

0-773236

На правах рукописи



МУБАРАКШИНА ЛИЯ ФАРИТОВНА

**УСИЛЕНИЕ КАРБАМИДНЫХ ПЕНОПЛАСТОВ
АКТИВНЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ**

05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Казань-2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор
Абдрахманова Ляйля Абдулловна

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор
Королев Евгений Валерьевич

- доктор геолого-минералогических наук, профессор
Лыгина Талия Зиннуровна

Ведущая организация: Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева (г. Саранск)

Защита состоится «23» декабря 2008 г. в 13 час. на заседании диссертационного совета Д 212.077.01 при Казанском государственном архитектурно-строительном университете по адресу: 420043, г.Казань, ул. Зеленая, д.1, в ауд. 3- 203 (зал заседания Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного архитектурно-строительного университета. Автореферат диссертации размещен на официальном сайте университета: <http://www.kgasu.ru>

Автореферат разослан «21» ноября 2008 г.

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КГУ



0000439027

Ученый секретарь
диссертационного совета
д.т.н., профессор

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'Л.А. Абдрахманова'.

Л.А. Абдрахманова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Сбережение топливно-энергетических ресурсов, повышение эффективности тепловой защиты зданий и сооружений, промышленных объектов путем освоения энергоэффективных технологий и материалов являются приоритетными направлениями технико-экономического развития современного общества.

Важная роль в обеспечении экономии тепловой энергии принадлежит высокоэффективной строительной и промышленной теплоизоляции. Среди органических теплоизоляционных материалов особое место занимают карбамидные пенопласты, достоинства которых являются отличные теплофизические свойства, пожаробезопасность, дешевизна и недефицитность сырьевых компонентов отечественного производства, высокая технологичность. Неспособность к самостоятельному горению после удаления из пламени и к образованию расплава при горении значительно снижают пожарную опасность карбамидного пенопласта по сравнению с широко применяемыми пенополистиролами и пенополиуретанами.

За рубежом, несмотря на многообразие качественных теплоизоляционных материалов, карбамидные пенопласты являются востребованными – во многом благодаря своей высокой технологичности, а именно, способности заполнять теплоизоляционным слоем нестандартные пустотелые конструкции непосредственно на строительном объекте. Например, в Англии использование карбамидных пенопластов стандартизировано. В Германии по стандарту DIN 4102 карбамидный пенопласт "аминотерм" относится к классу трудновозгораемых материалов и имеет коэффициент теплопроводности 0,025-0,027 Вт/мК. Во Франции разработаны технические условия для устройства и реконструкции теплоизоляции наружных трехслойных стен с воздушной прослойкой по способу "изолеж". Карбамидные пенопласты также широко используются в Канаде и Дании (инсульспрей), Чехии и Югославии (мофотерм).

В начале 50-х годов прошлого столетия был создан первый отечественный карбаминоформальдегидный пенопласт «мипора». Однако к середине 80-х годов его производство сильно сократилось. Основной причиной явилось, прежде всего, отсутствие надежных стандартов на материалы и технологических регламентов, а также надлежащего контроля качества исходных компонентов (карбаминоформальдегидных смол и ПАВ) и получаемого пенопласта. Карбамидным пенопластам были присущи низкая прочность, наличие усадочных трещин, выделение токсичного свободного формальдегида.

За последние 10 лет разработаны новые малотоксичные карбаминоформальдегидные смолы с улучшенными свойствами торговых марок «ВПС-Г» и «КАРБА-МЕТ-Т», оборудование и технологии для производства современных карбамидных пенопластов «МЕТТЭМПЛАСТ»[®] и Пеноизол[™] с улучшенными экологическими и техническими свойствами.

Тем не менее, при всех положительных характеристиках современные карбамидные пенопласты уступают пенополистиролам и пенополиуретанам по объемам потребления в качестве строительной теплоизоляции из-за свойственных им недостатков, а именно: низкая механическая прочность, высокое водопоглощение и значительные усадочные деформации, возникающие при отверждении и сушке.

Поэтому, чтобы реализовать положительные качества карбамидных пенопластов в реальных условиях необходимо их усиление, т.е. улучшение прочностных и других функциональных характеристик.

Эффективным способом усиления пенопластов может быть наполнение, поскольку оно является весьма плодотворным для монолитных пластмасс при грамотном и обоснованном подборе наполнителей. Однако, попытки наполнения карбамидных пенопластов, получаемых методом воздушно-механического вспенивания, до сих пор не были успешными из-за резкого снижения кратности пены.

В связи с этим, создание усиленных наполнением карбамидных пенопластов для эффективной строительной и промышленной теплоизоляции является актуальной проблемой.

Работа выполнялась по единому заказ-наряду МО РФ на проведение научных исследований (2004-2008гг.) по теме «Физико-химические основы наполнения линейных и сетчатых полимерных строительных материалов тонкодисперсными наполнителями и наночастицами», а также в рамках гранта АН РТ (2007г.) по теме «Разработка технологии производства и выпуск опытно-промышленной партии модифицированного карбамидного пенопласта».

Целью работы явилось усиление карбамидных пенопластов путем разработки эффективных способов их модификации активными наполнителями.

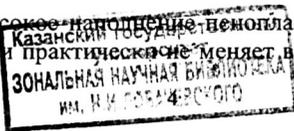
Для достижения этой цели предусматривалось решение следующих задач:

- выбор наполнителей, усиливающих карбамидные пенопласты по различным механизмам (химическим и физико-химическим), на основе полученных данных о минеральном, химическом и гранулометрическом составе, из числа природных нерудных ископаемых РТ и промышленных отходов неорганической природы;
- выявление особенностей влияния наполнителей различной природы на структуру, технологические и эксплуатационные свойства карбамидных пенопластов;
- разработка оптимальных составов карбамидных пенопластов, усиленных активными наполнителями;
- установление влияния наполнения на стабильность основных свойств карбамидных пенопластов в условиях эксплуатации;
- разработка технических условий и рекомендаций по применению усиленных наполнением карбамидных пенопластов в ограждающих конструкциях.

Научная новизна. Выявлен эффект комплексного модифицирующего действия химически активных наполнителей на карбамидные пенопласты, заключающийся в дополнительной поризации за счет газообразования (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 карбамидоформальдегидной смолы гидроксидами кальция (магния).

Показано, что введение активных наполнителей способствует формированию мелкоячеистой однородной структуры карбамидного пенопласта, приводящему к снижению разнотолщинности стенок и уменьшению среднего размера ячеек, более чем в 2 раза.

