

УДК 678.652:66.022.32

**Рымар Т.Э.**

Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ КОЛИЧЕСТВА ГАЗООБРАЗУЮЩЕГО АГЕНТА

*В статье рассматриваются композиционные пеноматериалы, полученные путем химического вспенивания жидкостекольного связующего, которое омоноличивает зернистый наполнитель также на основе жидкого стекла. Введение зернистого наполнителя в жидкостекольную композицию позволяет снизить усадочные явления, показатели водопоглощения, гигроскопичности, повысить прочностные характеристики пеноматериала, улучшить его макроструктуру. Целью работы является изучение процесса поризации при получении жидкостекольных пеноматериалов путем исследования их макроструктуры и фазового состава, а также кинетики процесса вспенивания в зависимости от вида газообразователя. В ходе проведенных исследований было установлено, что оптимальным газообразователем является алюминиевая пудра. При ее использовании интенсивно проходят процессы перестройки структуры, что способствует образованию равномерной мелкопористой структуры пеноматериала, приводящей к повышению его прочностных характеристик.*

**Ключевые слова:** жидкое стекло, газообразующий агент, вспенивание, поперечный диаметр пор, степень неоднородности структуры.

**Постановка проблемы.** Специфические особенности газонаполненных пластмасс определяют техническую направленность и экономическую эффективность их применения в различных областях промышленности. Благодаря низкой средней плотности, высоким тепло- и звукоизоляционным свойствам, повышенной удельной прочности, а также ряду ценных технологических и эксплуатационных свойств пенопласты не имеют аналогов среди традиционных строительных материалов. Они характеризуются высокой удельной прочностью, значительно высшей, чем у конкурентных изделий. Однако большинству газонаполненных пластмасс свойственны определенные недостатки. Возможность их применения существенно ограничивают пониженная огнестойкость, теплостойкость и температуростойкость (при 200°C и выше) [1].

Указанных недостатков лишены пеноматериалы на основе жидкого стекла, которые могут эксплуатироваться при температуре до 600°C. Последние получают за счет термовспучивания или вспенивания в результате химического взаимодействия жидкого стекла со специальными веществами, вводимыми в сырьевую смесь. Жидкостекольные теплоизоляционные изделия выпускают в виде зернистых теплоизоляционных засыпок, омоноличенных связкой (композиционные) [2, с. 184–192].

В нашей работе рассматриваются композиционные пеноматериалы, полученные путем

химического вспенивания жидкостекольного связующего, которое омоноличивает зернистый наполнитель также на основе жидкого стекла. Введение зернистого наполнителя в жидкостекольную композицию позволяет снизить усадочные явления, показатели водопоглощения, гигроскопичности, повысить прочностные характеристики пеноматериала, улучшить их макроструктуру.

**Анализ последних исследований и публикаций.** Темой теплоизоляционных материалов занимались такие ученые, как М.Ф. Сухарев, О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев, В.А. Лотов и другие. Однако подробного исследования структуры теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла на сегодня не существует.

**Постановка задачи.** Целью работы является изучение процесса поризации при получении жидкостекольных пеноматериалов путем исследования их макроструктуры и фазового состава, а также кинетики процесса вспенивания в зависимости от вида газообразователя.

**Изложение основного материала исследования.** Газообразователь – это вещество, способное производить ячеистую структуру путем вспенивания, когда материал пребывает в жидком состоянии. Эта ячеистая структура помогает уменьшить плотность, таким образом увеличивая тепловую изоляцию при повышении жесткости материала [3].

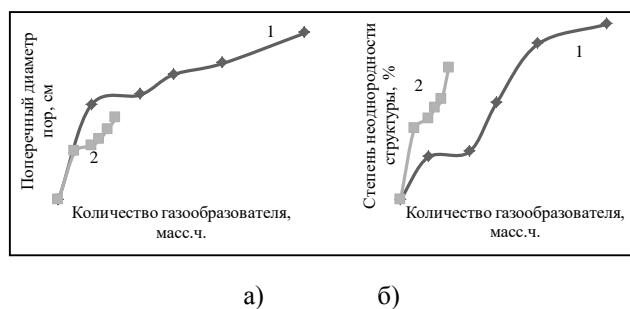
Газообразователи классифицируют на физические и химические. Химические газообразователи

представляют собой вещества, выделяющие в результате химических реакций газы, а физические – обычно подвергаются обратимому изменению физического состояния, например, испарению [4].

