

УДК 666:67.02

doi:10.20998/2413-4295.2020.03.15

ВПЛИВ ТЕРМОРЕАКТИВНИХ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ГРАНУЛЬОВАНИХ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ РІДКОГО СКЛА**Т. Е. РИМАР*, О. В. СУВОРІН***кафедра хімічної інженерії та екології СНУ ім. В. Даля, м. Северодонецьк, УКРАЇНА
e-mail: rymartatyana1975@gmail.com

АНОТАЦІЯ Розширення номенклатури, підвищення якості і конкурентної здатності вітчизняних теплоізоляційних матеріалів і виробів є пріоритетними напрямками модернізації, інноваційного розвитку будівельного комплексу. В якості перспективного можна назвати інноваційний проект із створення і використання зернистих утеплювачів на основі мінеральної сировини, зокрема рідкого скла. Рідкоскляні композиції, призначені для отримання теплоізоляційних матеріалів, містять у своєму складі різні цільові добавки, які за дією, що чиниться на рідке скло і одержуваний матеріал можна розділити на кілька груп: інертні по відношенню до рідкого скла, що виконують роль каркасоутворюючого наповнювача в готовому виробі, гелеутворюючі - викликають реакцію гелеутворення рідкого скла, руйнуючи, таким чином, його полімерну структуру, термореактивні добавки, які не взаємодіють з рідким склом, і при нагріванні розкладаються, виділяючи газоподібні продукти. Термореактивні добавки сприяють утворенню пористої структури гранул тому їх доцільно вводити в початкову рідкоскляну композицію для зниження щільності спученого гранульованого матеріалу. У роботі були використані термореактивні добавки різної природи та механізму дії з низькими температурами розкладання: натрію гідрокарбонат, азодикарбонамід та інтеркалірований графіт. На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що найбільш оптимальним комплексом експлуатаційних властивостей володіють гранули з інтеркалірованим графітом. Застосування такої добавки дозволяє отримувати матеріали з більш високими показниками ступеня перебудови структури. Зразки з вмістом інтеркалірованого графіту мають найменшу уявну та дійсну щільність. Цей компонент надає спучуванім гранулам найбільш високу стійкість до дії вологи, оскільки пориста структура характеризується переважно замкнутістю пір і їх дрібним розміром. Впорядкована дрібнопориста структура таких матеріалів обумовлена тим, що в результаті спучення інтеркалірованого графіту виділяється не газ, а збільшується відстань між шарами вуглецевої матриці, і це сприяє максимальному видаленню летких продуктів деструкції з поверхні і з глибших шарів гранули через пори, що відкрилися. Крім того, гранули з інтеркалірованим графітом менш крихкі ніж при використанні інших газоутворювачів.

Ключові слова: гранульовані теплоізоляційні матеріали; рідке скло; термореактивні добавки; інтеркалірований графіт; уявна щільність; дійсна щільність; водопоглинання; сорбційна вологість; параметр структуриутворення

EFFECT OF THERMOSETTING ADDITIVES ON THE PROPERTIES OF LIQUID GLASS-BASED GRANULATED THERMAL INSULATION MATERIALS**T. RYMAR, O. SUVORIN***Chemical Engineering and Ecology Department, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Severodonetsk, UKRAINE*

ABSTRACT Expansion of the nomenclature, improvement of quality and competitive ability of domestic thermal insulating materials and products are the priority areas of modernization, innovative development of the construction industry. An innovative project on creation and use of granular heat insulation based on mineral raw materials, in particular, liquid glass, can be named as a promising one. Liquid glass compositions intended for obtaining thermal insulation materials contain different target additives, which according to the action taken on liquid glass and the resulting material can be divided into several groups: inert in relation to liquid glass, which act as a framework-forming filler in the finished product, gel-forming - cause a reaction of gelation of liquid glass, thus destroying its polymer structure, thermosetting additives that do not interact with liquid glass, and when heated, decompose, releasing gaseous products. Thermosetting additives contribute to the formation of the porous structure of granules, so it is advisable to introduce them into the initial liquid glass composition to reduce the density of swollen granular material. Thermosetting additives of different nature and mechanism of action with low decomposition temperatures: sodium hydrogen carbonate, azodicarbonamide and intercalated graphite were used in this work. On the basis of the carried out researches it is possible to draw a conclusion that the most optimal complex of operational properties is owned by granules with intercalated graphite. Application of such additive allows receiving materials with the highest indicators of the degree of reconstruction of structure. Samples with intercalated graphite content have the lowest apparent and actual density. This component gives swollen granules the highest resistance to moisture, as the porous structure is characterized mainly by closed pores and their small size. The ordered fine porous structure of such materials is due to the fact that the bloating of intercalated graphite does not produce gas, but increases the distance between the layers of the carbon matrix, and this contributes to the maximum removal of the volatile degradation products from the surface and from deeper layers of the granule through the pores that have opened. In addition, granules with intercalated graphite are less brittle than with other gas generators.

Keywords: granulated thermal insulation materials; liquid glass; thermosetting additives; intercalated graphite; apparent density; actual density; water absorption; sorption humidity; structure formation parameter

Вступ

Розширення номенклатури, підвищення якості та конкурентної здатності вітчизняних

теплоізоляційних матеріалів і виробів є пріоритетними напрямками модернізації, інноваційного розвитку будівельного комплексу. В

якості перспективного можна назвати інноваційний проект із створення і використання зернистих утеплювачів на основі мінеральної природної сировини. Специфіка пористої структури (переважання закритої пористості зерен, наявність міжзернових порожнеч) сприяє забезпеченню не лише гарних теплотехнічних властивостей зернистих теплоізоляційних матеріалів (ТІМ), але і стабільності показників їх якості в цілому. Наявні дані про параметри якості свідчать про перспективність застосування зернистих ТІМ для виготовлення теплозахисних конструкцій будівель. Зернисті матеріали використовуються як теплоізоляційні засипки, штучні пористі заповнювачі для легких бетонів, наповнювачі для композиційних матеріалів [1].