Установлено, что высокое наполнение пенопласта (до 40 масс.ч.) ультратонкодисперсными частицами практически не меняет вязкость и время гелеобразования.



ния пеномассы, что позволяет формировать ячеистую структуру, реализующую свойства высоконаполненной полимерной матрицы, а именно увеличение прочности в 10 раз, снижение усадки в 9 раз и сорбционного увлажнения в 2,5 раза.

Практическое значение работы. Определены усиливающие наполнители из числа природных нерудных ископаемых РТ и промышленных отходов неорганической природы. Разработаны рецептуры безусадочных теплоизоляционных карбамидных пенопластов с улучшенными физико-механическими характеристиками, что позволяет расширить диапазон применения их в ограждающих конструкциях зданий и сооружений, даны технические рекомендации по применению усиленных карбамидных пенопластов в различных вариантах конструкций в качестве теплоизоляционного материала. Установлена стойкость разработанных пенопластов в условиях эксплуатации, гарантирующая увеличение срока их применения при сохранении низкой стоимости и высоких теплозащитных свойств.

Реализация работы. Результаты работы используются в учебном процессе при подготовке студентов строительного-технологического специальности в рамках дисциплины «Технология производства изоляционных материалов и изделий» (Мубаракшина Л.Ф. – соавтор методических указаний к практическим занятиям по данной дисциплине, Казань, КазГАСУ, 2005г., 48с.). Выполнены дипломные научно-исследовательские работы по теме диссертации. Результаты исследований использованы при разработке проекта технических условий «Теплоизоляционный карбамидный ПЕНОГАЗОПЛАСТ». В 2006 году работа была отмечена на конкурсе на соискание именной стипендии Главы администрации г. Казани. На II республиканском конкурсе «50 лучших идей Республики Татарстан» (2007 г.) работа участвовала в программе молодежных инновационных проектов РТ «Идея-1000», в рамках которой была профинансирована средствами, выделенными ИВФ РТ и Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно – технической сфере, что позволило закупить оборудование и выпустить опытно-промышленную партию усиленных карбамидных пенопластов объемом 100 куб.м. на базе предприятия ООО «КОРН» (г.Казань).

Достоверность результатов, научных выводов и рекомендаций работы обеспечивается достаточным объемом экспериментальных данных, полученных современными методами исследований, корреляцией результатов лабораторных и опытно-промышленных испытаний, а также использованием для оптимизации полученных экспериментальных данных метода главных компонент.

Апробация работы и публикации. Основные результаты работ докладывались и обсуждались на: ежегодных республиканских научно-технических конференциях КГАСУ (Казань, 2004-2008); Межвузовской научно- методической конференции «Научно-исследовательская деятельность студентов - первый шаг в науку» (Набережные Челны, 2004); XI и XIV Всероссийских конференциях «Структура и динамика молекулярных систем» (Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2004, 2007); X академических чтениях РААСН «Достижения, проблемы и перспективные направления развития теории и практики строительного материаловедения» (Пенза-Казань, 2006); Всероссийской конференции «Теория и практика повышения эффективности строительных материалов» (Пенза, 2006); Третьей международной школе по химии и физикохимии олигомеров (Москва-Черноголовка-Петрозаводск, 2007), Международной научно-практической конференции «Научные исследова-

ния, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в стройиндустрии» (Белгород, 2007).

По теме диссертации опубликовано 10 работ (в журналах по списку ВАК 2 статьи). Новизна технических решений подтверждена Патентом РФ №2294344 «Композиция для получения теплоизоляционного материала» по заявке 2006108031/04 от 28.02.2006, проект производства пенопласта участвовал и включен в каталог «III Казанской венчурной ярмарки» (РТ, Казань, 2008 г., С.98-99).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, шести глав, общих выводов, списка литературы из 150 наименований и 5 приложений. Работа изложена на 175 страницах машинописного текста, включает 31 таблицу, 64 рисунка.

Первая глава посвящена проблеме улучшения физико-технических свойств карбамидных пенопластов, в том числе путем модификации их наполнителями, обзору существующих представлений о структурных процессах, происходящих при наполнении пенополимеров. Дано обоснование выбранного направления исследований, цели и задач.

Вторая глава содержит характеристику объектов, методов исследований. Для создания пенопластов использована карбамидоформальдегидная смола (КФС) «КАРБАМЕТ-Т» (ТУ 2223-100-05015227-2004), 74%-ный раствор ортофосфорной кислоты H_3PO_4 (ГОСТ 6552-80) в качестве катализатора отверждения смолы, алкилбензолсульфокислота АБСК (ТУ 6-05-1063-77) в качестве пенообразователя. Для оценки особенностей вещественного состава, специфики структуры и морфологии поверхности наполнителей, а также структуры пенопласта применены методы ИК-спектроскопии, рентгенофазовый, термогравиметрический анализы, оптическая и электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и другие. Для определения технологических и эксплуатационных свойств карбамидных пенопластов в работе использованы стандартные методы испытаний. Практически все предлагаемые наполнители, взятые из числа промышленных отходов и местного природного сырья, ранее не изучались в качестве модификаторов карбамидных пенопластов (табл.1).

В третьей главе приведены результаты химического, минерального и гранулометрического анализа наполнителей, сделан прогноз модифицирующего действия наполнителей на карбамидные пенопласты. Установлена зависимость химической активности и газообразующей способности наполнителей от их химического и минерального состава. Выдвинута гипотеза о возможности усиления карбамидных пенопластов за счет сшивки молекул карбамидоформальдегидной смолы гидроксидами металлов.

Четвертая и пятая главы содержат экспериментальные результаты разработки оптимальных составов и технологических режимов получения карбамидных пенопластов, модифицированных активными наполнителями, анализ особенностей модификации карбамидных пенопластов, проявляющихся в параметрах ячеистой структуры.