В качестве газообразующих агентов для вспенивания жидкостекольных композиций наиболее часто используются металлические газообразователи, действие которых основано на гетерогенной реакции металла (как правило, амфотерного: Al, Zn, Ti и другие) со щелочным раствором, сопровождающейся выделением водорода. Действие газообразующих агентов химического типа, таких как пероксиды (например,  $H_2O_2$ ), основано на жидкофазной реакции разложения с выделением кислорода. Наилучшим сочетанием свойств обладает алюминий, однако недостатком его является сильная зависимость скорости и объема газовой выделения от состояния поверхности частиц и от pH сырьевой смеси. Этого недостатка лишен пероксид водорода (применяется совместно с гетерогенным катализатором, например,  $KMnO_4$ ), что позволяет считать его весьма перспективным газообразователем [5, с. 58–71].

Для исследования макроструктуры пенопластов был использован метод определения средних размеров пор. Метод заключается в подсчете количества пор на определенной геометрической площади среза пенопласта. Путем последующего расчета средней площади, занимаемой одной порой, определяются ее линейные размеры [6].

Влияние газообразующего агента на поперечный диаметр пор и степень неоднородности структуры пеноматериала отражено на Рис. 1.



**Рис. 1. Влияние газообразующего агента на: а) поперечный диаметр пор; б) степень неоднородности структуры пеноматериала (1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра)**

Как видно из Рис. 1, с увеличением количества газообразующего агента растет поперечный диаметр пор. Это объясняется тем, что происходит разрыв большого числа пор и их объединение между собой вследствие большого количества выделяющегося газа. Наименьший диаметр пор наблюдается при использовании в качестве газо-

образующего агента алюминиевой пудры в количестве 1 масс. ч. – 0,043 см, а степень неоднородности структуры составляет 7,8%. Наибольший диаметр пор отмечается при использовании в качестве газообразующего агента перекиси водорода в количестве 15 масс. ч. и составляет 0,149 см. Такие материалы имеют неоднородную крупнопористую структуру и, как следствие, низкую прочность.

Для определения оптимальных параметров технологического процесса получения силикатных пеноматериалов и выбора лучшего газообразователя проводится исследование фазового состава блочного теплоизоляционного материала и кинетики процесса вспенивания.

Для характеристики количественного состава дисперсных систем целесообразно использовать объемное содержание фаз, учитывающее присутствие их всех в равной степени. Причем независимо от вида технологического воздействия на систему справедливо равенство, являющееся математическим выражением закона постоянства объемного фазового состава дисперсной системы: независимо от вида дисперсной системы или структуры, вида и величины энергетического воздействия, в любой момент времени сумма объемных долей твердой, жидкой и газообразной фаз системы есть величина постоянная и равна единице:

$$K_m + K_{ж} = K_{m_i} + K_{ж_i} + K_{г_i} = \dots = K_{m_2} + K_{г_2} = 1, \quad (1)$$

где  $K_m$ ,  $K_{ж}$ ,  $K_{г}$  – объемная доля твердой, жидкой и газообразной фаз в системе на соответствующей технологической стадии.

На основании указанного закона можем получить параметр (n), характеризующий интенсивность процессов структурообразования в динамических системах. Он показывает относительное изменение соотношения объемной концентрации твердой фазы и свободного порового пространства при переходе дисперсной системы из одного состояния в другое под воздействием внешнего энергетического воздействия.

