласт, з уявною щільністю 170...260 кг/м^3, руйнівною напругою при стискуванні 0,7...1,5 МПа, помірною димоутворювальною здатністю (коефіцієнт димоутворення 110...215 Нп-м^2/кг) і втратою маси при випробуванні методом "вогнева труба" 4,4... 11,4 %.

Пінопласти на основі карбамідних смол відносяться до жорстких пін. Вони мають найменшу уявну густину серед усіх пінопластів, яка досягає 4 кг/м^3. Такий великий вміст повітря забезпечує чудові термічні і акустичні ізоляційні властивості матеріалу [10].

Коефіцієнт теплопровідність пінопласту дуже близький до коефіцієнту теплопровідності повітря, який становить 0,02 ккал/м^2·год·град, особливо при низьких температурах (25-35 °С). Теплопровідність вологого пінопласту на 60 % вища, ніж сухого. Теплоємність піни дуже низька – 3,3 ккал/кг. Капілярні канали, які є в пінопласті, зумовлюють хороші звукопоглинальні властивості. Сухий пінопласт поглинає звук краще, ніж вологий.

Механічна міцність пінопластів невелика і залежить від густини. Вони не використовуються як конструкційні матеріали, і механічна міцність пінопластів важлива лише при транспортуванні і монтажі.

Пінопласти експлуатують зазвичай при температурі не більше 50 °С. Пінопласти на основі карбамідних смол можуть експлуатуватися за температур до 110 °С і витримують без явного розкладу температуру 150 °С впродовж 4–8 годин. Однак при підвищеній температурі спостерігається значна усадка пінопласту, яка зумовлюється реакціями подальшої конденсації в смолі, і негативно впливає на його ізоляційні властивості. Термічний розклад пінопласту відбувається за температур вище 200 °С. Низька температура не впливає на властивості пінопласту.

У вологому середовищі при кімнатній температурі пінопласт може поглинати до 15–30 % (мас.) води, що не погіршує його властивостей. Він стійкий до дії наступних реагентів: 25 %-вий розчин NH4Cl, водні розчини NaCl і Na2CO3, етанол, метанол, бензин, оцтова кислота, формалін і деякі інші.

Пінопласти на основі карбамідних смол стійкі до дії бактерій, грибків і плісняви. Їм притаманні фунгіцидні властивості завдяки виділенню незначної кількості формальдегіду.

З моменту впровадження переносних апаратів для виробництва пінопластів на місці використання, можливості застосування цього матеріалу значно зросли.

Висновки

Підвищення конкурентоздатності заливальних піноматеріалів, удосконалення складу наповнювачів і технології їх отримання потребують проведення подальших комплексних досліджень, пов’язаних з розробкою рецептури і випуском нових модифікацій дешевих та доступних карбамідних смол зі зниженими значеннями вільного формальдегіду, як основи для випуску заливальних пінопластів з поліпшенними вогнезахисними, тепло – звукоізоляційними, і міцностними властивостями

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Мубаракшина Л. Ф. Казанский государственный архитектурно-строительный університет «Усиление карбамидных пенопластов активными наполнителями» Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. Казань - 2008
2. Braun D., Peter G. Methoden zur Verfolgung der Harnstoff-Formaldehyd-Harz-Synthese // Kunststoffe. – 1982. – Bd.72. – № 12. – S.785–790.
3. Голдинг Б. Химия и технология полимерных материалов. Пер. с англ. / Под.ред. Н.Т. Романченко. – М.: Изд.иностр. лит., 1963. – 667с.
4. Шплет Н.Г. Опыт применения карбамидных пенопластов в строительстве. Л.: ЛДНТП, 1977. 24 с.
5. Нейланд О. Я. Органическая химия. – М.: Высшая школа, 1990. – 751с.
6. А.С. №896007 (СССР) Композиция для получения теплоизоляционного материала (Вительс Л.Э., Винокуров Л.И., Меркин А.П. Опубл. 1982. Б.И.№1
7. Кучерявый В.И., Лебедев В.В. Синтез и применение карбамида. – Л.: Химия, 1972. – С.10–35.
8. Спиридонова Н. В., Финкельштейн А. И. Химия гетероциклических соединений. – АН Литовск. ССР, 1966. – 403с.
9. Патент № 2204574 РФ. Герасименя В.П. Москва, 05.2003г.
10. Романенков И. Г., Физико-механические свойства пенистых пластмасс, М., 1970;

❖ ❖ ❖