

Popenko Galina Stepanovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Simon Kyznets Kharkov National University of Economics, Associate Professor at the Department of Environmental Technologies, Ecology and Safety of Life; tel: (057)758-77-08; e-mail: galina.pgs@gmail.com

Шабанова Галина Миколаївна – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Шабанова Галина Николаевна – доктор технических наук, профессор, Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», профессор кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Shabanova Galina Nikolaevna – Doctor of Technical Sciences (Dr. Sc.), Full Professor, National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Professor at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel.: (057)707-60-51; e-mail: gala-shabanova@ukr.net

Шумейко Віта Миколаївна – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; тел.: (057)707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

Шумейко Вита Николаевна – Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», младший научный сотрудник кафедры технологии керамики, огнеупоров, стекла и эмалей; тел.: (057)707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

Shumeyko Vita Nikolaevna – National Technical University “Kharkov Polytechnic Institute”, Junior Research at the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; tel: (057)707-60-51; e-mail: shum-vita@ukr.net

УДК 678.652 : 66.022.32

Т. Э. РЫМАР

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА СВОЙСТВА ЖИДКОСТЕКЛЬНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Отримання блокових теплоізоляційних матеріалів на основі рідкого скла з високими показниками міцності і низькими щільністю і теплопровідністю можливо лише при ретельному підборі компонентів суміші. Одним з основних компонентів при отриманні піноматеріалів є поверхнево-активна речовина, що забезпечує рівномірний розподіл газоутворюючого агента і наповнювача в обсязі композиції, і підвищує стійкість піни. Тому представлено у даній роботі вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів є досить актуальним.

Ключові слова: рідкоскляні теплоізоляційні матеріали, поверхнево-активна речовина, щільність, водопоглинання, сорбційна вологість, межа міцності при вигині і стиску.

Получение блочных теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла с высокими прочностными показателями и низкими плотностью и теплопроводностью возможно лишь при тщательном подборе компонентов смеси. Одним из основных компонентов при получении пеноматериалов является поверхностно-активное вещество, обеспечивающее равномерное распределение газообразующего агента и наполнителя в объеме композиции, и повышающее устойчивость пены. Поэтому представленное в данной работе изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекляных теплоизоляционных материалов является достаточно актуальным.

Ключевые слова: жидкостекляные теплоизоляционные материалы, поверхностно-активное вещество, плотность, водопоглощение, сорбционная влажность, предел прочности при изгибе и сжатии.

Thermal insulation materials based on liquid glass are of great interest for modern construction. Obtaining block heat-insulating materials with high strength characteristics and low density and thermal conductivity is possible only with careful selection of the components mixture and analysis of all possible nuances in swelling of the liquid-glass composition when processed by temperature or microwave radiation. One of the main components in the production foam materials is a surfactant, which ensures a uniform distribution of the blowing agent and filler in the volume of the composition, and increases the stability of the foam. The role of surfactants in obtaining liquid-glass thermal insulation materials is very important, since without them it is impossible to obtain a structurally homogeneous block with low density and thermal conductivity in combination with high strength. Surfactants help to synchronize the rates of gas formation and solidification of the composition and to achieve its stability until the system acquires a viscosity at which its deformation no longer occurs. Therefore, the study of the effect surfactants on the properties of liquid-glass heat-insulating materials presented in this study is quite relevant.

Keywords: liquid-glass insulating materials, surfactant, density, water absorption, sorption humidity, bending and compression strength.

Введение. Теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла представляют большой интерес для современного строительства. Так, они имеют ряд преимуществ по сравнению с традиционными органическими пеноматериалами:

1. Высокая экологичность – отсутствие деполимеризации материала и выделения токсичных веществ в атмосферу.

2. Практически не подвергаются окислению, так как материал состоит из высших оксидов кремния.

3. Долговечность – минеральная основа долговечней синтетической органической.

4. Негорючесть материала обусловлена наличием неокисляющихся компонентов.

