

ЕКОЛОГІЯ, ЕКОЛОГІЧНА КІБЕРНЕТИКА ТА ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ

УДК 678.652;:66.022.32

Т. Е. Римар¹

ГАЗОУТВОРЮВАЧІ ДЛЯ ПІНОМАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА

¹Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєвєродонецьк

Досліджено вплив газоутворювальних агентів на властивості та фазовий склад піноматеріалів на основі рідкого скла. Встановлено, що використання перекису водню як газоутворювача в процесі виготовлення таких матеріалів шляхом термічного спучення у НВЧ-установці дозволяє отримати структурно-однорідний матеріал з достатньо високими показниками міцності.

Ключові слова: піноматеріали на основі рідкого скла, газоутворювальний агент, НВЧ-установка, перекис водню, бікарбонат натрію.

Вступ

Розширення номенклатури, підвищення якості і конкурентної спроможності вітчизняних теплоізоляційних матеріалів і виробів є пріоритетними напрямками модернізації інноваційного розвитку будівельного комплексу. Перспективним можна назвати інноваційний проект зі створення та використання зернистих утеплювачів та теплозахисних огорожувальних конструкцій на їх основі. Специфіка порової структури (переважання закритої пористості зерен, наявність міжзернових поротот) сприяє забезпеченню не тільки хороших теплотехнічних властивостей зернистих матеріалів, а й стабільності показників їх якості в цілому [1].

У вигляді зерен випускають переважно і теплоізоляційні матеріали на основі рідкого скла. Технологічний процес виробництва зернистих утеплювачів складається з двох стадій: отримання сирцевого гранулята (бісера) і його спучування [2]. Промисловий випуск теплоізоляційних матеріалів у вигляді плит на основі сирцевого грануляту не налагоджено через труднощі рівномірного прогріву внутрішніх шарів крупних зразків [3].

Поризація матеріалу під впливом мікрохвильового випромінювання дозволяє домогтися об'ємного прогріву всіх шарів вихідної суміші, на відміну від процесів спучення за допомогою конвективного нагріву, коли прогриваються лише зовнішні шари матеріалу, і значна кількість тепла йде на нагрів стінок форми і печі. З метою отримання піноматеріалів з низькою щільністю і теплопровідністю, і як наслідок, високим ступенем пористості, зразки спучували у НВЧ-установці за рахунок випарювання води, що міститься у рідкому склі, і виділення газів під час розкладання газоутворюючих агентів.

Метою роботи є дослідження впливу газоутворювальних агентів на властивості та фазовий склад піноматеріалів на основі рідкого скла та вибір оптимального газоутворювального агента.

Експериментальна частина

Застосування як газоутворювачів карбонатів, нітратів лужних або лужноземельних металів, які не є стабілізаторами системи скло–газ внаслідок хімічної взаємодії їх зі скломасою, приводить до утворення матеріалу з відкритопористою структурою [4].

Традиційний газоутворюючий агент пінобетонів (алюмінієва пудра) здатний одночасно грати роль водовідштовхуючого агента, так як продукти його взаємодії з рідким склом додатково модифікують лужно-силікатну матрицю, підвищуючи її водостійкість. Однак підвищена залежність кінетики газоутворення від стану сировини та поверхні пороутворювача, дорожнеча порошку та його металеві властивості (зумовлює неможливість його використання у НВЧ-установці) зумовили пошук іншого газоутворювального компонента. В якості газоутворювального агента можна вико-

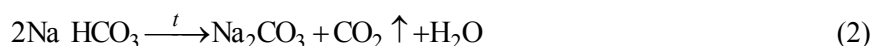
ристовувати концентрований водний розчин перекису водню H_2O_2 . Газоутворення з участю перекису водню відбувається незалежно від значення рН середовища, під час розкладу поризатора виділяється нетоксичний і негорючий кисень [3]. Перекис водню має такі переваги як недефіцитність та хороша сумісність з рідким склом (не викликає його желювання).

Перекис водню підлягає каталітичному розкладанню, за схемою:



Крім того, перекис водню є альтернативою органічним газоутворювальним агентам завдяки своїй екологічності. Так само в процесі розкладу перекису водню виділяється теплота, що поряд з мікрохвильовим випромінюванням розігріває рідкоскляну композицію (РСК) для ефективнішого пороутворення.

