

УДК 677.529 (575.2)(04)

## КОМПЛЕКСНОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛИТ ИЗ БАЗАЛЬТОВОЙ ВАТЫ НА ОСНОВЕ БИОПОЛИМЕРОВ

***В.П. Макаров, И.А. Недзельский***

Изложены возможности применения биополимеров в производстве экологически чистых теплоизоляционных изделий из базальтового волокна. Обосновано применение декстринов, белоксодержащих веществ в качестве связующих полимеров в минераловатном производстве.

*Ключевые слова:* базальтовое волокно; биополимер; крахмал; реакция Майяра; сканирующая электронная микроскопия; теплоизоляционные изделия; термореактивное связующее.

Примером энергосберегающих технологий может служить применение в строительстве эффективных теплоизоляционных материалов [1]. Использование теплоизоляции не только сокращает потребление энергии, но и уменьшает связанное с этим поступление вредных газов.

При использовании теплоизоляционных материалов возникают вопросы их долговечности, огнестойкости, влагостойкости, экологической безопасности и стоимости. Одним из таких материалов, отвечающим перечисленным выше требованиям, является минеральная вата. Минеральная вата – рыхлый, бесформенный материал, что затрудняет его применение. Поэтому из нее изготавливают изделия, имеющие форму плит, матов и т.п., стремясь частично связать волокна материала между собой. Связывание волокон осуществляют различными методами. Один из них – это введение синтетического термореактивного связующего с помощью форсунок с последующей формовкой и термообработкой. В результате получают достаточно прочные штучные теплоизоляционные изделия определенной формы и размера [2]. Следует отметить, что вид введенного органического связующего на теплопроводность плит существенного влияния не оказывает.

В настоящее время большинство предприятий, выпускающих теплоизоляционные изделия из минеральной ваты, используют в качестве термореактивного связующего составы на основе фенолформальдегидных смол. Однако они имеют ряд недостатков: являются дорогостоящим и экологически опасным продуктом, имеющим небольшой срок хранения. Поэтому ведется поиск экологически безвредных связую-

щих, получаемых из возобновляемых источников, отвечающих техническим и экономическим требованиям.

Целью нашего исследования является поиск альтернативного термореактивного связующего полимера, отвечающего перечисленным требованиям, и его применимость к существующим технологиям – аппаратному введению связующего вещества и последующей термообработке.

При оценке стоимости, возобновления, экологической безопасности и распространенности альтернативных вариантов углеводов, биомасса становится реальным их заменителем. В данный момент в мире идет работа по синтезированию и внедрению в производство термореактивных смол и биополимеров [3] из биологического сырья. Одним из важнейших и распространенных биополимеров является крахмал, состоящий из смеси полисахаридов амилозы и амилопектина. Его термопластические свойства широко известны. Крахмал пластифицируется под действием таких пластификаторов, как глицерин и вода. Поэтому он был выбран в качестве основы термореактивного связующего вещества. Но использование нативного крахмала связано с рядом трудноразрешимых задач: крахмал практически не растворим в холодной воде, образуя неустойчивые суспензии с достаточно крупными частицами (до 0,1 мм). Это вызывает седиментацию частиц крахмала на дне емкостей, трубопровода, засорение распыляющих форсунок, скопление частиц крахмала на поверхности минераловатного ковра. В горячей же воде крахмал образует коллоидный раствор, который при необходимой

для применения концентрации имеет достаточно большую вязкость, что влечет за собой ряд сложностей, а именно – нагрев большого количества воды, увеличения давления для распыления связующего, неравномерное его распределение в объеме минераловатного ковра и др.

Вязкость крахмального клейстера можно снизить путем введения в него сильных минеральных кислот ( $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ). Вязкость клейстера снижается вследствие гидролиза амилозы и амилопектина до декстринов или глюкозы, где кислота выступает в качестве катализатора. Существующие методики [4] используют данное свойство крахмальных клейстеров, но вследствие невозможности удаления из реакционной смеси катализатора имеет место окисление металлических деталей, кроме того, работа с кислотой всегда сопровождается выделением ее паров.

