

УДК 667.633.2

НОВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ И ОГНЕЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. ЛЕВИЧЕВ, П.М. ВАЛЕЦКИЙ, Н.Г. ПАВЛЮКОВИЧ, И.П. СТОРОЖУК⁺

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, 119991 г. Москва, Россия.

Для замены феноло-формальдегидной смолы в производстве минераловатных изделий в ИНЭОС РАН разработано полисиликатное связующее «Крелан». Новое связующее апробировано на действующих производственных линиях, реализующих различные способы получения минераловатных изделий. Опытные партии плит испытаны по ГОСТ 9573-2012, выявлено хорошее соответствие свойств полученных изделий регламентированным в нем характеристикам. Получаемые на новом связующем плиты не горючи во всем диапазоне содержания связующего, что позволяет использовать данную продукцию при температурах выше заявленной для плит на основе феноло-формальдегидной смолы (800÷900 °С вместо 400 °С).

Ключевые слова: полисиликатное связующее, минераловатные изделия, теплоизоляционные изделия, огнезащитные изделия.

Введение

Для производства минераловатных теплоизоляционных изделий широко используют связующее на основе феноло-формальдегидной резольной смолы (ФФС). Основные факторы, определяющие выбор связующего именно этого типа: доступность и простота производства ФФС, относительно низкая цена, хорошие технологические свойства (растворимость низкомолекулярной реакционноспособной смолы в воде, быстрое отверждение при повышенной температуре). Кроме того, изделия на этом связующем имеют высокие физико-механические показатели, обладают стабильностью в процессе эксплуатации, водостойкостью [1, 2].

Однако отверждение ФФС никогда не бывает полным, поэтому изделия, содержащие эти смолы, выделяют опасные для здоровья человека фенол и формальдегид. Фенол (ПДК максимально разрешенная 0,05 мг/м³, среднесуточная 0,003 мг/м³) вызывает поражения центральной нервной системы, почек, печени, органов дыхания и сердечно-сосудистой системы. Формальдегид (ПДК максимально разрешенная 0,01 мг/м³, среднесуточная 0,001 мг/м³) вызывает аллергию, злокачественные опухоли, лейкемию и мутационные изменения в организме человека [3–5].

Кроме того, у ФФС есть и другие недостатки: короткий срок хранения (от 28 до 40 суток в зависимости от марки смолы), низкая концентрация то-

варных водных растворов, повышенное содержание свободного фенола и формальдегида, нестабильность качества продукта от партии к партии, горючесть отвержденного продукта, а также жесткие требования к температурам хранения и перевозки растворов ФФС (от 10 до 20 °С). Нарушение температурного режима приводит к необратимому расслоению или отверждению связующего, что создает дополнительные проблемы в производстве теплоизоляционных материалов в отдаленных районах, особенно районах Севера и Крайнего Севера РФ [6].

Именно поэтому в последние 15–20 лет во всем мире активно ведутся работы по улучшению качества феноло-формальдегидных смол и поиску альтернативных экологически безопасных связующих для производства теплоизоляционных материалов, древесно-стружечных плит и других изделий, содержащих ФФС [7].

Разработку новых типов ФФС проводят в следующих направлениях: снижение содержания свободных мономеров и летучих органических веществ, повышение стабильности свойств при хранении, увеличение содержания «сухого остатка», повышение стабильности свойств отвержденных смол во времени и при высоких температурах, снижение себестоимости продукции [7].

Среди альтернативных связующих, опробованных в разные годы и в разных странах, можно отметить битумсодержащие составы, силикатные дис-

⁺ Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: storozhuk-ip@inbox.ru.

персии, композиции на основе жидкого стекла и цемента, водные растворы бентонитовой глины, алюмо-хромфосфатные связки. Наибольшее практическое применение нашли связующие на основе сахаров фирмы «Knauf» и акриловых смол фирмы «Rohm-Hass», однако их применение ограничено производством минераловатных плит малой плотности, так как изделия высокой плотности имеют низкие, по сравнению с плитами на основе ФФС, механические свойства. Кроме того, эти бесфенольные связующие имеют значительно большую стоимость по сравнению с ФФС [7].

Цель работы – замена фенольно-формальдегидных резолов минеральным связующим, полученным химической модификацией натриевых силикатов состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ – товарное жидкое стекло (ЖС).

