

УДК 691.17

М.Г. Бруяко, Л.С. Григорьева, М.А. Васильева, О.В. Киселева
 ФБГОУ ВПО «МГСУ»

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОГО ФЕНОЛА В ПЕНОФЕНОПЛАСТЕ

Уменьшение концентрации свободного фенола и формальдегида при отверждении фенолоформальдегидных смол и производстве теплоизоляционных изделий на их основе может быть достигнуто:

применением добавок, вступающих в химическое взаимодействие с фенолом и формальдегидом;

подбором более мягких режимов отверждения фенольных олигомеров;

созданием новых методов синтеза фенолоформальдегидных смол, обеспечивающих получение олигомеров с высокой стабильностью при хранении и пониженным содержанием свободного фенола и формальдегида.

Полученные пенопласты подвергались испытаниям по определению плотности, прочности.

Ключевые слова: пенофенопласты, токсичность, фенол, формальдегид, экологическая безопасность, галогениды щелочных металлов.

В настоящее время в связи с введением более жестких нормативных требований к тепловой изоляции использование эффективных теплоизоляционных материалов в сочетании с развитием новых технологий получения изделий и способов устройства тепловой изоляции как в стационарных, так и в построечных условиях в значительной степени позволит решить проблему повышения энергоэффективности зданий и сооружений. К наиболее эффективным полимерным теплоизоляционным материалам, применяемым в строительстве, относятся пенополиуретаны, пенополистирол и пенофенопласты.

Анализ применения полимерных теплоизоляционных материалов показывает, что теплоизоляция из заливочных фенольных пенопластов, обладающих низкой теплопроводностью и относительно низкой стоимостью исходных компонентов, превосходит по технико-экономическим показателям минеральные и другие полимерные теплоизоляционные материалы. По теплопроводности пенофенопласты находятся в ряду наиболее эффективных теплоизоляционных как полимерных, так и минеральных теплоизоляционных материалов. В настоящее время отечественные марки пенофенопластов из-за токсичности имеют ограниченное использование.

Фенольные пенопласты производят с использованием фенольных смол, поверхностно-активных веществ (ПАВ), пенообразователей и катализаторов. Пенопласты этого класса начали продавать с 1940-х гг. Их применяют в строительстве, включая тепловую и акустическую изоляцию, а также в специальных областях, например, во флористике и сельском хозяйстве. Преимуществом фенольных пен является хорошая термическая и химическая стойкость по сравнению с другими изоляционными пенами, изготовленными из полиуретана, полиизоцианурата, полистирола или полиолефинов [1]. Однако к фенольным изоляционным пенам потеряли интерес из-за токсичности. Это объясняется повышенным содержанием свободных мономеров. В частности, фенольно-резольные пенопласты характеризуются высоким содержанием фенола и формальдегида. ПДК фенола в воздухе рабочей зоны 5 мг/м^3 , формальдегида в рабочей зоне — $0,5 \text{ мг/м}^3$ [2].

Концентрация фенола и формальдегида в пенофенопластах колеблется в широких пределах (от 7 до 25 %). Особенно это относится к отечественным промыш-

ленным маркам фенольных пенопластов, выпускаемым в настоящее время. Фенол является токсичным соединением, нарушающим работу нервной системы и обладающим одновременно сильным местным раздражающим и прожигающим действием. В процессе производства теплоизоляционных изделий из пенофенопластов свободные фенол и формальдегид легко улетучиваются, загрязняя окружающую среду. Поэтому большое внимание в настоящее время уделяется улучшению экологии при производстве и эксплуатации теплоизоляционных материалов на основе фенольных пенопластов.

Снижение концентрации свободных фенола и формальдегида достигается применением для производства пенофенопластов связующих, содержащих минимальное количество указанных мономеров, либо введением в фенолоформальдегидные смолы добавок. В [3] предложено использовать в качестве связующего жидкую резольную фенольную смолу, полученную взаимодействием дифенилолпропана с формальдегидом.

Для снижения концентрации свободного формальдегида предложено использовать соединения, которые связывают сам формальдегид, либо продукты его разложения. Одним из таких соединений является меламина и его производные [4].