Было предложено использовать свойство сухого крахмала при температурах выше  $130^\circ C$  образовывать декстрины, легко растворимые даже в холодной воде [5]. Эмпирически была установлена температура и продолжительность термообработки крахмала для получения продукта с достаточной степенью декстринизации. Таким образом, технология приготовления связующего сводится к термообработке крахмала с последующим разведением декстрина в воде. Полученные в лаборатории плиты базальтовых волокон на таком связующем имеют достаточно хорошие механопрочностные показатели. Наиболее эффективным испытанием для определения качества связующих веществ является испытание на отрыв волокон друг от друга с приложением сил, направленных перпендикулярно плоскости ориентированных слоев ваты в изделии. В месте соединения двух волокон под действием растягивающих сил могут происходить разрушения трех видов: адгезионные, когезионные и смешанные. Ввиду трудности испытаний минераловатных изделий на разрыв поперек ориентированных слоев, ограничились определением упругости образцов под удельными сжимающими нагрузками [6]. Но изделия, полученные с помощью связующего на основе декстрина, имеют существенный недостаток: полимерные пленки частично растворяются в воде, что недопустимо в условиях эксплуатации.

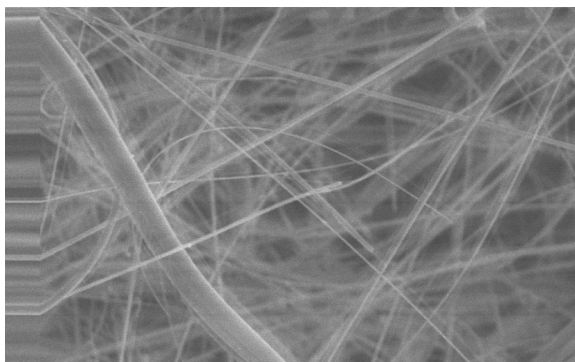
Для решения данной проблемы было предложено использовать реакцию Майяра [7]. Суть ее заключается во взаимодействии между аминокислотами и веществами, содержащими карбонильную группу, при нагревании. Начальная

стадия протекания данной реакции описана в работе [7]. При дальнейшем нагреве в результате реакции Майяра образуются практически нерастворимые, гуминоподобные вещества сложной структуры.

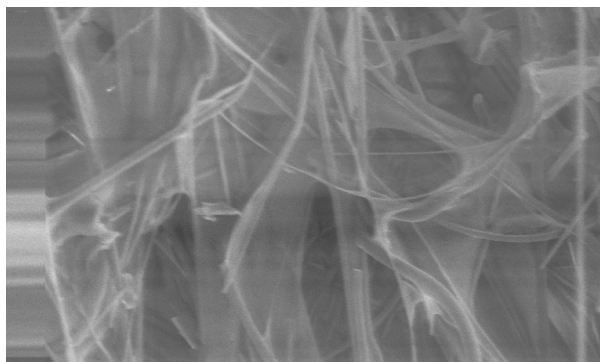
Декстрины в растворе являются веществами, содержащими карбонильную группу. Аминосоединением могут выступать аминокислоты, пептиды, белки. На скорость данной реакции существенное влияние оказывает pH реакционной среды. Поэтому нами была введена в реакционную смесь аммиачная вода до  $pH = 8-10$ . Таким образом, процесс синтеза терморезистивной смолы из декстрина и аминокислоты в щелочной среде является одноступенчатым [8].

Полученные в лаборатории плиты с применением данной терморезистивной смолы имеют удовлетворительные механо-прочностные характеристики. Плиты относительно устойчивы к действию воды, но имеют ряд недостатков, характерных для плит, содержащих в качестве связующего органические соединения [2, 6].

В результате проведенных экспериментов было доказано, что для увеличения эксплуатационных свойств плит из базальтовой ваты необходимо применять композиционное связующее. Полученный в результате реакции полимер, как и большинство других полимерных материалов органического происхождения, является горючим материалом. Для снижения горючести в состав связующего вводят специальные добавки “антипирены” – для предотвращения воспламенения и самостоятельного горения. Еще одним, присущим биополимерам, недостатком является подверженность материала действию бактерий, плесневых грибов и других живых организмов. Данный недостаток устраняется путем введения в состав связующего антисептиков. Антисептиком может служить борная кислота ( $H_3BO_3$ ) или бура ( $Na_2B_4O_7$ ). Также в полимер можно вводить составы, оказывающие комбинированное действие. Введенные добавки не оказывают существенного влияния на адгезионную способность полимера и прочностные показатели плит из базальтового волокна, поскольку содержание их в конечном полимере составляет не более 5 % от массы декстрина. Помимо перечисленных выше добавок в связующее можно вводить гидрофобизирующую добавку – кремнийорганическую жидкость. Введение гидрофобизатора в состав связующего в количестве 0,05 % уменьшает влагопоглощение плит в 2 раза, и немного увеличивает прочность плит [4]. Таким образом, терморезистивная смола, синтезированная из био-