Результаты и их обсуждение

Клеящие и связующие свойства жидкого стекла общеизвестны: его применяют в производстве картона, антисептических пропиток, жаростойких замазок, теплостойких литьевых форм в металлургии, в строительстве [8]. Привлекательность жидкого стекла как потенциального конкурента ФФС обусловлена такими факторами как низкая стоимость, полная негорючесть и экологическая безопасность, стабильность при хранении и перепадах температур, в том числе при чередовании процессов замораживания-оттаивания.

К недостаткам этого материала можно отнести растворимость в воде твердых стекол, хрупкость этих стекол и взаимодействие с углекислым газом, находящимся в окружающей атмосфере. Кроме того, замена ФФС при производстве минераловатных плит на альтернативное связующее возможна только при использовании существующих производственных линий. Поэтому новое связующее разрабатывалось как состав на водной основе способный отверждаться при нагревании по режиму близкому к режимам отверждения феноло-формальдегидной смолы.

Снижения водорастворимости твердых стекол добиваются путем добавления отвердителей, среди которых хлориды кальция, бария, алюминия, кремнефтористый натрий, эфиры органических кислот, а также эфиры угольной и кремневой кислот. Этот прием широко применяют при использовании жидкого стекла в качестве средства для закрепления грунтов и связующего в различных наполненных замазках и огнеупорных составах [9]. Также известно, что водостойкость и устойчивость к карбонизации полисиликатов, из которых состоят твердые стекла на основе жидкого стекла, значительно возрастают при увеличении силикатного модуля, то есть мольного соотношения $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ [8].

В результате проведенного исследования разработано полисиликатное связующее «Крелан», представляющее собой многокомпонентный водный раствор полисиликата (силикатный модуль $3,3 \div 3,5$),

солевых и упрочняющих добавок. В отличие от ФФС связующее «Крелан» может храниться в закрытой таре при температуре от -60 до $+50$ °С длительное время (не менее 3 лет), не боится многократных циклов «замораживание–оттаивание», оно полностью негорючее и экологически безопасное. Стоимость продукта близка к стоимости ФФС, технология отработана при выпуске опытных партий по 3 тонны каждая, возможности производства составляют от 60 до 120 тонн в месяц.

Этот материал способен необратимо отверждаться в течение нескольких минут при нагревании до $180 \div 220$ °С и после термоотверждения полностью теряет способность растворяться в воде. Благодаря этому, «Крелан» можно применять для производства теплоизоляционных и огнезащитных минераловатных плит, картона, огнеупорных силикатных красок и обмазок.

Известно, что в промышленности минераловатные плиты различной жесткости могут быть получены несколькими способами: приготовлением и фильтрацией гидромассы, проливом минераловатного ковра раствором связующего и напылением связующего на вату с последующей сушкой сформированного с помощью валков изделия. Наиболее производительным является последний способ, но с практической точки зрения представлялось важным опробовать все три способа [10–12].

Товарный продукт «Крелан» представляет собой концентрированный водный раствор (около 50% по сухому остатку), поэтому перед использованием состав разбавляют водопроводной или деионизированной водой до нужной концентрации. В каждом отдельном случае необходимо подбирать консистенцию связующего раствора для методов гидро-массы, пролива или напыления в производстве минераловатных плит, картона, красок или обмазок.

Получение минераловатных изделий на полисиликатном связующем «Крелан» способом гидромассы осуществлено на производственной линии НПП «Теплограждение» (г. Апрелевка, Московская область). Были изготовлены минераловатные плиты высокой плотности (от 150 до 220 кг/м³) толщиной от 20 до 100 мм и размерами в плоскости 500×500 мм. Полученные плиты водостойки, имеют высокие прочностные характеристики, хорошо сохраняют геометрическую форму при транспортировке. Изделия выдерживают пламя газовой горелки, абсолютно не горючи и не выделяют вредных веществ при нагревании. Однако следует отметить, что в настоящее время число производственных линий, где применяется данный малопроизводительный способ получения минераловатных изделий, в том числе сложной формы, крайне мало.