В шестой главе даны технические рекомендации по производству и применению усиленных карбамидных пенопластов в качестве строительной теплоизоляции. Исследована эксплуатационная стойкость разработанных усиленных

Таблица 1

Генезис наполнителей

Наименование и условное обозначение	Условия образования	Ресурсы	Основные породообразующие минералы
Металлургический шлак (ЖОШ)	Сбор из циклонов цеха литья сталей - самораспадающийся шлак Тульского металлургического комбината	20 -30 тыс. тонн в год	Гематит и магнетит $Fe_2O_3 - 90\%$
Вспученный перлитовый песок (ВПП)	Отработанная тепловая засыпка криогенных установок ОАО «Нижнекамскнефтехим»	Находится в отвалах до 5 тонн	Аморфный кремнезем 98%
Алюминатриевые отходы (АНО)	Шлам гальванического производства КАПО им. С.П. Горбунова и ООО «РОСЛА» (Наб. Челны)	10 -20 тыс. тонн в год	Гиббсит $Al(OH)_3 - 96\%$
Отход водоочистки ТЭЦ (ОВТЭЦ)	Шлам гидроудаления Казанской ТЭЦ №2	13 -16 тыс. тонн в год	Кальцит $CaCO_3 - 87\%$
Доломит (порошок)	Купербашское месторождение РТ	Разведанные запасы 5 млн. тонн	Доломит $CaMgCO_3 - 85\%$
Цеолитсодержащая порода (ЦСП)	Шатрашанское месторождение РТ	Разведанные запасы 200 млн. тонн	Кальцит $CaCO_3 - 14\%$ Клиноптилолит - 24% Монтмориллонит - 16% ОКТ - 24%
Битумсодержащий известняк (БСП)	Васильевское и Керлигачское месторождения РТ	Общие запасы составляют 8298,5 тыс.м ³	Кальцит $CaCO_3 - 96\%$

карбамидных пенопластов и рассчитана технико-экономическая эффективность их производства и применения.

Приложение содержит примеры конструктивных решений с использованием в качестве теплоизоляционного слоя усиленного карбамидного пенопласта, проект ТУ 5772-034-02069622-2008 «Теплоизоляционный карбамидный ПЕНОГАЗОПЛАСТ», акт о выпуске опытно-промышленной партии (100 м³) усиленного карбамидного пенопласта на предприятии ООО «КОРН», содержание Патента РФ №2294344 «Композиция для получения теплоизоляционного материала» по заявке 2006108031/04 от 28.02.2006 и резюме Каталога «III Казанской венчурной ярмарки».

Автор выражает благодарность научному консультанту заведующему кафедрой ТСМИК профессору Хозину В.Г. за постоянное внимание и поддержку при выполнении работы, сотрудникам кафедры ТСМИК за интерес к работе и благожелательное отношение, директору ООО «КОРН» Чернышеву С.Н., сотрудникам ЦНИИгеолнеруд, ИОФХ АН РТ, ИХФ РАН и КГТУ, оказавшим помощь при выполнении исследований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

«Возрождение» карбамидного пенопласта началось в России в конце 90-х годов прошлого столетия, что стало возможным благодаря появлению на российском рынке нового поколения полимерных смол и поверхностно-активных веществ, составляющих основу рецептуры карбамидных пенопластов. Чтобы реализовать все положительные качества карбамидного пенопласта необходимо повышение его прочностных и улучшение других технических показателей, то есть осуществить его усиление.

Одним из простых технологических способов достижения этой цели (рис. 1) является выбор режимов сушки, при которых динамика набора прочности пенопласта будет опережать динамику накопления внутренних напряжений. Однако для предотвращения коробления и растрескивания карбамидного пенопласта необходим длительный режим сушки, требующий постоянного изменения в зависимости от рецептуры, технологии изготовления и видов изделий.



Рис. 1. Блок-схема возможных способов усиления карбамидных пенопластов

Упрочнение карбамидных пенопластов возможно традиционным путем увеличения плотности, но это ведет к снижению пористости, ухудшению теплозащитных свойств и повышению полимероёмкости, что экономически не целесообразно.

Другой способ усиления – химическая модификация самих карбамидоформальдегидных смол на стадии синтеза. Здесь достигнуты достаточно большие успехи, создано и производится множество модифицированных смол, но, однако их применение приводит к незначительным эффектам упрочнения (до ~ 0,03 МПа), в основном, модификация направлена на снижение выделения формальдегида при

эксплуатации, поскольку это тоже одна из причин не востребоваемости карбамидных пенопластов для теплоизоляции. Как раз на таких малотоксичных смолах налажено современное производство карбамидных пенопластов, допущенных для использования в конструкциях жилых зданий.

По нашему мнению, среди различных путей усиления карбамидных пенопластов наиболее эффективным может стать тонкодисперсное наполнение, направленное на улучшение структуры и свойств самой полимерной матрицы, являющейся твердофазной основой ячеистых пластмасс.

Кроме адсорбционно-активных наполнителей карбамидных пенопластов, потенциально эффективными могут быть химически активные, способные вступать в реакцию с компонентами пеносистемы с образованием нерастворимых продуктов реакции в виде тонкодисперсных частиц (так называемое «конденсационное» наполнение). Для пенопластов несомненный интерес представляют и высокопористые наполнители низкой плотности, не снижающие теплозащитные свойства, а также ультратонкодисперсные наполнители, благоприятно влияющие на реологические параметры пеномассы. Из представленных в табл. 1 наполнителей химически активными являются АНО, ОВТЭЦ, доломит, БСП и ЦСП, высокопористыми – ВПП, а ультратонкодисперсными – ЖОШ.

На основании анализа химического, минерального и гранулометрического состава выбранных наполнителей, были выдвинуты рабочие гипотезы о механизмах их влияния на структуру карбамидных пенопластов и их технологические и эксплуатационные свойства.

Эффективность наполнителей, в первую очередь, определяется дисперсностью их частиц. Гранулометрический состав наполнителей, их удельная поверхность частиц, распределение частиц по размерам (табл.2) оценивались методом лазерного микродифракционного анализа. Доломит был подвергнут помолу в пружинной мельнице до разной степени дисперсности, а ВПП - фракционированию.

Таблица 2

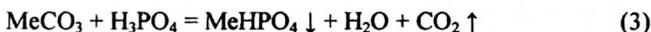
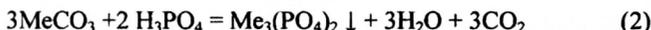
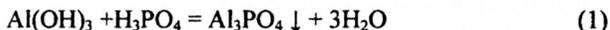
Результаты лазерного микродифракционного анализа

Наименование наполнителя	Удельная поверхность, см ² /г	Выход фракции (мкм), %											
		< 0,5	0,5 - 1	1 - 3	3 - 5	5 - 10	10 - 30	30 - 50	50 - 100	100 - 150	150 - 250	> 250	
АНО	22400	2,3	6	20	15	19	31	6,7					-
ОВТЭЦ	11800	2	3	5	9	15	46	16	13				-
Доломит: исходный порошок	15700	1	4	13	9	20	46	7					-
1 мин помол	30700	4	10	30	17	25	14	-					-
2 мин помол	33400	5	11	33	20	23	8	-					-
3 мин помол	36700	5	12	37	20	22	4	-					-
ЦСП	28100	5	5	38	21	21	10						-
БСП	25520	4	7	19	9	10	37	14					-
ЖОШ	135300	45	35	20									-
ВПП	3900	10						15		20	55		

Химическое наполнение карбамидных пенопластов

«Химическая активность» наполнителей отождествляется с реакционной способностью минералов в их составе, способных при взаимодействии с ортофосфорной кислотой, образовывать фосфаты, играющие роль наполнителей. При взаимодействии АНО, на 96% состоящего из $Al(OH)_3$, с ортофосфорной кислотой в водном растворе карбамидоформальдегидной смолы возможно осаждение аморфного фосфата $AlPO_4$ (1 реакция).