5. Практически недеформируемые, имеют достаточно высокую прочность для своей плотности.

6. Стойкость к биологическому воздействию особенно важна при использовании вспененных материалов в замкнутом неветилируемом пространстве кровли, стен, цоколя и фундамента. Отсутствие органики позволяет гарантированно избежать ситуаций, связанных с разрушением и деструкцией теплоизоляционного материала под влиянием биологически активной среды [1].

Производство теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла может осуществляться по технологии холодного и горячего вспенивания. Недостатком технологий горячего вспенивания силикатов щелочных металлов является чрезвычайная сложность получения пеноматериалов в плитной форме вследствие плохого прогрева внутренних слоев плиты из-за низкой теплопроводности вспучившихся наружных слоев [2]. Именно поэтому изготовление блочных материалов на основе гранулированного наполнителя и жидкостекольного связующего предлагается проводить в СВЧ-установке. Пути применения СВЧ-технологии в производстве теплоизоляционных материалов объединены одним общим пунктом – возможностью объемного прогрева слоя материала и сокращения энергозатрат на производство, что послужило определяющим фактом при выборе технологии получения материалов, исследуемых в данной работе [3].

Целью работы является изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов, так как получение блочных теплоизоляционных материалов с высокими прочностными показателями и низкими плотностью и теплопроводностью возможно лишь при тщательном подборе компонентов смеси и анализе всех возможных нюансов вспучивания жидкостекольной композиции (ЖСК) при обработке температурой или микроволновым излучением.

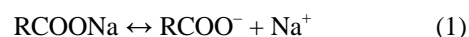
Изложение основного материала. Для получения однородной и воспроизводимой структуры в состав композиций при получении вспученных теплоизоляционных материалов вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ), обеспечивающие равномерное распределение газообразующего агента и наполнителя в объеме композиции, и повышающие устойчивость пены.

К факторам, которые влияют на стабильность водно-воздушных пен, относятся: высокая поверхностная вязкость; миграция молекул ПАВ, захватывающих гидрофильными группами водную фазу к участкам пленки пены с меньшей толщиной; высокая эластичность пленки пены, обусловленная величиной когезии молекул ПАВ на границе раздела фаз. Эффективность стабилизатора определяется способностью к образованию структурно-механического барьера; наличием в молекуле ПАВ ярко выраженных гидрофильной и гидрофобной части, препятствующих ее переходу в ту или иную фазу; возможность взаимодействия молекул ПАВ, ограничивающая свободу их передвижения по границе раздела фаз.

Для каждого вида полимерной композиции существует оптимальная концентрация ПАВ, ниже которой влияние ПАВ незначительно, а выше – приводит к появлению пластифицирующего эффекта, и кроме того нарушается синхронность скоростей вспенивания и отверждения полимерной композиции.

К ПАВ относятся вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и приводящие к снижению поверхностного натяжения. ПАВ – это органические соединения, молекулы которых имеют дифильный характер, т.е. состоят из полярной (гидрофильной) группы и неполярного (гидрофобного) углеводородного радикала. Такие вещества поверхностно-активны на границах раздела «газ-жидкость». По своей химической природе ПАВ делятся на четыре группы:

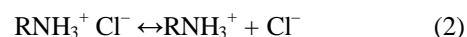
1. **Анионактивные** – диссоциируют в воде с образованием поверхностно-активных ионов (анионов):



К ним относятся соли карбоновых кислот, алкилсульфаты, алкилсульфонаты, фосфаты и др.

Например: лаурилсульфат, алкилсульфат натрия, сульфол – НП-1.

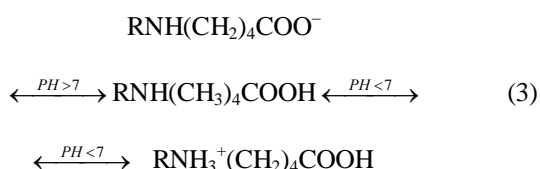
2. **Катионактивные** – диссоциируют в воде с образованием ионов (катионов):



К ним относятся соли органических оснований,

соли первичных вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.