Более производительный и более распространенный способ пролива связующего был опробован при получении базальтового картона толщиной 5 мм в ОАО «Ивотстекло» (пос. Ивот, Брянская область). Полученный картон имел хорошие прочностные характеристики, был абсолютно не горюч и использо-

Таблица 1 – Свойства полужесткой минераловатной плиты на полисиликатном связующем «Крелан»

№	Показатель и его размерность	Плиты на полисиликатном связующем		Плиты той же плотности на основе ФФС, марка ПП-70
		Влажные образцы	Образцы, досушенные в камере полимеризации	
1	Плотность, кг/м ³	75	75	65÷75
2	Прочность на сжатие при 10% деформации, кПа, не менее	6,2÷6,5	7,6÷9,1	8,0
3	Влажность, % по массе, не более	3÷10	0,6÷1,1	1
4	Водопоглощение при частичном погружении, % по массе, не более	–	12	20

ван в качестве пробной партии базальтового картона для огнезащиты лифтовых кабин.

Кроме того, способ пролива успешно опробован при формовании базальтового картона толщиной 20 мм на производственной линии ООО НПП «СИГМА» (г. Воткинск). Полученный картон был использован для огнезащиты перегородок подземных помещений.

Наибольшую проблему представляла адаптация разработанного полисиликатного связующего к высокопроизводительным процессам его напыления на минеральную вату в камере волокнообразования, так, как это делается при напылении ФФС. Работу проводили совместно с ООО «КРЕЛАН НТЦ», ООО «Центр нанотехнологий и наноматериалов Республики Мордовия», «ООО «Евроизол» (г. Ульяновск). Во-первых, было выяснено, что раствор «Крелана» коагулирует под действием отложений ФФС в трубопроводах подачи связующего к форсункам, несмотря на их предварительную тщательную промывку водопроводной водой. Во-вторых, были значительные проблемы с подбором режимов сушки отформованной плиты в печи полимеризации: серия опытных партий плит различной толщины были недосушены, что сказалось на их свойствах.

Необходимая плотность плит достигалась за счет повышения содержания связующего в интервале от 8 до 12% и увеличения давления подпрессовки в камере тепловой обработки.

При решении проблем с подбором условий сушки были получены две опытные партии минераловатных плит размером 1200×600×50 мм и плотностью 75 и 160 кг/м³. Объем кондиционной плиты составил 4,0 и 10,8 м³. Полученные минераловатные изделия прошли испытания согласно ГОСТ 9573-2012 [13]. Свойства полужестких плит с плотностью 75 кг/м³ приведены в табл. 1.

Видно, что недосушенные образцы не обладают свойствами, соответствующими требованиям ГОСТ 9573-2012 [13]. При этом образцы, которые дольше пребывали в камере полимеризации с остановленной транспортной лентой, соответствовали требованиям ГОСТ 9573-2012 для полужестких плит.

Согласно [13] плиты полужесткие могут эксплуатироваться в качестве ненагруженной тепло-, звукоизоляции скатных крыш, полов, потолков, внутренних перегородок, легких каркасных конструкций, трехслойных облегченных стен малоэтажных зданий из кирпича, газобетонных и др. блоков; тепловой изоляции промышленного оборудования при температуре изолируемой поверхности от –60 °С до +400 °С.

В табл. 2 приведены результаты испытаний плит повышенной жесткости, полученных способом напыления связующего «Крелан». Эти характеристики свидетельствуют о том, что плиты на новом полисиликатном связующем по механической прочности несколько проигрывают плитам на основе ФФС. Однако следует отметить, что твердые плиты и плиты повышенной жесткости на фенольных смолах относятся к группам горючести Г-1 и Г-2, тогда как связующее «Крелан» относится к негорючим материалам (группа горючести НГ).

При сравнении данных по водопоглощению, приведенных в табл. 1 и 2, следует отметить, что при выпуске опытных партий плит на новом связующем использовали эмульсии гидрофобизаторов различных марок. Связующее «Крелан» имеет сильнощелочную реакцию и не все гидрофобизаторы подходят для использования с ним.

На рисунке представлено фото, демонстрирующее выпуск опытной партии плит повышенной жесткости нормированной длины на новом связую-

Таблица 2 – Свойства жесткой минераловатной плиты на полисиликатном связующем «Крелан»

№	Показатель и его размерность	Плиты на полисиликатном связующем	Плиты той же плотности на основе ФФС, марка ППЖ-160
1	Плотность, кг/м ³	150÷160	150÷170
2	Прочность на сжатие при 10% деформации, кПа, не менее	максимум 37,8; минимум 27,5; среднее значение 31,2	40
3	Прочность на сжатие при 10% деформации после сорбционного увлажнения, кПа, не менее	максимум 26,6; минимум 10,3; среднее значение 18,6	35
4	Влажность, % по массе, не более	0,47	1
5	Водопоглощение при частичном погружении, % по массе, не более	максимум 77; минимум 38; среднее значение 57,5	12

щем «Крелан» в ООО «Евроизол» (г. Ульяновск).

