

УДК 658.347:543.544

НОВЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫЕ СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

© Ю.В. Воробьев, Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Ю.Л. Муромцев, И.В. Рогов

Vorobiev Y.V., Zhukov N.F., Mainikova N.F., Muromtsev Y.L., Rogov I.V. New Ecologically Pure Building Materials. The authors develop ecologically pure materials for insulation, decoration and acoustics on the basis of polymers and wastes such as leather chips and phosphogypsum. The compositions, production technology and materials' properties are investigated. An ecological examination is also carried out.

Проблема нехватки традиционных сырьевых ресурсов для строительных материалов повлекла за собой необходимость использования в этой области многочисленных отходов производства и попутных отходов промышленности, таких как кожевенная стружка в качестве наполнителя, фосфогипс в качестве связующего [1, 2]. Себестоимость этих отходов реально сопоставима с затратами на сушку, расфасовку и транспортировку. Причем массовое производство может быть достаточно экономичным на основе местных ресурсов.

При разработке способов получения строительных материалов авторы исходили из следующего:

1. Разрабатываемые материалы должны быть максимально насыщены кожевенной стружкой, т.к. лишь в этом случае будет достигнута надлежащая целесообразность ее утилизации.

2. В составе разрабатываемых материалов должны использоваться широко доступные и не дорогие связующие (строительный гипс, фосфогипс, полимеры). Причем их количество по отношению к кожевенным отходам должно быть по возможности минимальным с учетом обеспечения требуемых физико-механических свойств изделий. Они должны обеспечивать нормальные условия труда на всех стадиях изготовления и эксплуатации изделий и не содержать вредных и токсичных соединений.

3. Разрабатываемые технологии должны быть по возможности ориентированы на минимальную энергоемкость процесса и высокую производительность формовочного оборудования.

В работе были использованы:

- гипсовое связующее из фосфогипса (ТУ 21-36-13-83);

- кожевенные отходы в виде стружки Тамбовского кожевенного производственного объединения;

- дисперсии АК-215-23 (ТУ-6-01-1141-83) и АБВ-16 (ТУ-6-01-1204-79), представляющие собой сополимеры бутилакрилата, винилацетата и метакриловой кислоты в водной среде.

Из всего многообразия строительных изделий авторами были выбраны как наиболее перспективные два направления.

Во-первых, учитывая достаточно низкую плотность кожевенной стружки как при естественной влажности, так и в особенности в воздушно-сухом состоянии, весьма заманчивым представлялось получение серии теплоизоляционных материалов. Вместе с тем необходимо иметь в виду, что большинство теплоизоляционных материалов являются сравнительно дешевыми материалами и при небольших объемах сырьевых ресурсов не могут дать предприятию-изготовителю большой прибыли.

Поэтому в качестве второго возможного направления использования кожевенной стружки была изучена возможность изготовления декоративно-акустических материалов. В коммерческом отношении это направление имеет те преимущества по сравнению с теплоизоляционными материалами, что при примерно равной объемной массе и расходе сырьевых ресурсов акустические материалы имеют в 2,5 - 3 раза меньшую толщину и в 3 - 4 раза большую цену. Однако у этого направления есть и свои недостатки. Так, требования к качеству декоративно-акустических материалов по структурным характеристикам, состоянию поверхности, точности размеров изделий, фактуре и другими показателям значительно выше аналогичных требований к теплоизоляционным материалам. Они к тому же должны обладать вполне определенными звукоизоляционными свойствами, а область их применения ограничена в основном отделкой помещений в промышленных и общественных зданиях.

В ходе проведения работ сырье, материалы и изделия из них подвергались испытаниям в соответствии с требованиями различных стандартов, перечень которых приведен ниже.

1. Определение плотности (объемной массы) плоских изделий и образцов, плотности (объемной массы) рыхлых (сыпучих) волокнистых материалов, влажности материалов, сырьевых масс и изделий, водопоглощения изделий,

предела прочности при сжатии образцов, предела прочности при изгибе, линейной температурной усадки, влагопоглощения (сорбционной влажности) производили по ГОСТ 17177-87 п.п. 6.2; 5.3; 6; 8.3; 12; 13; 17; 7 соответственно.