Величину n можем определить из соотношения:

$$\frac{K_{г_2}}{(1 - K_{г_2})} = \frac{n K_{г_1}}{(1 - K_{г_1})}, \quad (2)$$

где  $K_{г_1}$ ,  $K_{г_2}$  – объемная доля твердой фазы в начале и в конце поризации.

Если в системе не происходит никаких изменений, то  $n = 1$ . Уменьшение объема системы характеризуется  $n > 1$ , а при ее увеличении (поризация) –  $n < 1$ . Если нормировать изменение параметра n в пределах (0 – 1), то при поризации степень перестройки структуры материала ( $\alpha_n$ ) можем определить по соотношению:

$$\alpha_n = 1 - n_i \quad (3)$$

где  $1/n_i$  – вспененность материала в процессе или в конце воздействия на дисперсную систему;  $1/n_i = V_2/V_1$  ( $V_2$  и  $V_1$  – объем системы в конечном и начальном состояниях, м<sup>3</sup>).

Из последней зависимости видно, что чем большим значением параметра структурообразования характеризуется переход системы из начального состояния в конечное, тем интенсивнее протекают процессы поризации этой системы и перестройки структуры материала. Такой параметр можем использовать в качестве зависимой переменной в кинетических исследованиях.

Кажущаяся энергия активации процесса вспенивания определяется по формуле:

$$E_{\pi} = \frac{R \cdot (\ln \tau_1 - \ln \tau_2)}{(1/T_1) - (1/T_2)}, \quad (4)$$

где  $E_{\pi}$  – кажущаяся энергия активации, кДж/моль;

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $R = 8,314$  Дж/(моль•К);

$\tau_1, \tau_2$  – время достижения значения  $\alpha_{n_i}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , сек.

Константа скорости реакции процесса вспенивания определяется по формуле:

$$K = - \left( \frac{\ln(1 - \alpha_n) - b}{\ln \tau} \right), \quad c \cdot e^{K^{-1}}, \quad (5)$$

где  $b$  – постоянный коэффициент, равен 3,5 [7, с. 11–12].

Значение объемной доли твердой и газообразной фаз вспененного блочного материала изображено на Рис. 2.

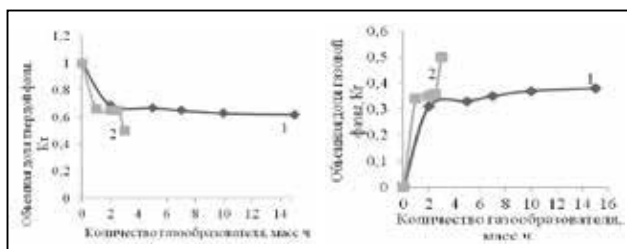


Рис. 2. Влияние газообразующего агента на объемную долю твердой (а) и газовой (б) фаз пеноматериала (1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра)

Как видно из данных Рис. 2, зависимость содержания газообразной фазы, то есть пористости ( $K_r$ ), имеет прямо пропорциональный характер: с увеличением количества газообразователя  $K_r$  растет, а объемная доля твердой фазы ( $K_{T2}$ ), наоборот, снижается. Максимальное значение показатель  $K_r$  для алюминиевой пудры имеет при содержании 3 и 3,5 масс. ч. и составляет 0,5 отн. ед.,

для перекиси водорода максимальное значение  $K_r$  при количестве 15 масс. ч. – 0,38 отн. ед., тогда как  $K_r$  уменьшается: минимальное значение составляет 0,5 отн. ед. для алюминиевой пудры и 0,62 отн. ед. для перекиси водорода. Указанное свидетельствует о том, что этот материал имеет достаточно открытых пор, через которые выходит газ при вспенивании. Чем выше объемная концентрация газовой фазы в материале, тем интенсивнее происходит процесс поризации.

Значение параметра структурообразования и степени перестройки структуры пеноматериала изображено на Рис. 3.