В останні роки велика увага приділяється спученим теплоізоляційним матеріалам на основі неорганічної сировини, зокрема, рідкого скла, так як ці матеріали, на відміну від традиційної органополімерної теплоізоляції володіють низькою горючістю. Розрізняють спучені рідкоскляні матеріали, що представляють собою продукти спучування гідратованих розчинних стекел, і композиційні матеріали, що включають гранульоване спучене рідке скло і зв'язуюче [2].

Рідкоскляні композиції (РСК), призначені для отримання теплоізоляційних матеріалів, містять у своєму складі різні цільові добавки, які за дією, що чиниться на рідке скло і одержуваний матеріал можна розділити на кілька груп [3]:

1. Інертні по відношенню до рідкого скла, що виконують роль каркасоутворюючого наповнювача в готовому виробі [4,5];

2. Гелеутворюючі - викликають реакцію гелеутворення рідкого скла, руйнуючи, таким чином, його полімерну структуру [5,6];

3. Термореактивні добавки, які не взаємодіють з рідким склом, і при нагріванні розкладаються, виділяючи газоподібні продукти [7,8].

Термореактивні (газоутворюючі) добавки здатні виділяти гази в результаті термічного розкладання, тим самим сприяючи утворенню пористої структури гранул. Ці компоненти доцільно вводити в початкову РСК для зниження щільності спученого гранульованого матеріалу.

Для отримання рівномірної комірчастої структури гранул спучувана РСК під час виділення парів води повинна характеризуватися відносно високою в'язкістю в цілях відвертання розриву осередків, що утворилися, а також низьким поверхневим натягненням щоб уникнути об'єднання дрібних пір у більш осередки (мимовільний процес зниження вільної поверхневої енергії системи). Понизити поверхнєве натягнення рідкоскляної маси, стабілізувати дрібнопористу структуру, що утворилася, вдається за рахунок застосування газотвірних добавок, що мають малу хімічну спорідненість з рідкою фазою скла, які

концентруються на поверхні розділу фаз, між газоподібною і рідкою фазами, і чинять поверхнево-активну дію [9].

Мета роботи

Вивчення впливу термореактивних добавок різної природи на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів та вибір оптимальної добавки, яка б забезпечувала поєднання високих експлуатаційних властивостей гранул з їх впорядкованою закритою пористою структурою.

Викладення основного матеріалу

З метою вибору оптимальної кількості та виду термореактивної добавки були виготовлені рідкоскляні гранули шляхом рідинної грануляції у розчині хлористого кальцію [10] та подальшого їх спучування в умовах мікрохвильового випромінювання. На отриманих зразках були вивчені основні експлуатаційні властивості ТІМ та їх фазовий склад.

У ході проведених досліджень були визначені такі важливі характеристики теплоізоляційних матеріалів як абсолютна вологість, уявна, дійсна та насипна щільність, водопоглинання, гігроскопічність відповідно до ДСТУ Б В.2.7-38-95, які дозволяють оцінити якість отриманих зразків.

Дослідження фазового складу дисперсного матеріалу проводилось за нижче наведеною методикою.

При розрахунку фазового складу виходять з положення, що сума об'ємних часток твердої (K_T), рідкої (K_p) і газоподібної (K_G) фаз дорівнює 1:

$$K_m + K_p + K_z = 1$$

Об'ємна частка твердої фази визначається з відношення уявної щільності зразка до його дійсної щільності:

$$K_m = \rho_c / \rho_u, \text{ відн.од.}$$

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

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

Об'ємний вміст газової фази або пористість зразка визначається по різниці:

$$K_z = 1 - (K_m + K_p), \text{ відн.од.}$$

Для сухого, сипучого, двофазного матеріалу баланс об'ємних часток має вигляд: $K_T + K_G = 1$ і з цього виразу визначається об'ємна частка газової фази K_G при відомому значенні K_T .

На підставі цього балансу можна отримати параметр (n), що характеризує інтенсивність процесів структуроутворення в динамічних системах. Він

показує відносну зміну співвідношення об'ємної концентрації твердої фази і вільного порового простору, при переході дисперсної системи з одного стану в інший, під дією зовнішнього енергетичного впливу (хімічного, механічного або теплового). Величину n можна визначити з співвідношення:

$$K_{m_2} / (1 - K_{m_2}) = n \cdot K_{m_1} / (1 - K_{m_1}),$$

де K_{T1} , K_{T2} - об'ємна частка твердої фази на початку і в кінці поризації системи відповідно.

Якщо в системі не відбувається ніяких змін, то $n=1$. Зменшення об'єму системи характеризується $n > 1$, а при її збільшенні (поризація) $n < 1$. Якщо нормувати зміну параметра n в межах (0-1), то при поризації ступінь перебудови структури (α_n) матеріалу можна визначити за співвідношенням:

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

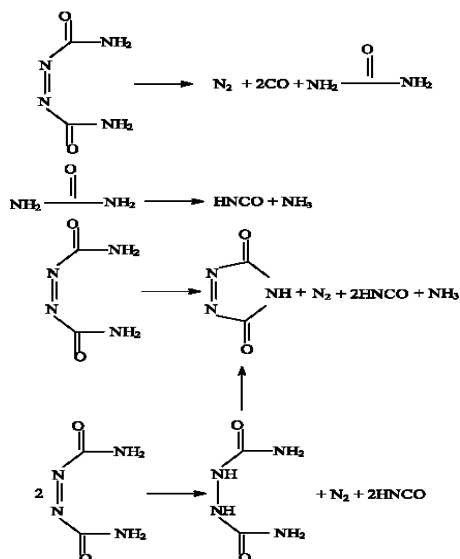
де $1/n_i$ - спучуваність матеріалу в процесі або в кінці впливу на дисперсну систему; $1/n_i = V_2/V_1$; де V_2 і V_1 - об'єм системи в кінцевому і початковому станах відповідно, см^3 [11].

У роботі були використані термореактивні добавки різної природи та механізму дії з низькими температурами розкладання:

1. Термореактивна добавка неорганічної природи - натрію гідрокарбонат з $t_{\text{розкл}} = 60$ °C:



2. Термореактивна добавка органічної природи - азодикарбонамід з $t_{\text{розкл}} = 210$ °C:



3. Інтеркалірований графіт (ІГ) з $t_{\text{розкл}} = 250-300$ °C.