2. Определение нормального коэффициента звукопоглощения производили по ГОСТ 16297-80 п. 3.

3. Определение коэффициента теплопроводности образцов производили по ГОСТ 7076-86.

Авторами разработана и исследована серия теплоизоляционных материалов ($\lambda = 0,07 \dots 0,085$ Вт/м·К, $\gamma = 200 \dots 250$ кг/м³), практическое применение которых может быть реализовано по аналогии с мешкоперлитом для утепления, например, чердачных перекрытий. Основной компонент материала - измельченные кожевенные отходы, обработанные полимерными веществами, отформованные по специальной технологии и упакованные герметично в полиэтиленовые мешки.

Известно, что прочность материалов, в особенности материалов волокнистой структуры, определяется числом контактных точек между отдельными частицами (волокнами) в единице объема материала. Естественно, что таких контактов тем больше, чем меньше размер частиц [1]. Поэтому использовали измельченную кожевенную стружку. При этом стремились получить распущенные частички кожи, так как это позволило бы еще больше увеличить поверхность соприкосновения отдельных частиц между собой.

Кожевенная стружка, которую перед измельчением сушили при температуре 105 °С до равновесной влажности (5,5 - 6,5 %), характеризовалась насыпной плотностью 160 - 180 кг/м³. Измельчение кожевенной стружки проводили с помощью фрезерно-роторной установки [3].

В качестве полимерного вещества при получении теплоизоляционных материалов применяли дисперсию АБВ-16, которую методом распыления наносили на кожевенную стружку перед формованием. Дисперсия АБВ-16 - тройной сополимер бутадиена, винилацетата и метакриловой кислоты в водной среде, представляет собой жидкость молочно-белого цвета с массовой долей летучих веществ - 46 %.

Результаты исследований свойств декоративно-акустических плит из материалов с содержанием 10 - 35 мас.% кожевенных отходов и до 15 мас.% полимерных добавок (дисперсия АК-215-23) и изготовленных на гипсовом связующем представлены на рис. 1 - 3.

На рис. 1 представлена зависимость предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$, МПа) от содержания дисперсии АК-215-23 (мас.%) в отформованных материалах состава:

1) гипс - 30 мас.%; кожевенный наполнитель - 20 мас.%; вода и полимерная дисперсия АК-215-23 - остальное;

2) гипс - 20 мас.%; кожевенный наполнитель - 15 мас.%; вода и полимерная дисперсия АК-215-23 - остальное.

Из представленных экспериментальных данных следует, что введение в состав материалов дисперсии в количествах более 5 - 10 % существенно не влияет на увеличение прочностных свойств отформованных плит.

На рис. 2 представлена зависимость коэффициента теплопроводности изделий из материала (λ , Вт/м·К) от содержания в его составе кожевенного наполнителя (1) и зависимость коэффициента теплопроводности материала от содержания в его составе дисперсии АК-215-23 (2).

Введение в состав материала размельченного кожевенного наполнителя в количествах до 30 мас.% приводит к существенному снижению значения коэффициента теплопроводности λ (с 0,47 до 0,13 Вт/м·К), а введение дисперсии АК-215-23 к повышению значений λ . Однако при содержании полимерной дисперсии АК-215-23 до 10 мас.% это повышение незначительно и лежит в пределах $\lambda = 0,13 - 0,2$ Вт/м·К.

На рис. 3 представлена зависимость плотности и влагопоглощения изделий от содержания в составе материала кожевенного наполнителя (1, 4) и дисперсии АК-215-23 (2, 3).

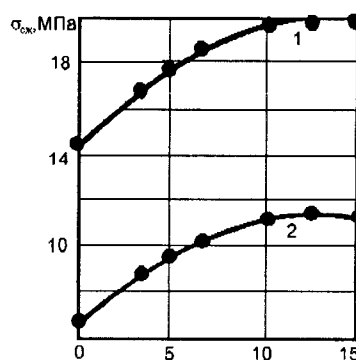


Рис. 1. Зависимость предела прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ от содержания дисперсии АК-215-23 в материалах: 1 - гипс 30 мас.%, кож. наполнитель - 20 мас.%; 2 - гипс - 20 мас.%, кож. наполнитель - 15 мас.%.