Общим для минерального состава ОВТЭЦ, доломита, ЦСП и БСП является присутствие карбонатов кальция и магния (в разных количествах), взаимодействие которых с кислотой по реакциям 2- 4, сопровождается образованием фосфатов кальция и магния, а также выделением углекислого газа, что можно использовать для дополнительного вспенивания в полимерной матрицы.



где Me (Ca; Mg)

Кривая 2 на рис. 2 показывает определенное методом химического анализа количество выделившегося CO_2 , а кривая 1 – расчетное из условия полного взаимодействия компонентов. Для всех наполнителей, особенно, для БСП и ОВТЭЦ, экспериментальные количества CO_2 оказались ниже расчетных. В случае БСП это связано с наличием на поверхности частиц адсорбционного слоя природного битума (в данном образце породы до 2%), оказывающего ингибирующее влияние на реакцию. В случае ОВТЭЦ такое различие, возможно, обусловлено наличием железисто-магнезиальной аморфной фазы (около 10%) на поверхности частиц, что подтверждено рентгеноструктурным и оптическим методами. В ЦСП содержание кальцита невелико (всего 14%). Эффективным газообразователем мог бы быть мел, но высокая скорость реакции не позволяет получить равномерную пористую структуру пенопласта.

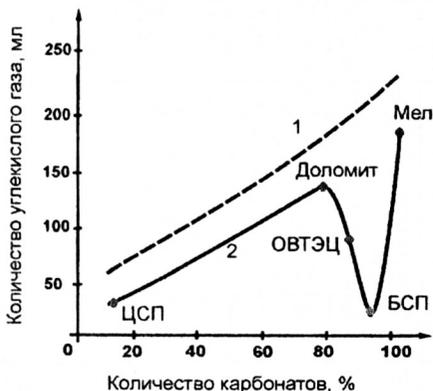
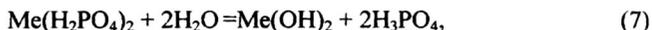
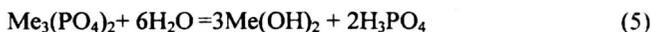


Рис.2. Зависимость количества выделяющегося углекислого газа (на 1 гр. вещества) от содержания карбонатов кальция и магния в наполнителях:
1- расчетная кривая,
2- экспериментальная кривая

Таким образом, в качестве эффективных газообразователей могут быть доломит и ОВТЭЦ, применение которых, действительно, привело к увеличению кратности вспенивания пеномассы на 10-20 %. Кратность вспенивания, во-первых, растет с увеличением удельной поверхности наполнителя и, во-вторых, коррелирует с экспериментально определенным количеством выделяющегося CO_2 . Максимальная кратность вспенивания наблюдается при введении 4-7 масс.ч. химически активных наполнителей. При дальнейшем их увеличении ускоряется процесс гелеобразования карбамидоформальдегидной смолы, что приводит к снижению кратности вспенивания и увеличению плотности пенопласта. Происходит это потому, что увеличение количества наполнителя требует введения большего количества кислоты, вступающей в реакцию с ним, что приводит к резкому снижению pH среды и ускорению отверждения смолы. Поэтому был проведен подбор соотношения кислоты и химически активного наполнителя из условия соответствия времени реакции наполнителя с кислотой (при теоретически 100% выходе) технологически оптимальному времени гелеобразования (от 2 до 4 минут).

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 5-7.



где Me (Ca; Mg)

Параллельно с процессом отверждения смолы образующиеся гидроксиды кальция и магния могут взаимодействовать с макромолекулами смолы, образуя дополнительную химическую сшивку по схеме, представленной на рис 3.

Предлагаемый механизм подтверждается следующими фактами. При анализе кривых ДСК и ДТА выявлены экзотермические эффекты при 110-130 $^{\circ}\text{C}$ (рис.4), 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 $^{\circ}\text{C}$ могут взаимодействовать только между собой с образованием метиленовых и метилэнэфирных связей, что и сопровождается экзотермическими эффектами на кривых ДСК. Возможность образования связей $=\text{N}-\text{Ca}-\text{N}=\text{}$ подтверждена данными ИК-спектроскопии карбамидоформальдегидной смолы в присутствии раствора гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

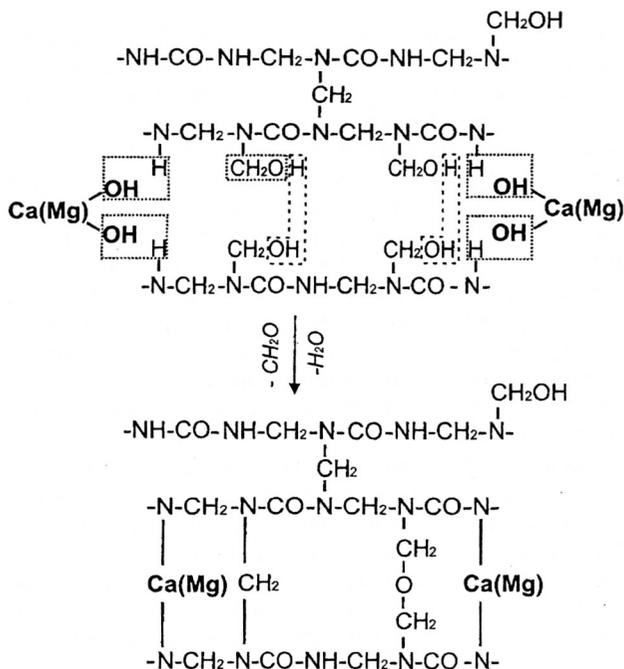


Рис. 3. Схема химической шивки карбамидоформальдегидного полимера молекулами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{Mg}(\text{OH})_2$