Ще одним ефективним газоутворювачем є гідрокарбонат натрію. За температури $60^\circ C$ гідрокарбонат натрію розпадається з виділенням вуглекислого газу



Завдяки зазначеним вище перевагам як газоутворювачі для отримання піноматеріалів у цій роботі обрані перекис водню та гідрокарбонат натрію. Отримання блокового теплоізоляційного матеріалу відбувається на основі рідкоскляного грануляту, який омонолічується рідкоскляним зв'язувальним. Зв'язувальне готують шляхом змішування рідкого скла з газоутворювальним агентом, стабілізатором піни, отверджувачем і наповнювачем. Далі рідкоскляну композицію змішують з гранулами, формують блок і спучують його в печі НВЧ.

Для вибору оптимального газоутворювача зразки піноматеріалів підлягають випробуванням, у яких визначають їх щільність, сорбційну вологість, водопоглинання, межу міцності при вигині та при 10 %-й деформації стиску [5], а також досліджують фазовий склад піноматеріалів, який дозволяє простежити перебудову структури матеріалу під час поризації [6].

Дані з впливу газоутворювальних агентів на фізико-механічні властивості піноматеріалів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості піноматеріалів на основі рідкого скла

Газоутворювальний агент	Кількість газоутворювального агента, мас.ч.	Щільність, $г/см^3$	Сорбційна вологість, %	Водопоглинання, %	Межа міцності при згині, МПа	Межа міцності при 10 % деформації стиску, МПа
Перекис водню (30 % розчин)	5	272	4,32	48	0,886	0,94
	7,5	238	4,48	48,7	0,875	0,78
	10	230	4,51	51,2	0,85	0,642
	15	360	9,1	52,1	0,231	0,04
Бікарбонат натрію	0,5	380	13,5	49,7	0,19	0,033
	1	406	12,3	43,2	0,53	0,17
	3	419	11,3	38,6	0,687	0,177
	6	530	11,2	21,2	0,84	0,212

Для спучених матеріалів визначальними є дані з фазового складу, тому що кількість рідкої фази на початку процесу спучення говорить про можливість вихідної РСК досягти піропластичного стану, а кількість газової фази після закінчення процесу спучення визначає теплоізоляційні властивості матеріалу.

Основною перевагою використання об'ємних фазових характеристик є те, що сума об'ємних часток твердої (K_T), рідкої (K_p) і газоподібної (K_G) фаз дисперсної системи або структури дорівнює одиниці незалежно від виду структури та виду зовнішнього енергетичного впливу на систему [6]

$$K_T + K_p + K_G = 1. \quad (3)$$

Для процесу поризації РСК закон можна записати таким чином [6]:

$$K_{T_n} + K_{ж_n} = K_{T_k} + K_{Г_k} = 1. \quad (4)$$

Об'ємна частка твердої фази визначається з відношення уявної щільності зразка (ρ_c) до дійсної щільності матеріалу (ρ_d) [6]

$$K_T = \rho_c / \rho_d, \text{ відн. од.} \quad (5)$$

Об'ємна вологість $W_{об}$ або об'ємна частка рідкої фази визначається за формулою [6]

$$W_{об} = K_p = W_a \cdot \rho_c, \text{ відн. од.}, \quad (6)$$

де W_a — абсолютна вологість.

Об'ємний вміст газової фази або пористість зразка визначається за різницею [6]

$$K_T = 1 - (K_T + K_p), \text{ відн. од.} \quad (7)$$

На підставі цього закону [6] можна отримати параметр (n), який характеризує інтенсивність процесів структуроутворення в динамічних системах.

$$K_{T_2} / (1 - K_{T_2}) = n \cdot K_{T_1} / (1 - K_{T_1}), \quad (8)$$

де K_{T_1}, K_{T_2} — об'ємна доля твердої фази на початку та в кінці поризації системи, відповідно.

Якщо в системі не відбувається ніяких змін, то $n = 1$. Зменшення обсягу системи характеризується $n > 1$, а за її збільшення (поризація) $n < 1$. Якщо нормувати зміну параметра n в межах (0...1), то під час поризації ступінь перебудови структури (α_n) матеріалу можна визначити за співвідношенням [6]

$$\alpha_n = (1/n_i - 1) / (1/n_i), \quad (9)$$

де $1/n_i = V_2/V_1$; V_2 и V_1 — об'єм системи у кінцевому і початковому стані, відповідно, см^3 .