Інтеркалірований графіт – з'єднання впровадженого графіту, що отримується впровадженням в міжшаровий простір кристалічної

решітки графіту молекул і іонів певних речовин (інтеркалантів), іноді в присутності активаторів (як правило, окислювачів).

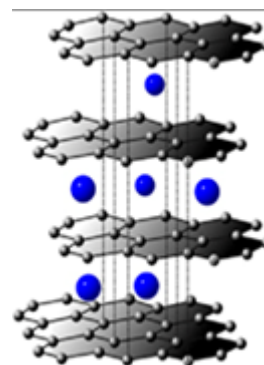


Рис. 1 – Структура інтеркалірованого графіту

Отримують його обробкою графіту в окислюючому розчині на основі концентрованих сірчаної, соляної, азотної кислот. Механізм його спучення полягає в тому, що при нагріванні відбувається термічне розширення міжшарової відстані вуглецевої матриці. Це сприяє максимальному видаленню легких продуктів деструкції з поверхні і з глибинних шарів через пори, що відкрилися. Видаленню легких речовин, що утворюються, з внутрішнього об'єму часток ІГ передує утворення газових бульбашок (міхурів). Наростання тиску газу в них із збільшенням температури призводить до наступних деформацій графітових шарів при тепловому ударі: утворенню тріщин в чешуйках і скручуванню шарів [12].

Обговорення результатів

Нижче приведені графіки, які дозволяють детально дослідити властивості гранульованих матеріалів в залежності від виду та кількості термореактивних добавок.

Кількість видаленої абсорбційної і вільної вологи (абсолютна вологість) і легких продуктів розкладання термореактивних добавок при отриманні гранульованого матеріалу наведена на рис. 2.

Виходячи з даних рисунку видно, що кількість вологи і легких прямопропорційно залежить від вмісту термореактивної добавки. При спученні матеріалу видаляється не лише зв'язана волога, але також і легкі продукти розкладання газотворювачів (і чим більший вміст такої добавки у вихідній рідкоскяній композиції, тим більше видаляється легких сполук). Саме тому високий вміст термореактивної добавки провокує інтенсивне утворення відкритих пір, що повідомляються, в структурі гранул і, як наслідок, високі показники абсолютної вологості. Так, зразки з гідрокарбонатом натрію мають найбільший показник абсолютної вологості, який збільшується від 22,7% до 37,5%, при

введенні в композицію 0,5 і 2 мас.ч добавки відповідно, тобто застосування цього газотворювача призводить до інтенсивного утворення відкритих пір і їх з'єднання між собою. Найменший показник кількості видаленої вологи і летких мають зразки з інтеркалірованим графітом, який коливається в межах 23,67% - 28,24% при введенні в композицію 1-4 мас.ч такої добавки відповідно. Такий низький показник обумовлений механізмом спінювання інтеркалірованого графіту, який описаний далі. Так, інтеркаліровані з'єднання графіту дуже нестійкі, тому легко розкладаються під дією води, причому реакція протікає з великою швидкістю і призводить до утворення аддукту, що називається окисленим графітом (ОГ). В процесі термообробки ОГ в міжкристалітній області за рахунок утворення газоподібних продуктів при розкладанні впроваджених речовин виникає внутрішньшаровий диспергуючий тиск. При цьому продукти розкладання у вигляді газової фази виходять з графітової матриці як уздовж графітового шару, так і перпендикулярно до нього. У результаті відбувається розрив і зрушення графітових шарів зі значним збільшенням об'єму аж до утворення піноподібної структури [13]. Таким чином, мала кількість летких продуктів, що видаляються, обумовлює високий ступінь спінювання, тобто кількістю видалених летких можна нехтувати і вважати, що при спученні гранул за допомогою ІГ видаляється лише молекулярна вода.

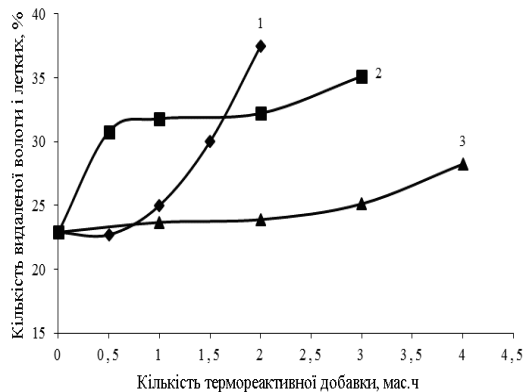


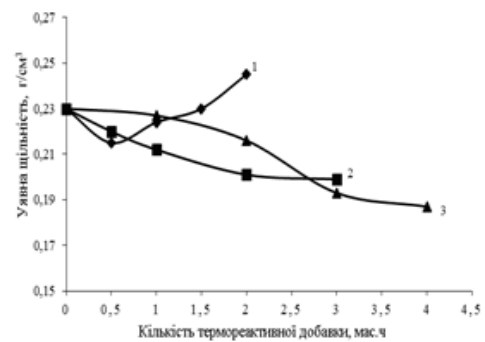
Рис. 2 – Залежність кількості видаленої вологи і летких від виду і кількості терморективної добавки: 1 - гідрокарбонат натрію; 2 - азодикарбонамід; 3 - інтеркалірований графіт

Значення уявної і дійсної щільності спучених гранульованих зразків представлені на рис. 3.

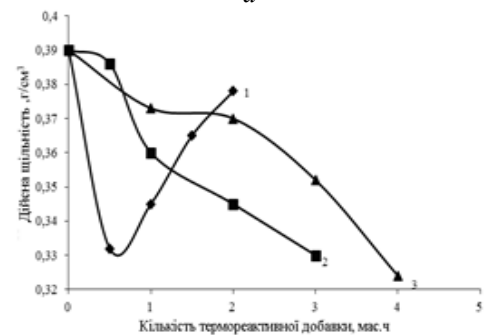
Згідно даних, зображених на рис. 3 видно, що зі збільшенням вмісту терморективної добавки у РСК уявна і дійсна щільність гранул падають для матеріалу, що містить інтеркалірований, графіт і азодикарбонамід. Це пояснюється тим, що при збільшенні кількості даних добавок збільшується і кількість пір, що утворюються, в готових зразках при низькій в'язкості розігрітої РСК. Найменшу уявну і

дійсну щільність мають зразки з вмістом інтеркалірованого графіту.