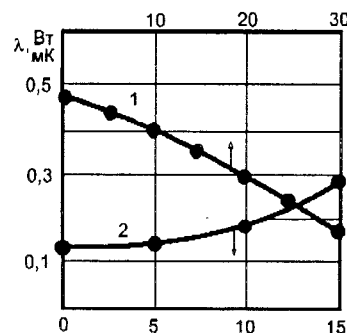


Рис. 2. Зависимость λ от содержания: 1 - кож. наполнителя в материале: гипс - 40 мас.%, АК-215-23 - 5 мас.%; 2 - дисперсии АК-215-23 в материале: гипс - 40 мас.%, кож. наполнитель - 20 мас.%.

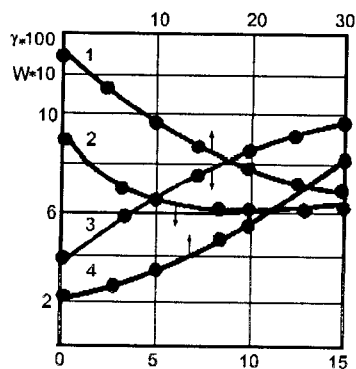


Рис. 3. Зависимость плотности (γ , кг/м³) и водопоглощения (W , мас.%) образцов (1, 4) от содержания кожевенного наполнителя в материале: вода - 30 %, АК-215-23 - 5 %, гипс и наполнитель - остальное. Зависимость плотности и водопоглощения образцов (2, 3) от содержания дисперсии АК-215-23 в материале: гипс - 30 %, наполнитель - 20 %, вода и дисперсия - остальное.

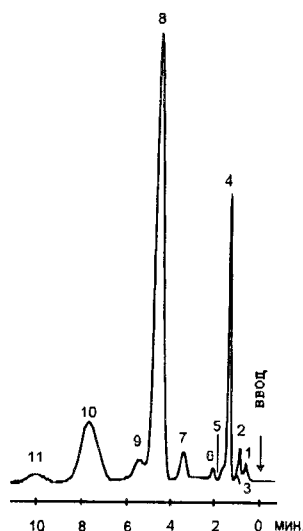


Рис. 4. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из дисперсии АК-215-23. Метанол (2), ацетон (3), винилацетат (4), пропанол (6), бутанол (9), бутилацетат (8), дибутиловый эфир (10), не идентифицированы (1, 5, 7, 11).

Плотность изделий (декоративно-акустических плит) уменьшается при введении в состав материала кожевенного наполнителя (при 30 мас.% наполнителя плотность уменьшается в 2 раза с 1300 до 680 кг/м³). Увеличение плотности изделий декоративно-акустического назначения при введении в состав материала полимерной дисперсии АК-215-23 (для материала: 30 мас.% гипса, 20 мас.% кожевенного наполнителя) наблюдается с 400 до 950 кг/м³. Водопоглощение уменьшается существенно уже при 5 мас.% дисперсии АК-215-23 в составе материала.

В процессе экологической экспертизы проектов зданий и помещений наиболее важной является санитарно-химическая экспертиза, отвечающая на вопрос: какие вредные вещества и в каких концентрациях могут выделяться в

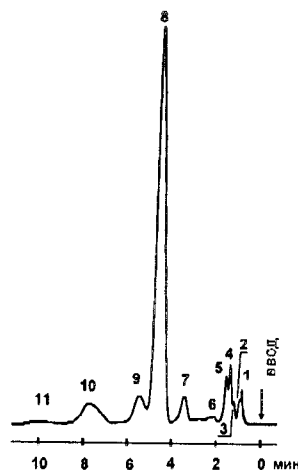


Рис. 5. Хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из дисперсии АБВ-16. Метанол (1), ацетон (2), этанол (3), винилацетат (4), пропанол (6), бутанол (9), бутилацетат (8), дибутиловый эфир (10), не идентифицированы (5, 7, 11).

воздух помещений из синтетических строительных материалов и конструкций в условиях, моделирующих эксплуатационные.