Для уменьшения содержания свободного формальдегида фенолоформальдегидные смолы (ФФС) можно обрабатывать циклогексаном, метилэтилкетон, п-нитроацетофеноном, 2,4-пентадиолом, 2-метоксипропанолом, ацетилацетатом, этилацетоацетатом [5], также можно использовать соединения, растворимые в аминосмолах. К такому способу можно отнести связывание формальдегида аммиаком, гидразином, дициандиамином. Связывать свободный формальдегид, выделяющийся в процессе отверждения, можно и введением в ФФС совместно с отвердителями следующих соединений: карбамида, комплексов карбамида с катионами второй группы.

Источниками свободного формальдегида, прежде всего, являются метилольные группы и метиленамидные связи полимера. Снижение токсичности может быть достигнуто введением в них реакционноспособных веществ, вступающих в химическое взаимодействие с функциональными группами полимера.

В связи с этим уменьшение концентрации свободного фенола и формальдегида при отверждении фенолоформальдегидных смол и производстве теплоизоляционных изделий на их основе может быть достигнуто комбинацией следующих методов: а) применением добавок, вступающих в химическое взаимодействие с фенолом и формальдегидом; б) подбором более мягких режимов отверждения фенольных олигомеров; в) созданием новых методов синтеза фенолоформальдегидных смол, обеспечивающих получение олигомеров с высокой стабильностью при хранении и пониженным содержанием свободного фенола и формальдегида.

Промышленные резольные фенолоформальдегидные смолы, используемые для производства теплоизоляционных изделий заливочным способом, содержат легколетучие токсичные компоненты. Например, в ФРВ-1 А содержится свободный фенол (до 11 %) и формальдегид (до 3,5 %).

Наиболее эффективным методом снижения токсичности, с нашей точки зрения, является введение в композиционную смесь соединений-комплексообразователей хелатного типа AlF_3 [6].

Фенол и формальдегид, не вступившие в реакцию, способны выделяться и в процессе эксплуатации тепловой изоляции. Анализ кинетики и механизма реакции фенола и альдегидов с органическими и неорганическими соединениями позволил наметить пути снижения содержания свободного фенола в пенофенопластах.

Для снижения концентрации свободного фенола в пенофенопластах заливочного типа была использована способность ароматических углеводов образовывать с переходными металлами комплексные соединения сэндвичного типа.

Проведенными исследованиями установлено, что хлориды металлов переменной валентности, введенные в форполимер ФРВ-1А, неодинаково влияют на изменение содержания свободного фенола в исходном сырье и модельной системе. Так, введение в форполимер ФРВ-1А хлорида никеля, хлорида кобальта, фторида меди (II) практически не приводит к уменьшению свободного фенола в исходном сырье и модельной системе. В то же время фторид алюминия и кристаллогидрат хлорида цинка резко снижают содержание свободного фенола в модельной системе исходного форполимера. Введение 1 мас. % фторида алюминия приводит к уменьшению содержания свободного фенола в пенопласте на 40 %. Введение кристаллогидрата хлорида цинка значительно ускоряет реакции вспенивания и отверждения фенольных пенопластов, о чем свидетельствует более интенсивное нарастание температуры в блоке по сравнению с контрольным пенопластом марки ФРП-1. Одновременно возрастает кратность вспенивания, уменьшается кажущаяся плотность. Однако увеличение использования галогенидов металлов переменной валентности приводит к увеличению коррозионной активности фенольных пенопластов, что является крайне нежелательным фактором при устройстве теплоизоляции и ограничивает их применение [7].

В связи с этим нами была проведена работа по снижению токсичности заливочных пенофенопластов при их производстве и эксплуатации. Для этого использовали эффект связывания мономеров за счет введения в композицию сорбентов, в частности цеолитов, предварительно обработанных эффективными комплексообразователями. В качестве комплексообразователей были выбраны фтористые соединения алюминия, дигидрат хлорида олова (II). В качестве сорбентов были выбраны цеолиты марки NaA (диаметром 1,5...4,0 мм, длиной 1,5...10,0 мм).

При проведении работ в качестве сырья для получения заливочных пенофенопластов были выбраны отечественные сырьевые компоненты фенолформальдегидные форполимеры ФРВ-1А и ВАГ-3, используемые для получения пенопластов ФРП-1. Содержание свободного фенола определяли методом УФ-спектроскопии на хроматографе типа ЦВЕТ-600.