Так уявна щільність змінюється від 0,227 г/см³ при вмісті в гранулах 1 мас.ч добавки до 0,187 г/см³ при вмісті графіту 4 мас.ч. Значення дійсної щільності зменшуються відповідно від 0,373 г/см³ до 0,324 г/см³. Також низькою щільністю характеризується матеріал з вмістом азодикарбонамід, значення уявної щільності складають 0,22-0,199 г/см³ при кількості газотворювача 0,5-3 мас.ч, а дійсної 0,386 г/см³ - 0,330 г/см³. Але застосування цього типу газотворювача має істотний недолік: вже на третій хвилині спучення у мікрохвильовому полі зразки запалюються. Такий ефект є наслідком того, що в процесі розкладання азодикарбонамід виділяється близько 30 % монооксиду вуглецю, при цьому граничний його вміст, при якому починається займання, складає близько 12%.



а



б

Рис. 3 – Вплив типу і кількості терморективної добавки на уявну (а) і дійсну (б) щільність гранульованого матеріалу: 1 - гідрокарбонат натрію; 2 - азодикарбонамід; 3 - інтеркалірований графіт

Невисокі показники уявної щільності для спученого матеріалу, що містить гідрокарбонат натрію у кількості 0,5-2 мас.ч, що становлять 0,215-0,245 г/см³ відповідно, обумовлені значним зростанням в'язкості РСК при збільшенні кількості газотворювача. Гідрокарбонат натрію в цьому випадку діє як отверджувач для рідкого скла, тобто він не лише взаємодіє з лугом, знижуючи його вміст, але виділяє при своєму розкладанні кремнекислоту, яка в тверднучій системі помітно ущільнює її,

підвищуючи в'язкість усієї суміші, і отже знижуючи пористість. Як наслідок, інтенсивність пороутворення падає, і матеріал після спучення характеризується більш високою щільністю. При вмісті в композиції 0,5 мас.ч гідрокарбонату натрію, дійсна щільність отриманих зразків спочатку падає в порівнянні з щільністю гранул без вмісту газоутворювача і складає 0,332 г/см³. Потім у міру зростання вмісту гідрокарбонату натрію до 2 мас.ч збільшується в'язкість суміші, і як наслідок щільність спучених гранул до 0,378 г/см³.

Далі приведені дані, які характеризують вплив кількості термореактивних добавок на діаметр спучених гранул і їх насипну щільність (рис. 4).

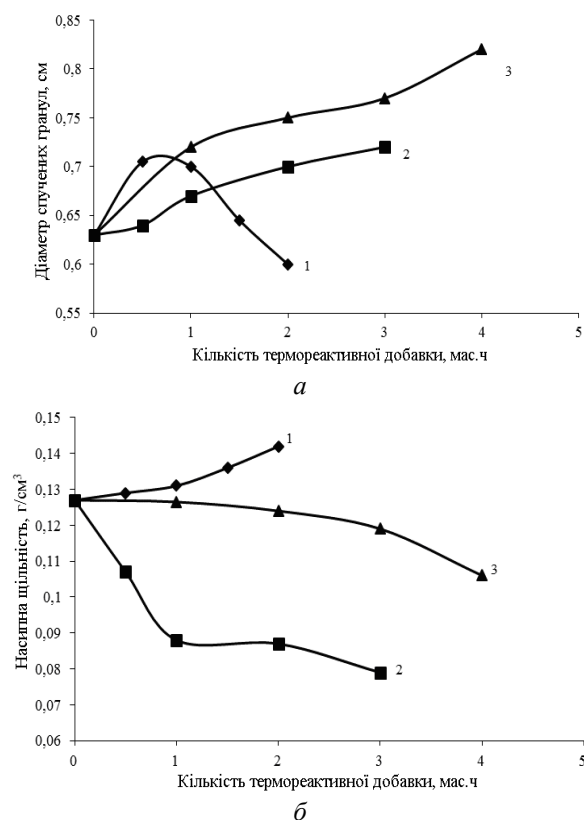


Рис. 4 – Вплив типу і кількості термореактивної добавки на діаметр (а) і насипну щільність (б) гранульованого матеріалу: 1 - гідрокарбонат натрію; 2 - азодикарбонамід; 3 - інтеркалірований графіт

Як видно з даних рис. 4, залежність діаметру гранул і їх насипної щільності від кількості термореактивної добавки має практично прямопропорційний характер для матеріалу з вмістом інтеркалірованого графіту і азодикарбонаміду. Середній діаметр гранул складає 0,67-0,77 см. При використанні як газоутворювача азодикарбонаміду насипна щільність найнижча, і складає 0,107 г/см³ при 0,5 мас. ч і 0,079 г/см³ при 3 мас. ч відповідно. Діаметр гранул в цьому випадку змінюється від 0,64 до 0,72 см. Насипна щільність зразків із застосуванням інтеркалірованого графіту змінювалася незначно зі збільшенням кількості газоутворювача і

складала для 1 мас. ч - 0,127 г/см³ і для 4 мас. ч - 0,106 г/см³. Це свідчить про те, що при збільшенні кількості графіту зберігається постійність фракційного складу, а процеси перетворення структури відбуваються переважно усередині гранули.

Зауважимо, що у результаті спучення зразків з гідрокарбонатом натрію, виділяється велика кількість газу, що ускладнює його диспергування у рідкому склі через високу в'язкість композиції. І, оскільки швидкість затвердіння РСК перевищує швидкість виділення газу, діаметр спучених гранул є найнижчим (при вмісті добавки 0,5-2 мас.ч діаметр гранул зменшується з 0,705 до 0,6 см). Показник насипної щільності таких гранул найвищий, що узгоджується з показниками діаметрів цього типу гранул, і складає 0,129 г/см³ при 0,5 мас. ч гідрокарбонату натрію і 0,142 г/см³ при 2 мас. ч. Гідрокарбонат натрію надає гранулам рівномірний гранулометричний склад і форму часток, і як наслідок, високу ущільненість.