Результати розрахунків фазового складу піноматеріалів показані в табл. 2.

Таблиця 2

Фазовий склад піноматеріалів на основі рідкого скла

Газоутворювач	Вологий матеріал						Спучений матеріал						α_n	n	
	$W_{абс}$ (після спуч.)	$\rho_{1ув}$ вол	$\rho_{1дй}$ вол	K_{T1}	K_p	K_T	$W_{абс}$ (сухий)	$\rho_{2ув}$ с	$\rho_{2дй}$ с	K_{T2}	K_T	K_p			
Без газоутворювача	0,39	0,38	0,53	0,72	0,15	0,13	0,0	0,18	0,34	0,53	0,47	0,0	0,57	0,43	
Перекис водню	5 мас.ч.	0,28	0,96	1,38	0,7	0,29	0,01	0,06	0,27	0,44	0,62	0,36	0,017	0,3	0,7
	7,5 мас.ч.	0,28	0,92	1,32	0,69	0,28	0,03	0,11	0,26	0,43	0,6	0,37	0,029	0,35	0,65
	10 мас.ч	0,12	1,18	1,65	0,72	0,14	0,14	0,07	0,23	0,47	0,49	0,49	0,016	0,63	0,37
	15 мас.ч	0,09	1,4	1,84	0,76	0,13	0,11	0,15	0,36	0,59	0,61	0,34	0,054	0,73	0,27
Бікарбонат натрію	0,5 мас.ч.	0,10	2,03	2,75	0,74	0,21	0,05	0,11	0,48	0,68	0,7	0,25	0,053	0,18	0,82
	1 мас.ч.	0,12	1,45	1,84	0,78	0,17	0,05	0,06	0,41	0,67	0,6	0,38	0,024	0,68	0,32
	3 мас.ч	0,05	2,36	1,73	0,73	0,12	0,15	0,03	0,42	0,69	0,61	0,39	0,001	0,28	0,72
	6 мас.ч	0,07	2,4	1,71	0,71	0,17	0,12	0,21	0,53	0,78	0,68	0,21	0,11	0,16	0,84

Результати дослідження

З аналізу фізико-механічних властивостей піноматеріалів, наведених в табл. 1, випливає, що найменша їх щільність спостерігається уразі використання перекису водню в кількості 10 мас. ч. і становить 230 кг/м^3 , для бікарбонату натрію цей показник становить 406 кг/м^3 при 1 мас. ч. Подальше збільшення перекису водню до 15 мас. ч. приводить до швидкого підняття піни і її осідання, через те що швидкість газоутворення перевищує швидкість тверднення композиції, і як наслідок підвищення показника щільності. Отриманий матеріал відрізняється високим вмістом відкритих, крупних пор, що призводить до значного зниження його характеристик міцності. Кількість бікарбонату натрію вище 1 мас. ч. викликає желювання суміші, і пороутворення практично не відбувається. Уразі перевищення кількості бікарбонату натрію понад 6 мас. ч. в першу чергу ускладнюється змішування РСК з гранульованим наповнювачем. В'язкість РСК настільки висока, що тиску, який утворюється у процесі спучування газів, недостатньо, щоб подолати цю в'язкість навіть у

піропластичному стані, і спучення практично не відбувається.

За малої кількості перекису водню 5...10 мас.ч, водопоглинання становить 48...51,2%, а сорбційна вологість — 4,32...4,51%. Подальше збільшення кількості перекису водню до 15 мас. ч. приводить до збільшення показників водопоглинання і сорбційної вологості до 52,1% і 9,1%, відповідно. Для матеріалу з вмістом перекису водню ці показники залежать від щільності та ступеня пористості, чим нижча щільність і вищий ступінь пористості структури, тим вищі водопоглинання і сорбційна вологість. Використання бікарбонату натрію як газоутворювального агента дає такий ефект: його низький вміст приводить до отримання блока з високою щільністю за рахунок низької інтенсивності поризації та газоутворення в процесі спучування, подальше збільшення газоутворювача знижує щільність матеріалу, але тільки допоки кількість його не стає критичною і спучення не відбувається внаслідок швидкого збільшення в'язкості зв'язувального. Так, у разі вмісту бікарбонату натрію 0,5 мас.ч. щільність зростає в порівнянні зі щільністю матеріалу без вмісту газоутворювального агента, але при цьому ступінь пористості досить високий, і водопоглинання становить 49,7%. Подальше збільшення кількості бікарбонату натрію приводить до збільшення щільності і, як наслідок, до зниження водопоглинання. За критичного вмісту бікарбонату натрію — 6 мас.ч. водопоглинання та гіроскопічність різко падають до 21,2% і 11,2%, відповідно.