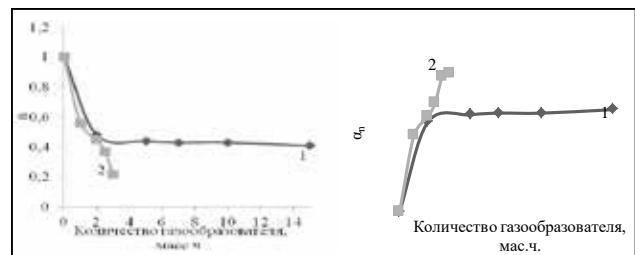


Рис. 3. Влияние газообразующего агента на: а) параметр структурообразования; б) степень перестройки структуры пеноматериала (1 – перекись водорода; 2 – алюминиевая пудра)

Как видно из Рис. 3 (а), чем меньше значение параметра  $n$ , характеризующего интенсивность процессов структурообразования, тем лучше протекают процессы поризации. Наименьшее значение параметра структурообразования у пеноматериалов с алюминиевой пудрой – 0,2, а с перекисью водорода – 0,41 при содержании газообразующего агента 3,5 масс. ч. и 15 масс. ч. соответственно. То есть процесс вспенивания интенсивнее проходит в материалах с алюминиевой пудрой, чем в материалах с перекисью водорода. Из Рис. 3 (б) наблюдаем, что наибольшее значение степени перестройки структуры для материала с применением алюминиевой пудры – 0,8 при количестве газообразующего агента 3,5 масс. ч., а с перекисью водорода – 0,59 при количестве газообразующего агента 15 масс. ч. В случае с алюминиевой пудрой процессы перестройки структуры проходят более интенсивно. Введение такого количества газообразующего агента способствует образованию равномерной мелкопористой структуры пеноматериалов, приводящей к повышению его прочностных характеристик.

Для расчета кинетических данных вспенивания жидкостекольной композиции блоки изготовлялись при двух температурах (зимой и летом в помещении): +10°C и +20°C. Температура в

процессе вспенивания составила 33°C и 35°C с использованием перекиси водорода и 27°C и 31°C с алюминиевой пудрой. На основании полученных данных строятся график зависимости степени перестройки структуры от продолжительности процесса вспенивания и график в координатах  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$ .

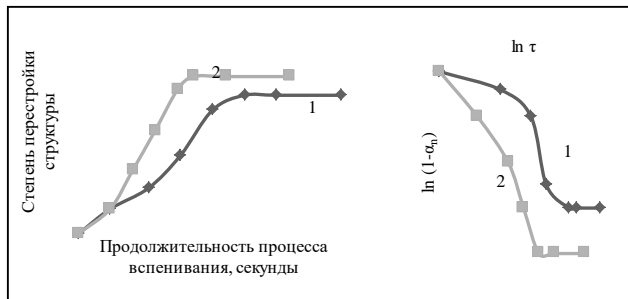


Рис. 4. Зависимости: а) степени перестройки структуры от продолжительности процесса вспенивания с использованием перекиси водорода; б)  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$  при разных температурах (1 – при +10°C; 2 – при +20°C)

Параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  выбирается в точке, в которой достигается постоянное значение объема образца, а значит и степени перестройки структуры. При температуре +10°C  $\alpha_n$  достигает своего постоянного значения 0,505 на 52-ой секунде вспенивания, а при температуре +20°C – на 36-ой секунде, и составляет 0,573. Большим значением параметра степени перестройки структуры обладает материал при вспенивании при температуре +20°C. Можем сделать вывод, что целесообразней процесс проводить при этой температуре, так как интенсивнее происходит разложение газообразователя, коэффициент вспенивания при температуре +20°C в 1,5 раза больше, чем при вспенивании при температуре +10°C, следовательно, показатели плотности меньше и образцы характеризуются более однородной мелкопористой структурой.

С помощью Рис. 4 проводим расчеты кажущейся энергии активации ( $E_n$ ) и константы скорости поризации ( $k$ ).

Так как при +10°C параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает своего постоянного значения на 52-ой секунде, то первый участок на графике – это участок с 1 по 52 секунду, второй – с 52 по 82 секунду.