На рис. 5 показано вплив термореактивних добавок на сорбційну вологості (гігроскопічність) і водопоглинання гранульованого матеріалу.

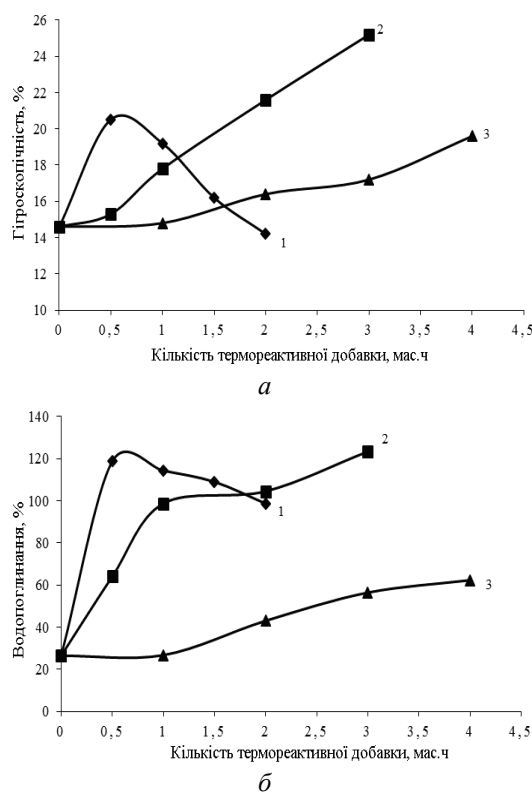


Рис. 5 – Вплив типу і кількості термореактивної добавки на гігроскопічність (а) і водопоглинання (б) гранульованого матеріалу: 1 - гідрокарбонат натрію; 2 - азодикарбонамід; 3 - інтеркалірований графіт

Найбільш високий показник сорбційної вологості відповідає зразкам з вмістом азодикарбонаміду, він складає від 15,3-25,2 % при збільшенні вмісту цієї добавки в композиції від 0,5

мас.ч до 3 мас.ч. Оскільки цей тип гранул характеризується нерівномірною пористою структурою з наявністю великих наскрізних пір, поглинання матеріалом випарів води високе. Зразки із вмістом азодикарбонаміду найменш водостійкі: водопоглинання цих зразків збільшується з 64 до 123,4 % при кількості азодикарбонаміду 1-3 мас.ч. Очевидно, що такий матеріал має відкритопористу структуру, тому він найменш придатний для використання у вологих середовищах, що є великим недоліком.

При використанні гідрокарбонату натрію як газоутворювача спучені гранули також характеризуються низькою сорбційною вологістю (20,52-14,2%), оскільки висока в'язкість початкової РСК зумовила її низьку поризаційну здатність, однак водопоглинання таких зразків вище 100 %, що свідчить про відкритопористу структуру гранул.

При використанні як газоутворювача інтеркалірованого графіту значення сорбційної вологості нижче і складає 14,8-19,6 % - при вмісті його 1-4 мас.ч. Такі зразки мають найменші значення водопоглинання, які збільшуються від 22% до 62,3 % із зростанням вмісту графіту. Вочевидь, цей компонент надає спучуванім гранулам найбільш високу стійкість до дії вологи, оскільки пориста структура характеризується переважно замкнутістю пір і їх дрібним розміром. Крім того, поглинанию води перешкоджала кірочка, що утворилася на поверхні гранул.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок, що найбільш оптимальним комплексом експлуатаційних властивостей володіють гранули з інтеркалірованим графітом. Оскільки збільшення кількості інтеркалірованого графіту не призводить до значного зменшення щільності матеріалу, тому оптимальна його кількість складає 1 мас.ч. Характеристика отриманого матеріалу (середні значення показників) приведена в таблиці 1.

Таблиця 1 – Властивості гранульованого матеріалу з вмістом 1 мас.ч інтеркалірованого графіту

№ з/п	Найменування показника	Показник
1	Кількість видаляемої вологи і летких, %	23,67
2	Щільність уявна, г/см ³	0,227
3	Щільність дійсна, г/см ³	0,373
4	Щільність насипна, г/см ³	0,1265
5	Водопоглинання, %	26,7
6	Сорбційна вологість, %	14,8
7	Загальна пористість, %	83,37
8	Доля закритих пір, %	57,09

Далі проводились дослідження фазового складу дисперсного матеріалу в залежності від виду термоактивної добавки. Дослідження параметра

ступеня перебудови структури гранульованого матеріалу дозволяє вибрати найбільш ефективний газоутворювач для отримання таких ТІМ з найнижчою щільністю.

Залежності ступеня перебудови структури α_n і параметра структуроутворення n від кількості і виду термоактивної добавки приведені на рис. 6.

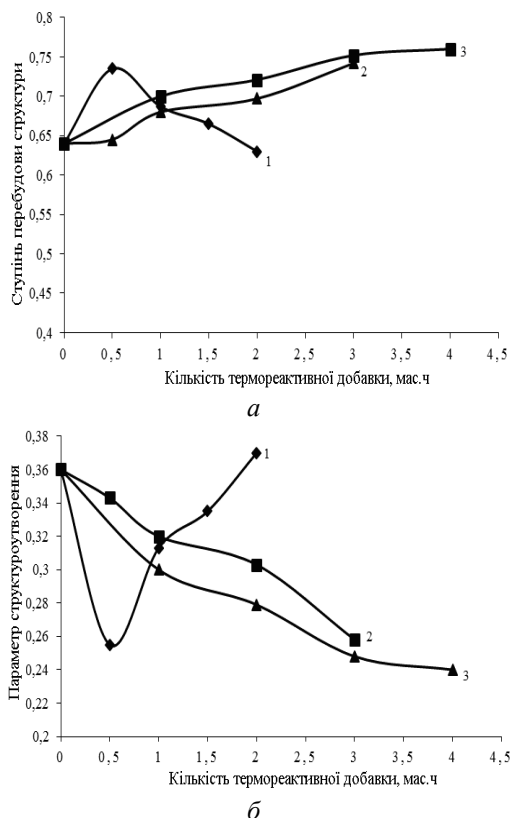


Рис. 6 – Вплив типу і кількості термоактивної добавки на ступінь перебудови структури (а) і параметр структуроутворення (б) гранульованого матеріалу: 1 - гідрокарбонат натрію; 2 - азодикарбонамід; 3 - інтеркалірований графіт