Учитывая, что эти материалы содержат полимерные дисперсии АБВ-16 и АК-215-23, которые являются источниками выделения вредных летучих веществ, были проведены санитарно-химические исследования. Использовали метод газожидкостной хроматографии в моделированных условиях (насыщенность 1,2 м²/м³, кратность воздухообмена 1 объем/ч, температура 20 и 40 °С). Предполагали выделение следующих вредных веществ:

из винилацетата-сырца - ацетилен, ацетальдегида, ацетона, кротонового альдегида, уксусной кислоты, этилидендиацетата;

из винилацетата-ректификата - ацетальдегида, ацетона, бензола, метанола, кротонового альдегида;

из бутилакрилата - пропилового спирта, бутилового спирта, бутилацетата, дибутилового эфира;

из сополимерных дисперсий на основе винилацетата и бутилакрилата - винилацетата и бутилакрилата.

Для разделения использовали стеклянную колонку (2 м × 3 мм) с 15 % диэтаноламида стеариновой кислоты на полихrome - 1 фр. 0,25 - 0,50 мм.

Условия анализа: температура термостата колонки - 100 °С; температура испарителя - 170 °С; температура ПИД - 170 °С; расход водорода - 30 см³/мин; расход воздуха - 300 см³/мин; чувствительность измерения - 2·10⁻¹¹ гА.

Равновесную паровую фазу над образцами дисперсии АК-215-23 и АБВ-16 в количестве 1,5 - 2,0 мл вводили в аналитическую колонку.

На рис. 4 представлена хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из дисперсии АК-215-23, по которой видно, что выделяются

метанол, ацетат, винилацетат, пропанол, бутанол, бутилацетат, дибутиловый эфир и не идентифицированы четыре соединения. Бутилакрилат над дисперсией АК-215-23 не обнаружен.

На рис. 5 представлена хроматограмма летучих веществ, выделяющихся из дисперсии АБВ-16, по которой видно, что выделяются метанол, ацетон, этанол, винилацетат, пропанол, бутанол, бутилацетат, дибутиловый эфир и не идентифицированы три соединения. Бутилакрилат над дисперсией не обнаружен.

Дисперсия АК-215-23 выделяет в 10 - 13 раз больше винилацетата по сравнению с дисперсией АБВ-16. Поэтому целесообразнее в составах с гипсом использовать АК-215-23, а в теплоизоляционных материалах - АБВ-16.

Для проведения санитарно-химической оценки были представлены изделия из материала марки ГКЛ (табл. 1).

Условия получения плит из материала ГКЛ: температура формования - 22 °С; сушка при температуре - 80°С; время сушки - 2 часа.

Готовили образцы размером 3,5 см × 9 см и толщиной 1,4 и 2,5 см. Образцы с тыльной стороны и торцы покрывали алюминиевой фольгой с помощью силикатного клея и оставляли их при комнатной температуре в проветриваемом помещении на 3 суток с целью удаления воды из силикатного клея. По истечении указанного времени образцы помещали в специальные камеры из стекла при температуре 20 и 40 °С и создавали газообмен азотом особой чистоты 1 - 2 объема/ч. Через 1 - 3 суток кондиционирования образцов материала на выход камеры с исследуемым образцом подключали патроны-концентраторы с пористым полимерным сорбентом - полисорбом-1 (предварительное кондиционирование проводили в потоке газа-носителя при постепенном повышении температуры до 175 °С). Летучие органические вещества, выделяющиеся из исследуемого строительного материала, концентрировались из паро-газового потока на полисорбе-1. По окончании стадии концентрирования патрон-концентратор от камеры с исследуемым образцом отключали и подсоединяли к аналитической колонке газового хроматографа.

Условия анализа: колонка из стекла (2 м × 3 мм) с 15 % диэтаноламида стеариновой кислоты на полихrome-1, фр. 0,025 - 0,50 мм; расход газа-носителя - азота - 30 см³/мин; расход водорода - 30 см³/мин; расход воздуха - 300 см³/мин; температура термостата колонки - 100 °С; температура испарителя - 170 °С; температура ПИД - 170 °С; температура десорбции - 170°С, время десорбции - 10 мин; скорость диаграммной ленты - 0,6 см/мин; чувствительность измерения - 2·10⁻¹¹ гА.

По окончании термической десорбции с помощью крана-переключателя потоков газ-носитель - азот подавали в патрон-концентратор и сконцентрированные летучие

Таблица 1.