Для первого участка:

$$E_n = \frac{8,314 \cdot (\ln 52 - \ln 1)}{(1/306) - (1/308)} = 1095,5 \text{ (КДж/моль)};$$

$$K = - \left( \frac{\ln(1-0,505) - 3,5}{52} \right) = 0,1 \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

Для второго участка:

$$E_n = \frac{8,314 \cdot (\ln 82 - \ln 52)}{(1/306) - (1/308)} = 126,2 \text{ (КДж/моль)};$$

$$K = - \left( \frac{\ln(1-0,505) - 3,5}{82} \right) = 0,05 \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

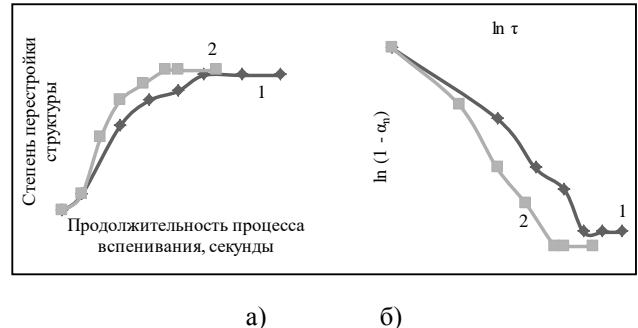


Рис. 5. Зависимости: а) степени перестройки структуры от продолжительности процесса вспенивания с использованием алюминиевой пудры; б)  $\ln(1-\alpha_n) = f(\ln\tau)$  при разных температурах (1 – при +10°C; 2 – при +20°C)

При температуре +10°C  $\alpha_n$  достигает своего постоянного значения 0,756 на 147-й секунде вспенивания. При температуре +20°C  $\alpha_n$  достигает постоянного значения на 107-ой секунде вспенивания и составляет 0,783. Большим значением параметра степени перестройки структуры обладает пеноматериал, который вспенивается при температуре +20°C. Следовательно, процесс лучше проводить при такой температуре.

Далее рассчитываем кажущуюся энергию активации ( $E_n$ ) и константу скорости поризации ( $k$ ).

Так как при +10°C параметр степени перестройки структуры  $\alpha_n$  достигает своего постоянного значения через 147 секунд, то первый участок на графике – это участок с 20 по 147 секунду, второй – со 147 по 227 секунду.

Для первого участка:

$$E_n = \frac{8,314 \cdot (\ln 147 - \ln 1)}{(1/300) - (1/304)} = 942,96 \text{ (КДж/моль)};$$

$$K = - \left( \frac{\ln(1-0,756) - 3,5}{147} \right) = 0,03 \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

Для второго участка:

$$E_n = \frac{8,314 \cdot (\ln 227 - \ln 147)}{(1/300) - (1/304)} = 82,1 \text{ (КДж/моль)};$$

$$K = - \left( \frac{\ln(1-0,756) - 3,5}{227} \right) = 0,02 \text{ (сек}^{-1}\text{)}.$$

Из расчетов видно, что процесс вспенивания на первом участке происходит более энергично (кажущаяся энергия активации с применением перекиси водорода и алюминиевой пудры составляет соответственно 1095,5 КДж/моль и 942,96 КДж/моль),

так как выделяется большое количество газа, а на втором участке – замедляется (кажущаяся энергия активации с применением перекиси водорода и алюминиевой пудрой составляет соответственно 126,2 КДж/моль и 82,1 КДж/моль) из-за гелеобразования композиции и отверждения пеноматериала.

Из Рис. 4 и 5 видно, что кривые плавные, без скачков, следовательно, процесс характеризуется равномерной поризацией. Показатели кажущейся энергии активации и констант скоростей вспенивания с использованием перекиси водорода выше, чем с алюминиевой пудрой. Это свидетельствует о более энергичном процессе вспенивания, в результате чего возможно оседание вспененной системы, что приводит к повышению плотности таких образцов и разрыву пор. Такие пеноматериалы имеют крупнопористую неоднородную струк-

туру, приводящую к снижению их прочности. Поэтому производство жидкостекольных теплоизоляционных материалов лучше осуществлять с применением в качестве газообразующего агента алюминиевой пудры, о чем свидетельствуют и показатели пористой структуры пеноматериалов.