З даних рис. 6 виходить, що гранули з вмістом азодикарбонаміду мають досить високе значення ступеня перебудови структури α_n і найменший показник параметра структуроутворення n , але, як вказувалося раніше, при спученні цей матеріал запалюється в результаті деструкції газоутворювача, що є неприпустимим у виробництві. Для зразків гранул з вмістом гідрокарбонату натрію при збільшенні кількості газоутворювача з підвищенням в'язкості РСК падає її поризаційна здатність, тому при 2 мас.ч добавки ступінь перебудови структури знижується до 0,63, а параметр структуроутворення зростає відповідно до 0,37. Оптимальним газоутворювачем є інтеркалірований графіт, оскільки гранули з його вмістом мають досить високі показники ступеня перебудови структури ($\alpha_n = 0,7$ при 1 мас. ч добавки) – це свідчить про те, що початкова РСК має найвищу поризаційну

здатність, а спучені гранули мають однорідну структуру.

У табл. 2 приведені результати розрахунку фазового складу (середні значення показників) спученого матеріалу для оптимального вмісту термореактивної добавки в РСК, при яких отриманий матеріал характеризується низькою щільністю у поєднанні з низьким водопоглинанням і сорбційною вологістю.

Таблиця 2 – Дані розрахунку фазового складу гранульованого матеріалу в залежності від виду термореактивної добавки

Термореактивна добавка		Спучений матеріал			
		K_{T2}	K_{Γ}	α_n	n
Без термореактивної добавки		0,59	0,41	0,64	0,37
Гідрокарбонат натрію	2 мас.ч	0,628	0,372	0,63	0,37
Азодикарбонамід	0,5 мас.ч	0,565	0,435	0,65	0,35
Інтеркалірований графіт	1 мас.ч	0,45	0,55	0,7	0,3

На рис. 7 наведені фото структури гранульованого матеріалу при вмісті різної кількості і типу термореактивної добавки. Фотографії зроблено за допомогою цифрового мікроскопу Bresser LSD 50x-2000x.

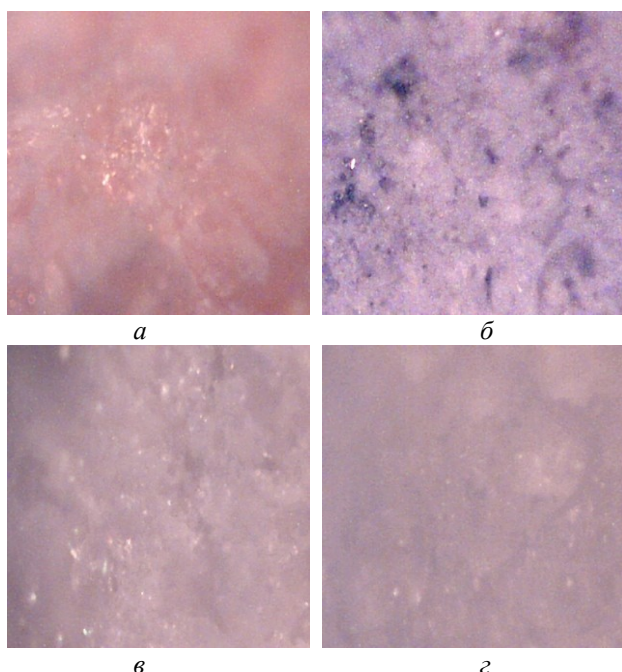


Рис. 7 – Пориста структура матеріалів з різними типами термореактивної добавки (збільшення 50x): а) азодикарбонамід (2 мас. ч.); б) інтеркалірований графіт (2 мас. ч.); в) гідрокарбонат натрію (2 мас. ч.); г) без газоутворювача

З наведених фото видно, що найбільш впорядкована структура спостерігається у зразків з вмістом інтеркалірованого графіту. Найбільш неоднорідна структура - у зразків, що містять у своєму складі гідрокарбонат натрію, оскільки виділяється велика кількість газу, який погано диспергується у РСК і, як наслідок, утворюється структура з великою кількістю великих пір. У гранулах з вмістом азодикарбонамиду досить однорідна структура, але як вказувалося раніше, такі зразки запалюються при спученні.

Простежимо за зміною структури гранульованого матеріалу з вмістом як газоутворювача інтеркалірованого графіту на рис. 8, оскільки в гранулах на його основі спостерігалась найбільш впорядкована однорідна структура.

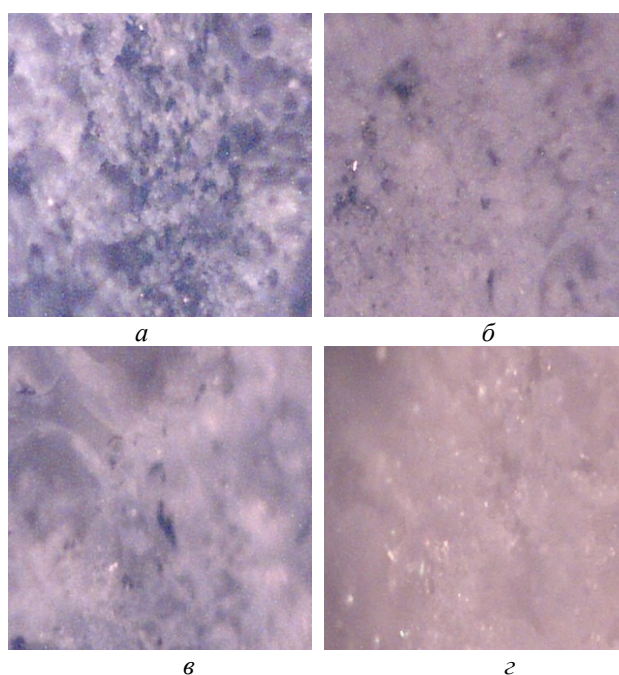


Рис. 8 – Пориста структура матеріалів з різним вмістом інтеркалірованого графіту (збільшення 50x): а) 1 мас.ч .; б) 2 мас.ч .; в) 3 мас.ч .; г) без газоутворювача

Як видно з рис. 8, усі спучені гранульовані зразки з використанням інтеркалірованого графіту мають впорядковану структуру. Дрібнопориста однорідна структура таких матеріалів обумовлена тим, що в результаті спучення інтеркалірованого графіту виділяється не газ, а збільшується відстань між шарами у вуглецевій матриці, і це сприяє максимальному видаленню легких продуктів деструкції з поверхні і з глибших шарів через пори, що відкрилися.