Согласно [13] плиты повышенной жесткости могут эксплуатироваться в качестве тепло-, звукоизоляции, подвергающейся нагрузке в плоских кровлях из профилированного настила или железобетона без устройства цементной стяжки или выравнивающего слоя; тепловой изоляции фасадов зданий с последующим оштукатуриванием или устройством защитно-покрывного слоя; теплоизоляционного слоя в трехслойных панелях для стеновых и кровельных конструкций; тепловой изоляции промышленного оборудования при температуре изолируемой поверхности от минус 60 °С до плюс 400 °С. На данном этапе наработанные минераловатные плиты использованы для устройства межкомнатных перегородок в офисном помещении (г. Саранск).



Рисунок – Нарезка плит после выхода материала из камеры тепловой обработки

Выводы

Разработанное в ИНЭОС РАН новое полисиликатное связующее «Крелан» апробировано на действующих производственных линиях, реализующих различные способы получения минераловатных плит и картона. Опытные партии плит испытаны по ГОСТ 9573-2012, выявлено хорошее соответствие

свойств полученных плит регламентированным в нем характеристикам. Получаемые на новом связующем плиты не горючи независимо от содержания связующего, что позволяет использовать данную продукцию при температурах выше заявленной для плит на основе феноло-формальдегидной смолы. Лабораторные исследования показали, что плиты на новом связующем не претерпевают изменений вплоть до 800+900 °С. Кроме того, минераловатные изделия на новом связующем экологически безопасны и не выделяют канцерогенных и ядовитых веществ в процессе их эксплуатации.

Литература

1. Кноп А., Шейб В. Фенольные смолы и материалы на их основе. – М.: Химия, 1983. – 280 с.
2. Джигирис Д.Д., Махова М.Ф. Основы производства базальтовых волокон и изделий. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 416 с.
3. Крамаренко В.Ф. Токсикологическая химия. – Киев: Выща шк., 1989. – 447 с.
4. Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека, Прил. 2 к нормативам ГН 1.1.725-98 от 23 декабря 1998 г. № 32.
5. Вредные вещества в промышленности, том 1-3. Под ред. Н.В. Лазарева и Э.Н. Левиной.– Л., Химия. 1977 г. Том I. Органические вещества. – Л., «Химия», 1976. – 592 с.
6. ГОСТ 20907-75. Смолы фенолоформальдегидные жидкие.
7. Юнусов Р.И. Обзор экологически чистых связующих для производства теплоизоляционных материалов. // Базальтовые технологии. – 2013, №1. – С. 64-67.
8. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
9. Борсук П.А., Лясс А.М. Жидкие самотвердеющие смеси. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
10. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, 1980. – 399 с.
11. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
12. Бобров Ю.Л., Овчаренко Е.Г., Шойхет Б.М., Петухова Е.Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции. – М.: ИНФРА-М, 2003. – 268 с.
13. ГОСТ 9573-2012. Плиты из минеральной ваты на синтетическом связующем теплоизоляционные. Технические условия.

Levichev A.N., Valetsky P.M., Pavlyukovich N.G., Storozhuk I.P.

A new binder for mineral-wool heat insulating and fire-proof materials.

INEOS RAS has developed polysilicate binder “Krelan” for replacing phenol formaldehyde resin in manufacture of mineral-wool products. The new binder was put to an evaluation test on operating manufacturing lines that realize various processes for mineral-wool products. Pilot scale batches of the plates were tested in accordance with GOST-9573-2012, good agreement was found between the characteristics specified in it and the properties of the obtained products. Rock wool plates produced on the basis of the new binder are non-combustible within the whole range of the binder content; this makes it possible to use these products at the temperatures (800–900 °C) higher than that claimed for plates made from phenol formaldehyde (400 °C).

Keywords: polysilicate binder, mineral-wool products, heat insulating products, fire-proof products.

Поступила в редакцию 06.03.2017.

© А.Н. Левичев, П.М. Валецкий, Н.Г. Павлюкович, И.П. Сторожук, 2017.