Изделия из материала марки ГКЛ	
Наименование компонентов	мас. %
Гипс	40 - 45
Кожевенная стружка	15 - 20
Дисперсия АК-215-23	2 - 5
Вода	остальное

Таблица 2.

Результаты санитарно-химической оценки строительного материала марки ГКЛ

Определяемое вещество	ПДК _{с.с} или ДУ	Концентрация (С), мг/м ³		С/ПДК (показатель токсичности)	
		20 °С	40 °С	20 °С	40 °С
Ацетон	0,35	следы	следы		
Метанол	0,50	следы	следы		
Пропанол	0,30	0,00218	0,0040	0,0073	0,0133
Бутанол	0,10	0,0022	0,0058	0,022	0,058
Дибутиловый эфир		0,00058	0,00294	0,03	
Винилацетат	0,15	0,0048	0,0059	0,072	0,0393
Бутилацетат	0,10	0,0072	0,01608		0,1608
Бутилакрилат		не обнаружен			
Метакриловая кислота	0,0075	не обнаружена			
T_{Σ}				0,1313	0,2714

вещества поступали в аналитическую колонку на разделение.

По окончании анализа была проведена градуировка ПИД по определяемым веществам. Градуировку осуществляли последовательным введением в аналитическую колонку различных объемов калибровочного раствора от 0,2 до 0,8 мкл.

Расчет количества вводимого вещества производили по формуле:

$$Q = \frac{m \cdot V_2}{V_1},$$

где m - навеска определяемого вещества, мг; V_1 - объем пикнометра, мкл; V_2 - объем вводимой пробы, мкл.

Строили градуировочный график зависимости площади пика от количества вводимого вещества.

В табл. 2 представлены результаты санитарно-химической оценки строительного материала марки ГКЛ на основе дисперсии АК-215-23 в моделируемых условиях.

Из таблицы видно, что показатель суммарной токсичности T_{Σ} не превышает единицы, и соответственно, материал может быть использован для устройства перегородок жилых и производственных зданий во всех климатических зонах. Проведенные санитарно-химичес-

кие исследования позволяют составить специальную "информационную карту", форма и содержание которой утверждены Минздравом Российской Федерации.

Таким образом, разработаны строительные материалы декоративно-акустического назначения с сочетанием следующих свойств: плотность (объемная масса) - 350 ... 600 кг/м³; пределы прочности при сжатии - 15 ... 32 МПа; пределы прочности при изгибе - 5 ... 10 МПа; коэффициент теплопроводности - 0,08 ... 0,13 Вт/м·К; горючесть - отсутствие самостоятельного горения. Материалы содержат 20 ... 35 мас.% кожевенных отходов и до 15 мас.% полимерных добавок и изготавливаются на гипсовом связующем. Упорядоченная волокнистая структура кожевенной стружки достигается за счет ее измельчения и обработки полимерной дисперсией.

Плиты из разработанных новых материалов могут использоваться как звукоизоляционные наравне с плитами фибролитовыми на портландцементе, и наиболее легкие из них могут быть применены в тех же целях наравне с древесноволокнистыми плитами.

Результат санитарно-химической оценки теплоизоляционных материалов на основе дробленого кожевенного наполнителя и полимерной дисперсии АБВ-16 при насыщенности 1,2 м²/м³, кратности воздухообмена - 1 объем/ч, температуре 20 и 40 °С свидетельствует, что показатель суммарной токсичности T_{Σ} также не превышает единицы, и, соответственно, материал может быть использован для устройства потолочных перекрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.А. Берлин, С.А. Вольфсон, В.Г. Ошмян, Н.С. Ениколопов. Принципы создания композиционных полимерных материалов. М.: Химия, 1990. 240 с.
2. Новиков В.У. Полимерные материалы для строительства: Справочник. М.: Высш. шк., 1995. 448 с.
3. Ротбарт А. Устройство для измельчения обрезков плотных волокнистых материалов: А. с. 704988 СССР. МКИ С14В 13/00 / Б.И. 1979. 47.

БЛАГОДАРНОСТИ: Авторы выражают благодарность за помощь в проведении хроматографических испытаний В.Б. Хабарову и М.Н. Садкеевой.

Поступила в редакцию 6 декабря 1996 г.