Висновки

На підставі проведених досліджень показано, що найбільш оптимальним комплексом

експлуатаційних властивостей володіють гранули з інтеркалірованим графітом. Застосування такої добавки у кількості 1 мас. ч дозволяє отримувати матеріали з найбільш високим показником ступеня перебудови структури, який дорівнює 0,7 ум.од. Зразки з вмістом інтеркалірованого графіту мають найменшу уявну і дійсну щільність - 0,227 г/см³ і 0,373 г/см³ відповідно. Цей компонент надає спученим гранулам найбільш високу стійкість до дії вологи (гігроскопічність складає 14,8%, а водопоглинання - 26,7%), оскільки пориста структура характеризується переважно замкнутістю пір (доля закритих пір складає 57,09% при загальній пористості зразків 83,37%) та їх дрібним розміром. Крім того, гранули з інтеркалірованим графітом менш крихкі ніж при використанні інших газоутворювачів.

Список літератури

1. Кудяков А. И., Свергунова Н. А., Иванов М. Ю. *Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции. Монография.* Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та. 2010. 204 с.
2. Зарубина Л. П. *Теплоизоляция зданий и сооружений.* Петербург: Материалы и технологии. 2012. 416 с.
3. Лотов В. А., Кутугин В. А., Ревенко В. В. Управление процессами поризации термopenосиликатных изделий на основе жидкого стекла. *Стекло и керамика.* 2009. № 11. С. 19-22.
4. Супрун О. Ю. Жидкостекольные композиции для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий. *Научно-технический сборник.* 2005. № 63. С. 108-116.
5. Баженов Ю. М. *Ограждающие конструкции с использованием бетонов низкой теплопроводности (основы теории, методы расчета и технологическое проектирование).* Москва: АСВ. 2008. 319 с.
6. Киреев А. А. Совершенствование средств оперативной защиты от теплового воздействия пожара. *Проблемы пожарной безопасности. Сборник научных трудов.* 2010. № 28. С. 81-85.
7. Лотов В. А., Кутугин В. А. Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций. *Стекло и керамика.* 2008. № 1. С. 6-10.
8. Строкова В. В., Лесовик В. С., Лесовик Р. В., Клочков А. В., Мосьпан А. В. Пат. 2465223. Российская Федерация. *Способ изготовления полых стеклосфер. сырьевая шихта для изготовления полых стеклосфер.* 2012.
9. Страхов В. А., Иващенко Н. А., Тимохин Д. К. Влияние активных минеральных наполнителей на формирование структуры и свойств энергоэффективных строительных композитов. *Вестник СГТУ.* 2012. № 3 (67). С. 228-230.
10. Морозов А.П. *Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы.* Магнитогорск. 2008. 103 с.
11. Лотов В. А., Кутугин В. А. *Технология материалов на основе силикатных дисперсных систем: учеб. пособ.* Томск: Изд-во Томского политехнического университета. 2011. 202 с.
12. Kang F., Zheng Y., Wang H. Effects of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon N. Y.* 2002. V. 400. № 9. P. 1575-1581. doi: 10.1016/S0008-6223(02)00023-4.

13. Inagaki M., Ivashita N., Kouro E. Potential change with intercalation sulfuric acid into graphite. *Carbon N. Y.* 1990. № 1. V. 28. P. 49-55. doi: 10.1016/0008-6223(90)90092-D.

References (transliterated)

1. Kudiakov A. Y., Sverhunova N. A., Yvanov M. Yu. *Zernysti teployzoliatsyonnyy materyal na osnove modyfytirovannoi zhydkostekolnoi kompozitsyy, Monografya* [Grain thermal insulation material based on modified liquid glass composition]. Tomsk, Yzd-vo Tom. hos. arkhyt.-stroyt. unta Publ., 2010. 204 p.
2. Zarubina L. P. *Teployzoliatsiya zdaniy i sooruzheniy* [Thermal insulation of buildings and structures]. Peterburh, Materyali y tekhnolohyy Publ., 2012. 416 p.
3. Lotov V. A., Kutuhyn V. A., Revenko V. V. Upravlenye protsessamy poryzatsyy termopenosilykatnykh yzdelyi na osnove zhydkoho stekla [Pore control of thermopenosilicate products based on liquid glass]. *Steklo y keramyka*, 2009, № 11, pp. 19-22.
4. Suprun O. Yu. Zhydkostekolnie kompozitsyy dlia zashchyti stroytelnykh konstruksyyi ot korrozyonnykh vozdeystviy [Liquid glass compositions to protect building structures from corrosive influences]. *Nauchno-tekhnicheskiy sbornyk*, 2005, № 63, pp. 108-116.
5. Bazhenov Yu. M. *Ohrzhdaiushchye konstruksyy s yspolzovaniyem betonov nyzkoi teploprovodnosti (osnovi teoryy, metody rascheta y tekhnolohicheskoe proektyrovanye)* [Enclosure structures using low thermal conductivity concretes (basic theory, calculation methods and process design)]. Moskva, ASV, 2008. 319 p.
6. Kyreev A. A. Sovershenstvovanye sredstv operativnoi zashchyty ot teplovoho vozdeystviya pozhara [Improvement of means of operative protection against thermal influence of fire]. *Problemy pozharnoi bezopasnosti. Sbornyk nauchnykh trudov*, 2010, № 28, pp. 81-85.
7. Lotov V. A., Kutuhyn V. A. Formirovaniye porystoi struktury penosilykatov na osnove zhydkostekolnykh kompozitsyy [Formation of the porous structure of penosilicates based on liquid glass compositions]. *Steklo y keramyka*. 2008, № 1. pp. 6-10.
8. Strokova V. V., Lesovyk V. S., Lesovyk R. V., Klochkov A. V., Mospan A. V. *Sposob yzgotovleniya polykh steklosfer, syrevaia shykhta dlia yzgotovleniya polykh steklosfer [Manufacturing method of hollow glass spheres, raw material charge for manufacturing hollow glass spheres].* Patent RF no 2465223. 2012.
9. Strakhov V. A., Yvashchenko N. A., Tymokhyn D. K. Vliyanye aktyvnykh myneralnykh napolnytelei na formirovaniye struktury y svoistv enerhoefektyvnykh stroytelnykh kompozitov [Influence of active mineral fillers on formation of structure and properties of energy efficient building composites]. *Vestnyk SHTU*, 2012, № 3 (67), pp. 228-230.
10. Morozov A. P. *Penobeton y druhye teployzoliatsyonnye materyaly* [Foam concrete and other thermal insulation materials]. Mahnytohorsk, 2008. 103 p.
11. Lotov V. A., Kutuhyn V. A. *Tekhnolohiya materyalov na osnove sylykatnykh dyspersnykh system* [Technology of materials based on silicate disperse systems], ucheb. posob. Tomsk, Yzd-vo Tomskoho polytekhnicheskoho unyversyteta, 2011. 202 p.
12. Kang F., Zheng Y., Wang H. Effects of preparation conditions on the characteristics of exfoliated graphite. *Carbon N. Y.*, 2002, V. 400, № 9, pp. 1575-1582. doi, 10.1016/S0008-6223(02)00023-4.