Технология введения цеолитов в реакцию смесь заключалась в предварительном перемешивании с ФРВ-1А и последующем перемешиванием с ВАГ-3, после чего композиция заполнялась в форму, где происходило вспенивание и отвержение. Нам удалось снизить содержание фенола в пенопласте с 6,19 до 0,12 мас.% при введении 40 мас.ч. модифицированного цеолита (содержание дигидрата олова (II) 20 мас./%) и с 6,68 до 0,08 мас. % при введении 40 мас.ч. модифицированного цеолита (содержание фторида алюминия 20 мас.%). Полученные пенопласты подвергались испытаниям по определению плотности, прочности. Повышение прочности незначительное (с 36,3 до 51 кг/м³) (табл.).

Влияние количества вводимого цеолита на содержание свободного фенола в пенофенопласте

№	Количество вводимого цеолита, мас.ч.	Содержание AlF_3 (в мас.% от цеолита)	Плотность, кг/м ³	Содержание фенола в олигомере ФРВ-1А, мас.%	Содержание свободного фенола в исходной композиции, мас. %	Содержание свободного фенола в пенопласте, мас. %
1	—	—	36,3	11	8,8	6,68
2	5	0,01	44,2	11	9,17	6,05
3	10	15	43	11	8,46	3,48
4	20	20	45,4	11	7,59	1,25
5	40	20	53	11	7,59	0,08

Окончание табл.

№	Количество вводимого цеолита, мас.ч.	Содержание $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (в мас.% от цеолита)	Плотность, кг/м ³	Содержание фенола в олигомере ФРВ-1А, мас.%	Содержание свободного фенола в исходной композиции, мас. %	Содержание свободного фенола в пенопласте, мас. %
1	5	0,01	45	11	9,17	6,19
2	10	15	48	11	8,46	3,61
3	20	20	46	11	7,59	1,6
4	40	20	51	11	7,59	0,12

Итак, по результатам проведенных исследований можно сделать вывод о том, что наиболее эффективное снижение фенола в пенопласте может быть достигнуто введением цеолитов, модифицированных галогенидами металлов.

Библиографический список

1. Клемнер Д., Сениджаревич В. Полимерные пены и технологии вспенивания. СПб. : Профессия, 2009. 604 с.
2. ВСН 220—86. Инструкция по теплоизоляции стыков наружных стеновых панелей методом заливки ФРП-1. С. 3—6.
3. Композиция для получения пенопластов: пат. Рос. Федерация. № 2123018; заяв. 01.12.1997, опубл. 10.12.1998.
4. Моделирование взаимодействия меламина с поверхностью активных углей / Ю.А. Тарасенко, С.В. Журавский, И.Н. Духно и др. // Вісник Харківського національного університету. 2010. № 932. Хімія. Вип. 19(42). С. 129—138.
5. Способ очистки отходящих газов от органических соединений и устройство для его осуществления: пат. Евразийское патентное ведомство № 010270 В1; заявл. 26.12.2006, опубл. 29.08.2008.
6. Композиция для получения пенофенопласта / Р.М. Асеева, В.А. Ушков, М.Г. Бруяко, С.М. Ломакин и др. Авт. св. СССР № 872532, 1981.
7. Бруяко М.Г. Эффективные теплоизоляционные материалы на основе модифицированных резольных пенофенопластов : автореф. дисс. ... канд. техн. наук. М., 2009. 19 с.

Поступила в редакцию в октябре 2012 г.

Об авторах: **Бруяко Михаил Герасимович** — кандидат технических наук, доцент, **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, mbruyako@yandex.ru;

Григорьева Лариса Станиславовна — кандидат химических наук, доцент, **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, (495)287-49-14, вн. 31-43, pehel@yandex.ru;

Васильева Марина Анатольевна — студент, **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26;

Киселева Ольга Васильевна — магистрант, **ФГБОУ ВПО «Московский государственный строительный университет» (ФГБОУ ВПО «МГСУ»)**, 129337, г. Москва, Ярославское шоссе, д. 26, (495)287-49-14, вн. 31-43, pehel@yandex.ru.