**Выводы.** В ходе исследований зависимости макроструктуры и фазового состава пеноматериала от вида и количества газообразующих агентов, а также кинетики процесса вспенивания было определено, что оптимальным газообразующим агентом является алюминиевая пудра в количестве 3 масс. ч. Такие образцы прочные (предел прочности составляет: 0,4 МПа – при изгибе и 0,5 МПа – при сжатии), имеют однородную мелкопористую структуру в сочетании с низкой плотностью, которая составляет 244 кг/м<sup>3</sup>.

#### Список литературы:

1. Вспененные полимеры: классификация, сравнительная характеристика. URL: <http://plastinfo.ru/information/articles/46/> (дата обращения: 12.09.2018).
2. Сухарев М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов. Москва, 1981. 342 с.
3. Rose M., Parenti V. Polyurethanes remain the desired material for energy efficiency in appliances. *Appliance DESIGN*, 2015.
4. Производство пеноматериалов. URL: <http://econews.uz/index.php/proizvodstvo-penomaterialov.html> (дата обращения: 14.09.2018).
5. Фиговский О.Л., Кудрявцев П.Г. Жидкое стекло и водные растворы силикатов как перспективная основа технологических процессов получения новых наноконпозиционных материалов. *Инженерный Вестник Дона*. 2014. № 2. С. 58–71.
6. Пенопласты жесткие полиуретановые и полиизоциануратные. Технические условия. СТБ 1338, 2002.
7. Лотов В.А. Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2006. 258 с.

#### ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА ЗАЛЕЖНО ВІД КІЛЬКОСТІ ГАЗОУТВОРЮВАЛЬНОГО АГЕНТА

*У статті розглядаються композиційні піноматеріали, отримані шляхом хімічного спінювання рідко-скляного сполучника, який омонолічує зернистий наповнювач також на основі рідкого скла. Введення зернистого наповнювача у рідкоскляну суміш дозволяє знизити осадкові явища, показники водопоглинання, гігроскопічність, підвищити характеристики міцності піноматеріалу, поліпшити його макроструктуру. Метою роботи є вивчення процесу поризації для отримання рідкоскляних піноматеріалів шляхом дослідження їхньої макроструктури і фазового складу, а також кінетики процесу спінювання залежно від виду газоутворювача. У результаті дослідження встановлено, що оптимальним газоутворювачем є алюмінієва пудра. За її використання інтенсивно проходять процеси перебудови, які сприяють утворенню рівномірної дрібнопористої структури піноматеріалу, що приводить до підвищення його міцності.*

**Ключові слова:** рідке скло, газоутворювальний агент, спінювання, поперечний діаметр пор, ступінь неоднорідності структури.

#### STUDY OF THE STRUCTURE OF HEAT-INSULATING MATERIALS BASED ON LIQUID GLASS DEPENDING ON THE AMOUNT OF GAS-FORMING AGENT

*In paper are considered composite foam-materials obtained by chemical foaming of the liquid-glass binder, which monoliths the granular filler also on the basis of liquid glass. The introduction of the granular filler into the liquid-glass composition makes it possible to reduce shrinkage, water absorption, hygroscopicity, improve the strength characteristics of the foam material, and improve him macrostructure. The purpose of this work is to study the process of porisation during the preparation of liquid-glass foam-materials, by studying their macrostructure and phase composition, as well as the kinetics of the foaming process, depending on the type blowing agent. In the course of the research it was found that aluminum powder is the optimal blowing agent. When it is used, the structure restructuring processes are intensively carried out, which contributes to the formation of a uniform, finely porous structure of the foam, leading to an increase in its strength characteristics.*

**Key words:** liquid glass, blowing agent, foaming, cross pore diameter, degree of structural heterogeneity.