За 10%-ї деформації стиску і згину найбільшою межею міцності, яка відповідно становить 0,642 МПа і 0,85 МПа, в поєднанні з низькою щільністю (230 кг/м³), характеризується матеріал, в якому використовується перекис водню в кількості 10 мас.ч. Такий вміст газоутворювального агента у вихідній РСК сприяє утворенню рівномірної закритопористої структури спученого матеріалу з міцними міжпоровими стінками і порами малої величини. Оскільки зі збільшенням кількості перекису водню зменшується щільність матеріалу і, як наслідок, зростає його пористість, а міжпорові стінки стають тоншими, то це, в свою чергу, знижує міцність спученого блокового теплоізоляційного матеріалу. Це впливає і з результатів випробувань — так, зі збільшенням кількості перекису водню до 15 мас.ч. міцність при згині падає до 0,231 МПа, а міцність за 10%-ї деформації стиску — до 0,04 МПа, що говорить про підвищену крихкість матеріалу.

Використання бікарбонату натрію як газоутворювального агента в кількості 6 мас.ч. дозволяє отримати досить міцний матеріал. Так, у випробуванні матеріалу на згин міцність становить 0,84 МПа, однак цей показник досягається лише за рахунок низької пористості матеріалу. Характеристики міцності за 10%-ї деформації стиску набагато нижчі, ніж у матеріалу зі вмістом перекису водню, і за збільшення вмісту бікарбонату натрію з 0,5 мас.ч. до 6 мас.ч. складають 0,033...0,212 МПа, відповідно, що говорить про відсутність пластичних властивостей у матеріалу з вмістом бікарбонату натрію. Різне зниження показників міцності у разі додавання 0,5 мас.ч. бікарбонату натрію говорить про зменшення в'язкості РСК внаслідок її так званого розпушення, тобто утворення наскрізних порожнин в структурі. Матеріал при спученні характеризується меншою міцністю, ніж матеріал без застосування бікарбонату натрію. Подальше збільшення вмісту бікарбонату натрію збільшує в'язкість РСК через підвищення частки твердої фази.

Якщо дослідити фазовий склад піноматеріалів, наведений в табл. 2, то видно, що вміст перекису водню в кількості 10 мас.ч. і бікарбонату натрію в кількості 1 мас.ч. дозволяє отримати теплоізоляційний матеріал з високими показниками ступеня перебудови структури (0,63 і 0,68 відн.од. для перекису водню і бікарбонату натрію, відповідно) і низькими значеннями параметра структуроутворення (0,37 і 0,32 відн. од. для перекису водню і бікарбонату натрію відповідно), так як вказана кількість газоутворювальних агентів сприяє інтенсивному утворенню пор з міцним каркасом в процесі спучування спучення.

Кількість перекису водню нижче 10 мас.ч. зумовлює отримання матеріалу з низькими показниками пористості, а отже, і з низьким вмістом газової фази (0,36...0,37 відн. од.). Подальше збільшення кількості перекису водню до 15 мас.ч. приводить до занадто інтенсивного виділення газу при спученні і утворення великих наскрізних порожнин, тому і значення ступеня перебудови структури зростає до 0,73.

При збільшенні кількості бікарбонату натрію до 6 мас.ч. в'язкість РСК настільки висока, що швидкість зростання в'язкості і затвердіння матеріалу перевищують швидкість випаровування води і утворення пор, і в підсумку вміст газової фази є найнижчим (0,21 відн. од. при вмісті 6 мас.ч. бікарбонату натрію), а пористість характеризується наявністю невеликої кількості великих пустот і каналів. Кількості бікарбонату натрію 0,5 мас.ч. недостатньо, щоб ініціювати утворення пор, і їх кількість в матеріалі занадто мала, щоб надати йому низькі показники щільності та теплопровідності. У разі вмісту 3 і 6 мас.ч. бікарбонату натрію в матеріалі присутні нерівномірно розподілені великі пори.