3. **Амфолитные** – содержат две функциональные группы, одна из которых имеет кислый, вторая основной характер, например, карбоксильную и аминную группы. В зависимости от pH среды амфолитные ПАВ обладают либо анионоактивными, либо катионоактивными свойствами:



4. **Неионогенные** – взаимодействуя с водой, не образуют ионов. К ним относятся полисилаксан-полиоксиалкиленовые блок-сополимеры – так называемые Si – ПАВ различного состава. В Si – ПАВ гидрофобная часть состоит из полисилоксанового блока, а гидрофильная – обычно из сополимеров этиленоксида и пропиленоксида.

КЭП-1: $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ – блок-сополимер;

КЭП-2: $(\text{CH}_3)_3 - \text{Si} - \text{Si} - \text{Si} - (\text{CH}_3)_3$.

К неионогенным относятся ОП-7, ОП-10 и многие другие ПАВ [4].

Для ЖСК применяются в основном неионогенные ПАВ. В данном исследовании использовали только ПАВ марки ОП-10 (оксипропилированный алкилфенол), так как данное вещество обладает более высоким поверхностным натяжением (0,037 нм по сравнению с 0,035 нм для ОП-7), характеризуется доступностью и дешевизной, а так же хорошей совместимостью с жидким стеклом.

ОП-10 представляет собой светлую маслообразную жидкость или пасту.

Цвет ОП-10 варьируется от светло-желтого до светло-коричневого.

ОП-10 относится к неионогенным поверхностно-активным веществам. ОП-10 хорошо растворяется в воде, имеет слабый запах и слабощелочную реакцию.

Получают ОП-10 путем обработки моно- и диалкилфенолов окисью этилена.

Высокая стабилизирующая способность ОП-10 связана с большей длиной оксипропиленовой цепи $\text{RC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ (количество звеньев $n = 10 - 12$), способной к образованию структурно-механического барьера, а также небольшой подвижностью его молекул на границе раздела фаз из-за наличия бензольного кольца.

При увеличении концентрации ПАВ в растворе стабильность пен, как правило, повышается, достигая

максимального значения при критической концентрации мицеллообразования, затем стабильность снижается.

Рост устойчивости пен с увеличением ПАВ до определенного предела соответствует насыщению адсорбционного слоя.

Это можно объяснить эффектом Марангони-Гиббса, заключающемся в том, что при увеличении концентрации ПАВ выше определенного барьера наблюдается истечение жидкости из «треугольника Плато», приводящее к схлопыванию пу-зырьков пены [2].

Влияние температуры на устойчивость пен сложно и связано с протеканием ряда конкурирующих процессов. Так, при повышении температуры увеличивается испарение растворителя и пенообразующего вещества и в зависимости от концентрации пенообразователя и его строения устойчивость пены может возрастать или снижаться.

При повышении температуры: уменьшается адсорбция ПАВ, что может привести к снижению стабильности пены, и одновременно улучшается растворимость пенообразователя, что способствует увеличению устойчивости пены; усиливаются тепловые колебания адсорбированных молекул, вследствие чего механическая прочность поверхностного слоя, образованного молекулами пенообразователя, ослабляется, причем вязкость пенообразующего раствора снижается и соответственно увеличивается скорость истечения жидкости из пены, а также изменяются условия гидратации полярных групп пенообразователя; устойчивость гидратных слоев снижается, что вызывает уменьшение устойчивости пены [5].

Исходя из этих факторов, низкотемпературное вспучивание ЖС-материалов под воздействием МВ-излучения может свести в минимум влияние конкурирующих процессов во время пенообразования, и при этом есть большая вероятность получить стабильно структурный материал.

Результаты исследований. Для оценки влияния ПАВ на свойства жидкостекольных теплоизоляционных материалов были определены такие свойства как: плотность, водопоглощение, сорбционная влажность, предел прочности при изгибе и сжатии.