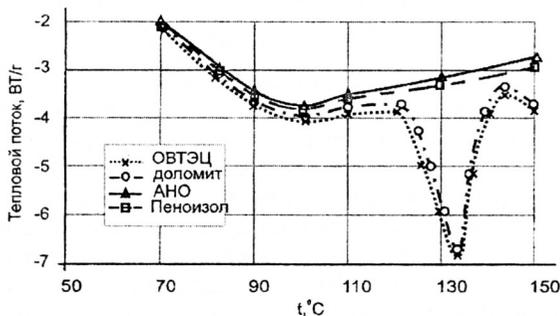
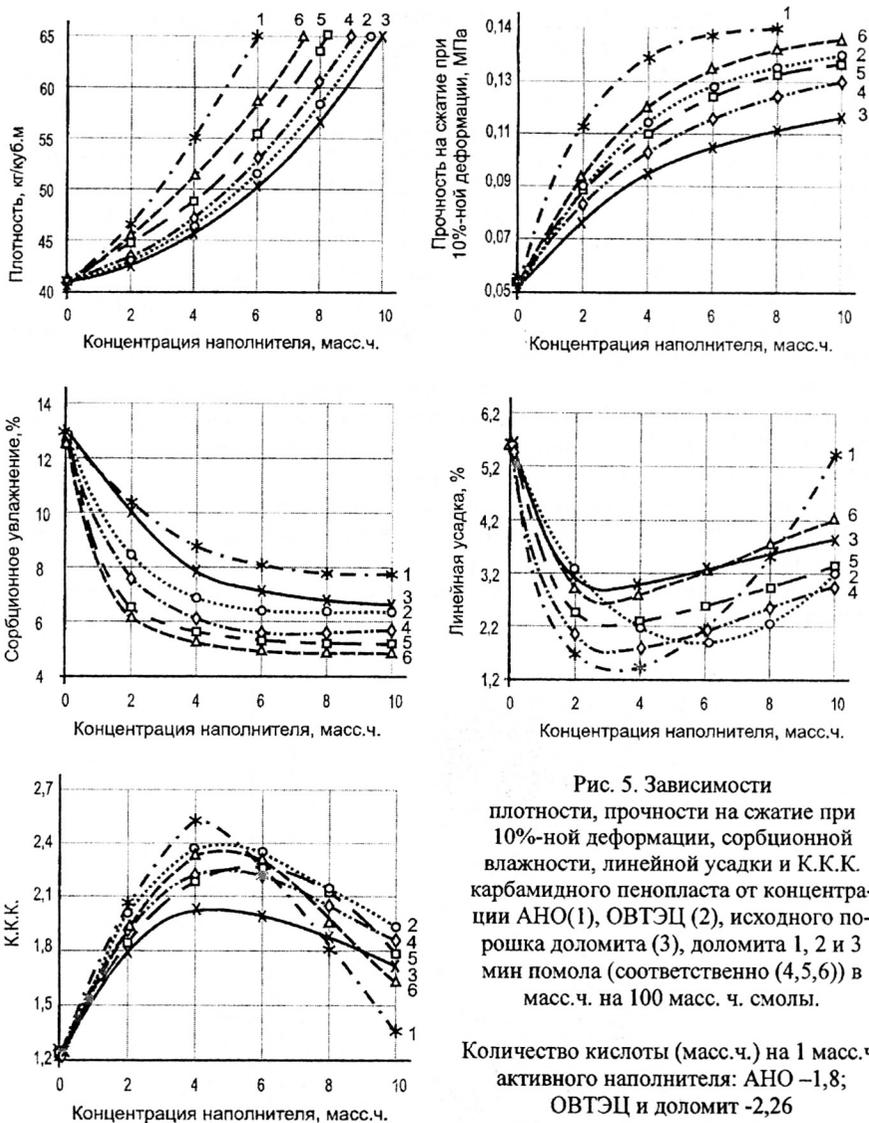


Рис. 4. Кривые ДСК карбамидных пенопластов

В качестве основных критериев оптимизации составов выбраны следующие свойства пенопласта: плотность, прочность на сжатие при 10%-ной деформации, сорбционное увлажнение и линейная усадка. Концентрационные зависимости этих показателей от содержания наполнителей представлены на рис. 5. Коэффициент конструктивного качества изменяется экстремально и проходит через максимум при 4-6 масс.ч. наполнителя на 100 масс. ч. смолы.



Выявленные зависимости основных эксплуатационных свойств карбамидных пенопластов от содержания наполнителей позволили установить оптимальные концентрации последних: АНО – 3 масс.ч. и ОВТЭЦ-5 масс.ч. на 100 масс. ч. смолы.

С целью оптимизации состава карбамидного пенопласта, модифицированного доломитом с разной удельной поверхностью, были применены методы анализа многомерных данных. В качестве входных параметров X использовались: содер-

жание доломита (x_1), его удельная поверхность (x_2) и содержание ортофосфорной кислоты (x_3). В качестве выходных параметров Y были выбраны: плотность (y_1), прочность (y_2), сорбционная влажность (y_3), линейная усадка (y_4) и время гелеобразования (y_5).

Для всех выходных параметров получены регрессионные уравнения:

$$\text{Время гелеобразования: } y = 168,405 + 4,96t_1 + 16,71t_2 + 0,605t_1t_2 - 5,76t_1^2 + 9,05t_2^2$$

$$\text{Плотность: } y = 50,5325 - 5,26t_1 + 6,90t_2 + 0,28t_1t_2 + 0,66t_1^2 + 3,62t_2^2$$

$$\text{Прочность: } y = 0,1205 - 0,009t_1 + 0,011t_2 + 0,0015t_1t_2 - 0,003t_1^2 + 0,0034t_2^2$$

$$\text{Линейная усадка: } y = 1,5797 + 0,05t_1 + 0,68t_2 + 0,09t_1t_2 + 0,153t_1^2 + 0,92t_2^2$$

Сорбционное увлажнение: $y = 6,1885 + 0,65t_1 - 1,3t_2 - 0,12t_1t_2 + 0,27t_1^2 - 0,21t_2^2$, где t - переменные в новой системе главных компонент, полученной МПК-преобразованием исходной системы координат с понижением ее размерности (МПК- метод главных компонент).

Расчетом установлено, что наилучшие технические характеристики карбамидных пенопластов могут быть получены при введении доломита с удельной поверхностью 36500 гр./см^2 в количестве 7 масс.ч. (из пяти оптимальных от 6,4 до 8,64 масс.ч.), что и было подтверждено экспериментально.

Усиление полимерной матрицы положительным образом сказывается на свойствах только при формировании оптимальной ячеистой структуры пенопласта. Для ненаполненного пенопласта характерна деформированная структура с крупными узлами и тонкими вытянутыми «тяжами» (рис. 6а), что объясняет низкие физико-механические параметры.