13. Inagaki M., Ivashita N., Kouro E. Potential change with intercalation sulfuric acid into graphite. *Carbon N. Y.*, 1990, № 1, V. 28, pp. 49-55. doi, 10.1016/0008-6223(90)90092-D.

Сведения об авторах (About authors)

Римар Тетяна Ернстівна – кандидат технічних наук, доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля - доцент кафедри «Хімічна інженерія та екологія»; м. Северодонецьк; Україна; ORCID: 0000-0001-9724-8640; e-mail: gymartatyana1975@gmail.com.

Tatyana Rymar – Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Associate Professor of Chemical Engineering and Ecology Department; Severodonetsk, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9724-8640; e-mail: gymartatyana1975@gmail.com.

Суворін Олександр Вікторович – доктор технічних наук, професор, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля - завідувач кафедри «Хімічна інженерія та екологія»; м. Северодонецьк; Україна; ORCID: 0000-0001-9251-5017; e-mail: avsvorin@ukr.net.

Oleksandr Suvorin – Doctor of Technical Sciences, Professor, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University; Head of Chemical Engineering and Ecology Department, Severodonetsk, Ukraine; ORCID: 0000-0001-9251-5017; e-mail: avsvorin@ukr.net.

Будь ласка, посилайтеся на цю статтю наступним чином:

Римар Т. Е., Суворін О. В. Вплив термореактивних добавок на властивості гранульованих теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2020. № 1 (3). С. 106-114. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.15.

Please cite this article as:

Rymar T., Suvorin O. Effect of thermosetting additives on the properties of liquid glass-based granulated thermal insulation materials. *Bulletin of the National Technical University "KhPI"*. Series: New solutions in modern technology. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2020, no. 1 (3), pp. 106-114, doi:10.20998/2413-4295.2020.03.15.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Римар Т. Э., Суворин А. В. Влияние термореактивных добавок на свойства гранулированных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла. *Вестник Национального технического университета «ХПИ»*. Серия: Новые решения в современных технологиях. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2020. № 1 (3). С. 106-114. doi:10.20998/2413-4295.2020.03.15.

АННОТАЦИЯ Расширения номенклатуры, повышения качества и конкурентной способности отечественных теплоизоляционных материалов и изделий являются приоритетными направлениями модернизации, инновационного развития строительного комплекса. В качестве перспективного можно назвать инновационный проект по созданию и использованию зернистых утеплителей на основе минерального сырья, в частности жидкого стекла. Жидкостекольные композиции, предназначенные для получения теплоизоляционных материалов, содержат в своем составе разные целевые добавки, которые по действию, оказываемому на жидкое стекло и получаемый материал можно разделить на несколько групп: инертные по отношению к жидкому стеклу, которые выполняют роль каркасообразующего наполнителя в готовом изделии, гелеобразующие – вызывают реакцию гелеобразования жидкого стекла, разрушая, таким образом, его полимерную структуру, термореактивные добавки, которые не взаимодействуют с жидким стеклом, и при нагревании разлагаются, выделяя газообразные продукты. Термореактивные добавки способствуют образованию пористой структуры гранул, поэтому их целесообразно вводить в начальную жидкостекольную композицию для снижения плотности вспученного гранулированного материала. В работе были использованы термореактивные добавки разной природы и механизма действия с низкими температурам разложения: натрия гидрокарбонат, азодикарбонамид и интеркалированный графит. На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что наиболее оптимальным комплексом эксплуатационных свойств владеют гранулы с интеркалированным графитом. Применение такой добавки позволяет получать материалы с наиболее высокими показателями степени перестройки структуры. Образцы с содержанием интеркалированного графита имеют наименьшую кажущуюся и действительную плотность. Этот компонент придает вспученным гранулам наиболее высокую стойкость к действию влаги, поскольку пористая структура характеризуется преимущественно замкнутостью пор и их мелким размером. Упорядоченная мелкопористая структура таких материалов обусловлена тем, что в результате вспучивания интеркалированного графита выделяется не газ, а увеличивается расстояние между слоями углеродной матрицы, и это способствует максимальному удалению летучих продуктов деструкции с поверхности и из более глубоких слоев гранулы через поры, которые открылись. Кроме того гранулы с интеркалированным графитом менее хрупки чем при использовании других газообразователей.

Ключевые слова: гранулированные теплоизоляционные материалы; жидкое стекло; термореактивные добавки; интеркалированный графит; кажущаяся плотность; действительная плотность; водопоглощение; сорбционная влажность; параметр структурообразования

Надійшла (received) 11.02.2020