Для цитирования: Способы снижения содержания свободного фенола в пенофенопласте / М.Г. Бруяко, Л.С. Григорьева, М.А. Васильева, О.В. Киселева // Вестник МГСУ 2012. № 12. С. 134—138.

M.G. Bruyako, L.S. Grigor'eva, M.A. Vasil'eva, O.V. Kiseleva

METHODS OF REDUCTION OF FREE PHENOL CONTENT IN PHENOLIC FOAM

Thermal insulation properties of phenolic foams that demonstrate low thermal conductivity and relatively low costs of initial components make them an efficient mineral material. An effective

method aimed at reduction of toxicity of phenolic foams consists in the introduction of a composite mixture of chelate compounds. Raw materials applied in the production of phenolic foams include polymers FRB-1A and VAG-3. The aforementioned materials are used to produce foams FRP-1. Introduction of 1% aluminum fluoride leads to the 40% reduction of the free phenol content in the foam. Introduction of crystalline zinc chloride accelerates the foaming and curing of phenolic foams.

The technology that contemplates the introduction of zeolites into the mixture includes pre-mixing with FRB -1A and subsequent mixing with VAG-3; thereafter, the composition is poured into the form, in which the process of foaming is initiated.

The content of free phenol was identified using the method of UV spectroscopy. The objective of the research was to develop methods of reduction of the free phenol content in the phenolic foam.

Key words: phenolic foam, toxicity, phenol, formaldehyde, alkali metal halides.

References

1. Klempner D., Sendidzharevich V. *Polimernye peny i tekhnologii vspenivaniya* [Polymeric Foams and Foaming Technology]. St.Petersburg, Professiya Publ., 2009, 604 p.
2. VSN 220—86. *Instruktsiya po teploizolyatsii stykov naruzhnykh stenovykh paneley metodom zalivki FRP-1* [Industrial Construction Norms 220—86. Instruction for Thermal Insulation of Joints of External Wall Panels by Casting the FRP-1 Composition], pp. 3—6.
3. Composition of foams. RF Patent no. 2123018; application filed on 01.12.1997, and publication made on 10.12.1998.
4. Tarasenko Yu.A., Zhuravskiy S.V., Dukhno I.N. Modelirovanie vzaimodeystviya melamina s poverkhnost'yu aktivnykh ugley [Modeling of Interaction between Melamine and the Surface of Active Carbons]. *Visnik Kharkivs'kogo natsional'nogo universitetu* [Proceedings of Kharkiv National University]. 2010, no. 932. *Khimiya* [Chemistry], no. 19(42), pp. 129—138.
5. Method of Treatment of Exhaust Gases Aimed at Elimination of Organic Compounds and a Gas Treatment Unit Designed on Its Basis. Patent № 010270 B1 issued by the Eurasian Patent Information System; application filed on 26.12.2006; publication made on 29.08.2008.
6. Aseeva P.M., Ushkov V.A., Bruyako M.G., Lomakin S.M. *Kompozitsiya dlya polucheniya penofenoplasta* [Composition for the Generation of Phenolic Foam]. Author's Certificate no. 872532, 1981.
7. Bruyako M.G. *Effektivnye teploizolyatsionnye materialy na osnove modifitsirovannykh rezol'nykh penofenoplastov* [Effective Thermal Insulation Materials Based on Modified Resol Phenolic Foam]. Moscow, 2009, 19 p.

About the authors: **Bruyako Mikhail Gerasimovich** — Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; mbruyako@yandex.ru;

Grigor'eva Larisa Stanislavovna — Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; pehel@yandex.ru; +7 (495) 287-49-14, ext. 31-43;

Vasil'eva Marina Anatol'evna — student, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation;

Kiseleva Ol'ga Vasil'evna — master student, **Moscow State University of Civil Engineering (MGSU)**, 26 Yaroslavskoe shosse, Moscow, 129337, Russian Federation; pehel@yandex.ru; +7 (495) 287-49-14, ext. 31-43.

For citation: Bruyako M.G., Grigor'eva L.S., Vasil'eva M.A., Kiseleva O.V. Sposoby snizheniya soderzhaniya svobodnogo fenola v penofenoplaste [Methods of Reduction of the Free Phenol Content in Phenolic Foam]. *Vestnik MGSU* [Proceedings of Moscow State University of Civil Engineering]. 2012, no. 12, pp. 134—138.