Данные свойства были определены в соответствии с ГОСТ 17177-94 «Материалы строительные теплоизоляционные».

Влияние количества ОП-10 на плотность блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 1.

Как видно на графике, оптимальным количеством ОП-10 является 2 масс. ч., в этом случае плотность составляет 230 кг/м³.

Данное количество ПАВ оказывает стабилизирующее действие на пену, образуя структурно-механический барьер между порами, и, как следствие, предотвращает разрушение этих барьеров и объединение пор.

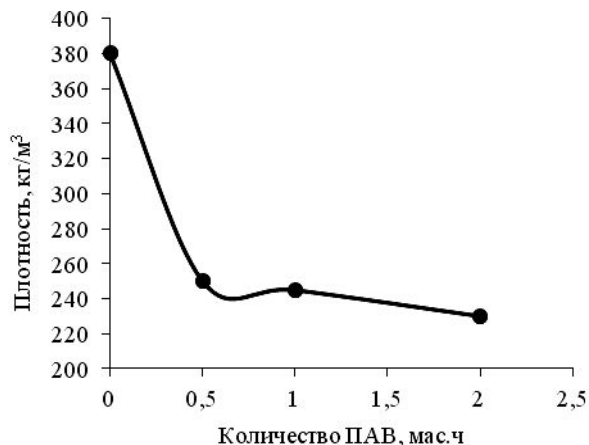


Рис. 1 – Влияние количества ОП-10 на плотность блочного теплоизоляционного материала

Дальнейшее увеличение количества ОП-10 в жидкостекольной смеси более 2 масс. ч. приводит к пластифицированию ЖСК, и полученный материал наряду с низкой плотностью будет обладать неудовлетворительными прочностными показателями. Влияние твердой фазы материала на устойчивость пены в большей степени может проявляться при низкой концентрации ПАВ (менее 2 масс. ч., как показали эксперименты) вследствие адсорбции ПАВ частицами твердого вещества, приводящей к повышению поверхностного натяжения раствора.

Влияние количества ОП-10 на водопоглощение и сорбционную влажность блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 2 и на рисунке 3.

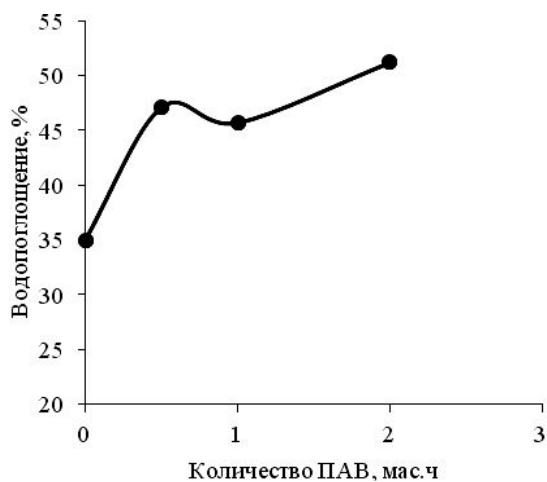


Рис. 2 – Влияние количества ОП-10 на водопоглощение блочного теплоизоляционного материала

Исходя из рисунков 2 и 3 можно сделать вывод, что образцы, в ЖСК которых отсутствует ОП-10, имеют более низкие показатели водопоглощения и сорбционной влажности и составляют 35 % и 4,3 % соответственно по причине не устойчивости пены (и высокой плотности материала), что привело к ее оседанию и уменьшению газовой фазы в материале.