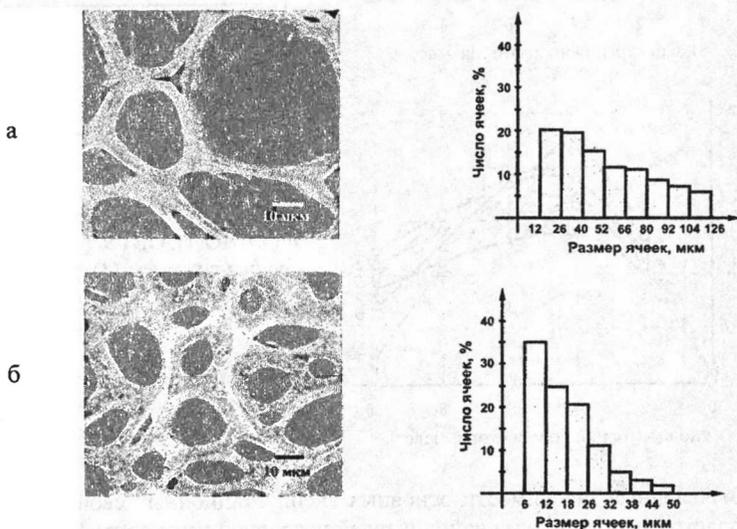


Рис.6. Микрофотографии и гистограммы распределения ячеек по размерам карбамидных пенопластов: а - без наполнителя, б - наполненных ОВТЭЦ

Для усиленных наполнением карбамидных пенопластов характерна равномерная мелкоячеистая структура с узким распределением по размерам (рис.66). Средний размер ячеек почти в два раза меньше ячеек ненаполненного пенопласта (см. гистограммы). В меньшей степени проявляется и эффект разнотолщинности элементов ячеистой структуры. Отношение толщины тяжа t к его длине l – так называемый параметр β , увеличивается с 0,125 для ненаполненного пенопласта до 0,225 – 0,33 для наполненных.

Частицы фосфатов кальция, магния и алюминия находятся в матрице пенопласта, что подтверждено энергодисперсионным анализом структуры. Например, в точке снятия энергодисперсионного спектра в матрице карбамидного пенопласта, наполненного АНО (рис.7), выявлены элементы Al и Na. Кроме того, обнаружено увеличение содержания элемента фосфора в 10-12 раз по сравнению с ненаполненным пенопластом, что указывает на присутствие фосфатов алюминия, упрочняющих структуру пенопласта.

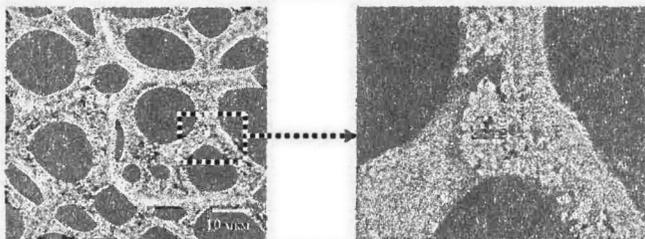


Рис.7. Микрофотография пенопласта, наполненного АНО и точка снятия энергодисперсионного спектра

При исследовании пористости по предельному водонасыщению было установлено, что количество адсорбированной усиленными карбамидными пенопластами воды на 60-70% меньше, чем у ненаполненного пенопласта, что свидетельствует о преобладании в них закрытых ячеек. Закрытопористая структура положительным образом сказывается на стабильности теплофизических характеристик усиленных карбамидных пенопластов в процессе их эксплуатации в качестве теплоизолирующего слоя строительных конструкций.

В области оптимальных концентраций химически активных наполнителей в результате формирования усиленной ячеистой структуры пенопласта удастся добиться увеличения прочности в 5-9 раз, уменьшения линейной усадки почти на порядок и снижения сорбционного водопоглощения на 50-60% (см. итоговую табл.4).

Усиление карбамидных пенопластов модификацией пористыми и ультратонкодисперсными наполнителями

При наполнении карбамидных пенопластов наполнителями ВПП и ЖОШ, активность обусловлена степенью адсорбционного взаимодействия, т.е. вовлечения

дисперсионной среды в силу действия поверхностных сил, поэтому акцент делался на влиянии размера и формы частиц и смачиваемости их поверхности смолой.

Для ВПП характерна открытопористая структура. Объем открытых пор составляет около 75%, что обуславливает низкую насыпную плотность (35 кг/м^3) и высокую гигроскопичность ВПП. Наличие этих пор определяет высокую «внутризерновую» поверхность ВПП.

С целью установления эффективного размера частиц ВПП, характеризующегося большим разбросом, перлитовый песок был разделен на фракции (< 60; 60-160; 160-250 и >250 мкм), при этом почти 30 % составляют частицы менее 160 мкм.

Крупные частицы ВПП распределяются в ячеистой структуре неравномерно и скапливаются, в основном, в узлах ячеистой структуры и их присутствие может привести к формированию неоднородной структуры и низким физико-механическим характеристикам пенопласта. Исследование зависимостей технологических и эксплуатационных свойств карбамидных пенопластов от содержания и размера частиц ВПП позволило установить эффективную, с точки зрения технических показателей, фракцию ВПП - менее 160 мкм (табл.3).

Таблица 3

Свойства карбамидных пенопластов

Показатель	Содержание ВПП на 100 масс.ч. КФС		
	Без наполнителя	фр. < 60 мкм - 5 масс.ч.	фр. 60 -160 мкм 5 масс.ч.
Плотность, кг/м^3	20	38	36
Прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации, МПа	0,007	0,040	0,038
Прочность на изгиб, МПа	0,001	0,003	0,002
Модуль упругости, МПа	0,07	0,83	0,80
Сорбционное увлажнение за 24 часа, масс. %	20	11	12
Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/(м} \cdot \text{К)}$ при 25°C	0,034	0,035	0,035
Усадка линейная, %	9	1,4	1,5

При этом улучшение физико-технических свойств происходит, во-первых, за счет образования ячеистой структуры с более массивными силовыми элементами (тяжами) ячеистой структуры, во-вторых, за счет «механического зацепления» полимера внутризерновой поверхностью открытопористых частиц ВПП.