Матеріал з вмістом 1 мас. ч. газоутворювального агента характеризується найрівномірнішою структурою — велика кількість дрібних замкнутих пор).

Блоки, спучені із застосуванням 10 мас. ч. перекису водню, мають вищий вміст газової фази (0,49 відн. од.), ніж блоки з вмістом 1 мас. ч. бікарбонату натрію (в цьому матеріалі вміст газової фази всього 0,38 відн. од.). Крім того із застосуванням перекису водню виходить структурно-однорідний матеріал, про що свідчать і високі показники міцності.

Висновки

Встановлено, що оптимальним газоутворювальним агентом для отримання піноматеріалу на основі рідкого скла є перекис водню в кількості 10 мас. ч. Цей газоутворювальний агент забезпечує нижчу щільність матеріалу у порівнянні з матеріалом, для виготовлення якого застосовувався бікарбонат натрію (230 кг/м³ у порівнянні з 408 кг/м³). Такий матеріал має достатньо високі показники міцності (0,642 МПа за 10%-ї деформації стиску і 0,85 МПа при згині) та характеризується переважно закритопористою структурою, про що свідчать знижені показники водопоглинання і сорбційної вологості, які складають відповідно 51,2% і 4,51%. Ці піноматеріали завдяки високій міцності можна застосовувати як конструкційні теплоізоляційні матеріали у різних сферах будівництва.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Кудяков А. И. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции : монография / А. И. Кудяков, Н. А. Свергунова, М. Ю. Иванов ; под ред. А. И. Кудякова. — Томск : изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2010. — 204 с.
2. Крифукс О. В. Развитие производства эффективного минерального теплоизоляционного материала — бисипора / О. В. Крифукс, Б. В. Генералов // Строительные материалы. — 2003. — № 11. — С. 26—27.
3. Малявский Н. И. Щелочно-силикатный утеплитель / Н. И. Малявский // Свойства и химические основы производства : Российский химический журнал. — 2003. — С. 39—45.
4. Решение вопросов энерго- и ресурсосбережения путем организации производства и технологии получения теплоизоляционного материала / [А. Н. Пшинько, Н. В. Савицкий, С. А. Корецкая, А. А. Гончаренко]. — Вісник ДНУЗТ. — 2004. — № 4. — С. 200—202.
5. ГОСТ 17177-94. Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний. — [Введен в действие от 31 марта 1996 года]. — М. : Межгосударственный стандарт, 2001/
6. Лотов В. А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем : учеб. пос. / В. А. Лотов, В. А. Кутугин. — Томск : изд-во Томского политехнического университета. — 2011. — 202 с.

Рекомендована кафедрою хімії та хімічної технології ВНТУ

Стаття надійшла до редакції 31.10.2017

Римар Тетяна Ернстівна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедри хімічної інженерії та екології, e-mail: tania_19_07@rambler.ru .

Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, Сєвєродонецьк

T. E. Rymar¹

Blowing Agent for Foam Material Based on Liquid Glass

¹Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk

There has been investigated the influence of blowing agents on the properties and phase composition of foam materials based on liquid glass. It has been established that the use of hydrogen peroxide as a blowing agent in the manufacture of such materials by thermal expansion in a microwave installation allows obtaining a structurally homogeneous material with sufficiently high strength values.

Keywords: foam materials based on liquid glass, blowing agent, microwave installation, hydrogen peroxide, sodium bicarbonate.

Rymar Tetiana E. — Cand. Sc. (Eng.), Assistant Professor, Assistant Professor of the Chair of Chemical Engineering and Ecology, e-mail: tania_19_07@rambler.ru

Т. Э. Рымар¹

Газообразователи для пеноматериалов на основе жидкого стекла

¹Восточноукраинский Национальный Университет имени Владимира Даля, Северодонецк

Исследовано влияние газообразующих агентов на свойства и фазовый состав пеноматериалов на основе жидкого стекла. Установлено, что использование перекиси водорода в качестве газообразователя при изготовлении таких материалов путем термического вспучивания в СВЧ-установке позволяет получить структурно-однородный материал с достаточно высокими показателями прочности.

Ключевые слова: пеноматериалы на основе жидкого стекла, газообразующий агент, СВЧ-установка, перекись водорода, бикарбонат натрия.

Рымар Татьяна Эрнстовна — канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры химической инженерии и экологии, e-mail: tania_19_07@rambler.ru