Супертонкое базальтовое волокно без связующего



Супертонкое базальтовое волокно с комплексным связующим

Рисунок 1 – Супертонкое базальтовое волокно при 400-кратном увеличении

полимеров с введенными добавками, отвечает требованиям, предъявляемым к связующему веществу в минераловатных изделиях. Полученные в лаборатории образцы были исследованы с помощью методов сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1).

На рисунке видно достаточно хорошее распределение связующего по волокну, что упрочняет сами волокна [6]. Синтезированная терморезистивная смола обладает высокой адгезионной способностью к волокнам базальтовой ваты, что обеспечивает при небольших объемах вводимого связующего вещества (2–5 %) получение изделий с прочностью и упругостью, отвечающими требованиям эксплуатационных условий:

- достаточной когезией затвердевшего связующего вещества, создающей необходимую прочность скрепления волокон ваты между собой в местах их контактов;
- возможностью регулирования содержания связующего вещества, вводимого в изделия, равномерного распределения его на волокнах ваты, без значительного увеличения теплопроводности изделия, поскольку органические соединения являются плохим проводником теплоты.

Заметим, что связующее синтезировано на основе доступных и возобновляемых сырьевых источников, является экологически безопасным продуктом. Внедрение данного связующего не требует изменений в существующей технологии его введения в минераловатный ковер.

На линии по выпуску теплоизоляционных плит ОАО «Факел» были получены базальтоволоконные плиты на предложенном связующем.

Технические характеристики полученных базальтоволоконных плит представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-механические показатели плит на основе связующих из декстринов и белоксодержащих веществ

| Показатели                              | Значение    |
|---|-------------|
| Плотность, кг/м <sup>3</sup>            | 60          |
| Влажность, %                            | До 3        |
| Содержание органических веществ, %      | До 5        |
| Теплопроводность при 25 °С, Вт/м·К      | 0,040–0,045 |
| Сжимаемость под удельными нагрузками, % | 15          |

Заметим, что данные таблицы 1 удовлетворяют теплофизическим, механо-прочностным и экологическим требованиям, предъявляемым к теплоизоляционным плитам на синтетическом связующем [9].

Таким образом, связующие на основе декстринов, белоксодержащих веществ могут быть успешно использованы для производства базальтоволоконных теплоизоляционных плит.

#### Литература

1. Энергосбережение на основе базальтоволоконных плит / Ж.К. Айдаралиев // Мат. науч.-техн. конф. «Энергосбережение – проблемы, современные технологии и управление», КТУ им. Раззакова. Бишкек, 2003.
2. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. М.: Высшая школа, 1989. С.185–211.
3. Биополимеры – настоящее и будущее / В.П. Буряк // Полимерные материалы. 2005. №11–12. С. 8–10 24–27.

4. *Градов В.А.* Исследование структурообразования и разработка оптимальной технологии производства жестких звукопоглощающих минераловатных плит: автореф. ... канд. техн. наук. М., 1971. С.9–11.
5. *Глюк Н.Г., Жушман А.И., Ладур Т.А., Штыркова Е.А.* Крахмал и крахмалопродукты. М.: Агропромиздат, 1985. 240 с .
6. *Горайнов К.Э., Дубенский К.М., Васильев С.Г., Попов Л.Н.* Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. М.: Стройиздат, 1976. 354 с.
7. Identification of ermeate As High Molecular Weight Maillard Polymers / Viswanathan // Chem. Prod. Res. Dev.1985. Vol. 24. P. 176–177.
8. Дендритные полимеры, получаемые одностадийным синтезом/ М.Н. Бочкарев, М.А. Каткова // Успехи химии. 1995. № 11.
9. ГОСТ 9573–96. Плиты из минеральной ваты теплоизоляционные на синтетическом связующем.