Высокая дисперсность ЖОШ и хорошая смачиваемость частиц смолой ($\Delta H_{\text{см}} = -1,02 \text{ Дж/г}$) позволяет ввести в композицию до 40-50 масс.ч. наполнителя без значительного изменения технологических параметров. Кратность вспенивания и вязкость остаются практически неизменными (рис.8), при этом формируется высоконаполненный карбамидный пенопласт с низким значением линейной усадки (всего 1%), прочность которого на порядок выше прочности ненаполненного пенопласта (рис.9). Обусловлено это, вероятно, тем, что в ЖОШ присутствует около 30% наноразмерных частиц, следствием чего является увеличение эффективного размера частичек наполнителя и увеличение размера узлов ячеек.



Рис. 8. Зависимость вязкости смолы (1) и кратности вспенивания пеномассы (2) от концентрации ЖОШ (на 100 масс. ч. смолы)

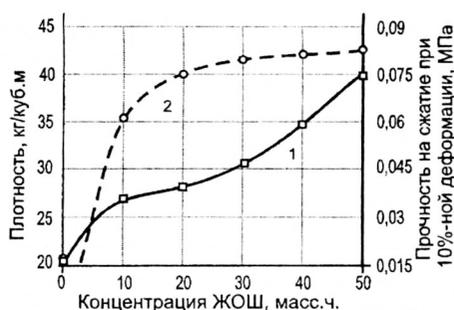


Рис. 9. Зависимость плотности (1) и прочности (2) пенопласта от концентрации ЖОШ (на 100 масс. ч. смолы)

Структура с наименьшим размером пор (почти 70% ячеек размером менее 20 мкм), способствует снижению конвективной составляющей теплообмена. Поэтому даже при значительном содержании высокоплотного наполнителя коэффициент теплопроводности наполненного пенопласта остается практически неизменным (табл.4).

Усиление карбамидных пенопластов наполнением позволило улучшить эксплуатационную стабильность основных свойств теплоизоляционного материала. При повышенных температурах (до +60⁰С) и после 60 циклов температурно-влажностных воздействия (1 цикл: 8 часов при +20⁰С и влажности 97%; 16 часов при -30⁰С; 8 часов при +20⁰С; 16 часов при +60⁰С) наилучшей стойкостью обладают карбамидные пенопласты, наполненные доломитом и ОВТЭЦ.

Таким образом, по всем показателям рекомендуемые композиции наполненных карбамидных пенопластов превышают современные карбамидные пенопласты низкой плотности: по прочности в 10 раз, модулю деформаций на 95 %, и имеют меньшую на 60 % сорбционную влагеёмкость и в 14 раз меньшую линейную усадку (табл. 4). И все это при сохранении высоких теплозащитных свойств и улучшении пожаробезопасности и санитарно-токсикологических показателей (уменьшение содержания свободного формальдегида).

В случае использования химически активных наполнителей воздушно-механическое вспенивание пеномассы сопровождается дополнительным газообразованием, что приводит к улучшению агрегативной устойчивости пеномассы и позволяет одновременно заливать большие по высоте (до 2,5 метров) полости ограждающих конструкций.

В рамках молодежных инновационных проектов РТ «Идея-1000» за счет средств, выделенных ИВФ РТ и Фондом содействия развитию малых форм предприятий в научно – технической сфере, выпущена опытно-промышленная партия усиленных карбамидных пенопластов объемом 100 куб.м. по рецептурам, представленным в табл.4. Характеристики пенопластов, представленных в табл.4, даны для промышленных образцов.

Таблица 4

Свойства карбамидных пенопластов

Показатель	Содержание наполнителя и кислоты, в масс. ч. (100 масс.ч. КФС, 100 масс. ч. воды, 0,75 масс.ч. АБСК)					
	H ₃ PO ₄ -8	АНО-3 H ₃ PO ₄ -10	ОВТЭЦ-5 H ₃ PO ₄ -12	Доломит-7 H ₃ PO ₄ -12	ЖОШ-20 H ₃ PO ₄ -8	ВПШ (фр. < 160 мкм)-5 H ₃ PO ₄ -8
Плотность, кг/м ³	<u>20</u> 22	<u>33</u> 34	<u>28</u> 28,5	<u>30</u> 30,5	<u>43</u> 44	<u>38</u> 39
Прочность на сжатие при 10%-ной линейной деформации, МПа	<u>0,007</u> 0,004	<u>0,035</u> 0,045	<u>0,065</u> 0,060	<u>0,062</u> 0,060	<u>0,07</u> 0,065	<u>0,038</u> 0,035
Прочность на изгиб, МПа	0,001	0,004	0,004	0,004	0,007	0,002
Модуль упругости, МПа	0,07	1,1	1,5	1,2	1,7	0,8
Влажность, %	8	6	5	5	3	4
Сорбционное увлажнение за 24 часа, масс. %	20	13	8	10	9	12
Водопоглощение за 24 часа, об. %	17	15	11	10	7	12
Коэффициент теплопроводности при 25 ⁰ С, Вт/(м К)	<u>0,034</u> 0,039	<u>0,035</u> 0,037	<u>0,034</u> 0,035	<u>0,036</u> 0,035	<u>0,037</u> 0,038	<u>0,035</u> 0,036
Усадка линейная, %	9	1,3	0,7	0,9	1,1	1,5
Потеря прочности пенопласта на цементно-песчаной стяжке (1000ч. при 97%-ной влажности), %	30	20	15	17	8	12
Количество свободного формальдегида, %	0,35	0,16	0,20	0,25	-	0,16
Себестоимость 1 м ³ пенопласта, руб.	1020	1035	1035	1038	1038	1030

Примечание:

числитель – показатель свойств в исходном состоянии

знаменатель – показатель свойств после 60 циклов температурно-влажностных воздействий

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность и эффективность усиления «химическим наполнением» карбамидных пенопластов, получаемых сочетанием воздушно-механического пенообразования и газообразования за счет химического взаимодействия компонентов системы с химически активными наполнителями. Установлена эффективность усиления карбамидных пенопластов адсорбционно-активным высокопористым и ультратонкодисперсным наполнителем, содержащим наноразмерные частицы.

2. Для разработки усиленных карбамидных пенопластов осуществлен выбор наполнителей из числа неорганических техногенных отходов и природных карбонатсодержащих пород. Анализ химического, минерального, и гранулометрического состава наполнителей позволил выдвинуть рабочие гипотезы о механизме влияния наполнителей на комплекс технологических и эксплуатационных свойств кар-

бамидных пенопластов. Все рассмотренные наполнители могут быть использованы в качестве эффективных модификаторов, усиливающих карбамидные пенопласты. В качестве адсорбционно-активного высокопористого наполнителя был выбран ВПП, ультратонкодисперсного – ЖОШ, а в качестве химически активных наполнителей – АНО, ОВТЭЦ и доломит.

3. Показана специфика «химического наполнения», проявляющаяся во влиянии реакции взаимодействия химически активных наполнителей на процесс формирования ячеистой структуры карбамидных пенопластов. Выделяющийся при взаимодействии кислоты с доломитом и ОВТЭЦ углекислый газ приводит к росту кратности вспенивания, что позволяет получить высокопрочный пеноматериал низкой плотности. Эффект усиления связан с образованием привитых металлополимеров в результате химической сшивки гидроксидами кальция и магния молекул карбамидоформальдегидной смолы, протекающей параллельно с поликонденсационным отверждением.

4. Выявленное повышение прочности химически наполненных карбамидных пенопластов определяется как формированием однородной мелкоячеистой структуры с узким распределением ячеек по размерам и меньшей разнотолщинностью элементов структуры, так и конденсационным наполнением, заключающимся в образовании в полимерной матрице тонкодисперсных (в том числе наноразмерных) частиц фосфатов кальция, магния и алюминия, «армирующих» межпоровые перегородки карбамидного пенопласта.

5. Показано, что технологические свойства формирующегося пенополимера зависят от фракционного состава ВПП и адсорбционных процессов на их поверхности. Пористая структура ВПП позволяет получить усиленный карбамидный пенопласт с высокими физико-механическими свойствами при сохранении высоких теплотехнических характеристик. Выявлена наиболее эффективная для наполнения фракция ВПП (менее 160 мкм).

6. Установлено, что высокое наполнение пенопласта ультратонкодисперсными частицами железистоокислого шлака (до 40 масс.%) не изменяет реологические параметры пеномассы, что позволяет формировать ячеистую структуру, реализующую свойства высоконаполненной полимерной матрицы, а именно увеличение прочности в 10 раз, снижение усадки в 9 раз и сорбционного увлажнения в 2,5 раза.

7. Исследование изменения свойств карбамидных пенопластов с течением времени в условиях, соответствующих эксплуатационным, а именно температурно-влажностным воздействиям (1 цикл: 8 часов при +20°C и относительной влажности 97%; 16 часов при -30°C; 8 часов при +20°C; 16 часов при +60°C) показало, что наполнение карбамидных пенопластов повышает их эксплуатационную стабильность. При циклическом температурно-влажностном воздействии в течение 60 циклов, соответствующих 20 условным годам эксплуатации, снижение прочности на сжатие для карбамидного пенопласта, наполненного доломитом и ОВТЭЦ, составляет 6-7%; АНО- 13%; ВПП- 18%; ЖОШ – 8,5%, а для ненаполненного аналога – 33%.

8. Определены оптимальные рецептуры усиленных карбамидных пенопластов с следующим содержанием наполнителей (масс.ч. на 100 масс.ч. смолы): АНО-3, ОВТЭЦ- 5, доломит – 7, ЖОШ – 20, ВПП (фр. < 160 мкм)- 5 и разработана

технология их производства и применения в ограждающих конструкциях. Высокий комплекс технологических и технических показателей, в том числе, эксплуатационная стабильность, позволяет рекомендовать их в качестве эффективного строительного теплоизоляционного материала в ограждающих конструкциях зданий и сооружений;

9. Результаты исследований воплощены в технических решениях:

- разработаны ТУ 5772-034-02069622-2008 «Теплоизоляционный карбамидный ПЕНОГАЗОПЛАСТ» и составлены технические рекомендации по применению усиленных карбамидных пенопластов в различных вариантах конструкций в качестве теплоизоляционного материала (трехслойные ограждающие конструкции с защитными слоями на точечных связях, ограждающие конструкции мансард и чердачных перекрытий, полы на лагах по подстилающему бетонному слою или железобетонному перекрытию и т.д.);

- техническая новизна подтверждена Патентом РФ №2294344 «Композиция для получения теплоизоляционного материала» по заявке 2006108031/04 от 28.02.2006;

- выпущена опытно-промышленная партия (100 м³) усиленного карбамидного пенопласта на предприятии ООО «КОРН» г. Казань;

- проект по организации производства усиленного карбамидного пенопласта включен в каталог III Казанской венчурной ярмарки.

Основное содержание работы опубликовано в следующих работах:

1. Старовойтова И.А., Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А. Химическое наполнение поликонденсационных пенопластов / Тез. докл. XI Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». -Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2004.- С. 4.

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

3. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация карбамидных пенопластов пористыми минеральными наполнителями / Сборник трудов X академических чтений РААСН «Достижения, проблемы и направления развития теории и практики строительного материаловедения». - Пенза-Казань, 2006 .- С. 305-307.

4. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А. Получение усиленных карбамидных пенопластов / Межвузовский сборник научных трудов «Пластмассы со специальными свойствами». - Санкт-Петербург, 2006.-С. 99-101.

5. Мубаракшина Л.Ф. Обоснование выбора наполнителей для усиления карбамидного пенопласта / Сб. научных трудов докторантов и аспирантов. Материалы 58-й республиканской научной конференции.- Казань, 2006.- С. 99-102.

6. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Технологические особенности усиления карбамидных пенопластов / Сб. докл. Международной научно-практической конференции «Научные исследования, наносистемы и ресурсосберегающие технологии в строительстве».- Белгород, 2007.- С. 216-218.

7. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Модификация карбами- доформальдегидных смол для создания усиленных пенопластов / Тез. докл. Треть-

ей международной школы по химии и физикохимии олигомеров.- Москва-Черноголовка-Петрозаводск, 2007.- С. 119.

8. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Ганеева Ю.М., Юсупова Т.Н. Влияние дисперсности активного наполнителя на свойства карбамидного пенопласта / Тез. докл. XIV Всероссийская конференция «Структура и динамика молекулярных систем». - Москва-Йошкар-Ола-Уфа-Казань, 2007.- С. 4.

9. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Структура и свойства карбамидных пенопластов с химически активными наполнителями / Изв. вузов. Строительство.- 2008.-№6.- С. 46-49.

10. Магдеев У.Х., Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г. Разработка эффективных карбамидных пенопластов / Периодическое научное издание РААСН «Вестник отделения строительных наук».- Белгород, 2008.- №12.-С. 279-285.

11. Мубаракшина Л.Ф., Абдрахманова Л.А., Хозин В.Г., Еганов В.Ф. Композиция для получения теплоизоляционного материала. Патент РФ №2294344.

Корректурa автора
Подписано в печать 19.11.2008.
Форм. 60x84 1/16. Печать ризографическая.
Бумага тип №1. Печ. л. 13. Тираж 100. Заказ 580.

ПМО КГАСУ
420043, Казань, Зеленая, 1

10