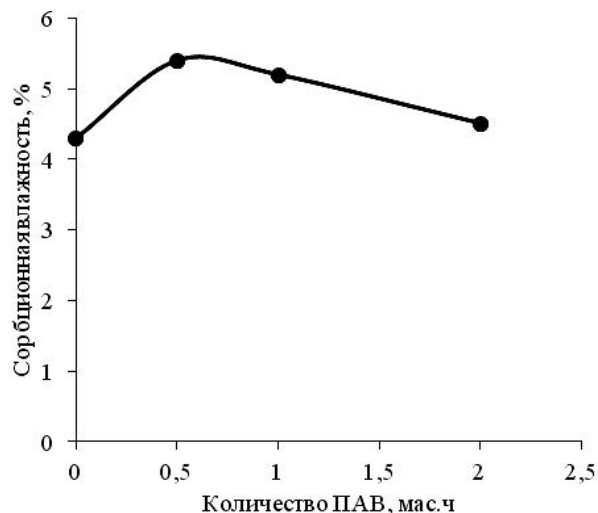


Рис. 3 – Влияние количества ОП-10 на сорбционную влажность блочного теплоизоляционного материала

Применение ПАВ дает эффект образования механического барьера в материале, препятствующего разрушению межпоровых стенок и снижению количества пустот в материале.

Именно поэтому с увеличением содержания ПАВ наблюдается снижение гигроскопичности материала.

Влияние количества ОП-10 на предел прочности при изгибе и сжатии блочного теплоизоляционного материала отражено на рисунке 4 и на рисунке 5.

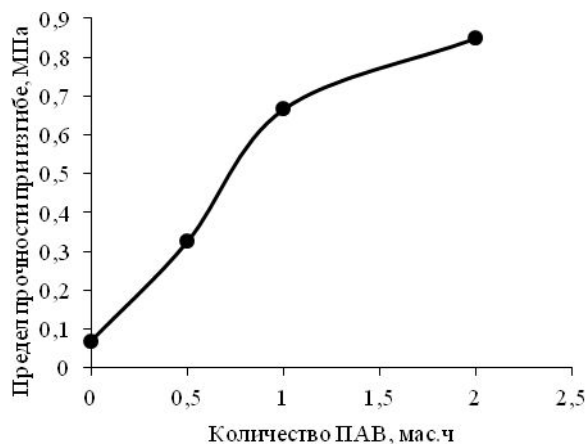


Рис. 4 – Влияние количества ОП-10 на предел прочности при изгибе блочного теплоизоляционного материала

Как видно из данных рисунка 4 и рисунка 5, при 0,5 масс. ч. ОП-10 прочность при сжатии составляет 0,245 МПа, а при изгибе 0,326 МПа.

Увеличение ПАВ до 2 масс. ч. приводит к повышению прочности материала на сжатие до 0,642 МПа и при изгибе 0,85 МПа, вследствие образования более упорядоченной и мелкоячеистой структуры за счет плотной упаковки мелких пор и увеличения устойчивости пены.

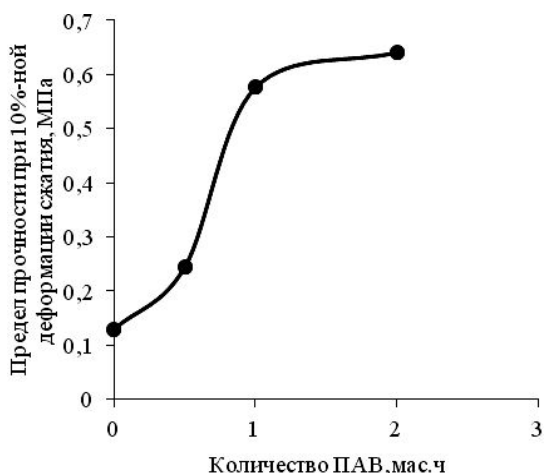


Рис. 5 – Влияние количества ОП-10 на предел прочности на сжатие блочного теплоизоляционного материала

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что оптимальным количеством ОП-10 является 2 масс. ч.

При таком содержании ПАВ в ЖСК полученные теплоизоляционные материалы обладают свойствами, приведенными в таблице 1.

Таблица 1 – Свойства жидкостеклольных теплоизоляционных материалов

Наименование показателя	Значение показателя
Количество ПАВ, масс. ч.	2
Плотность, кг/м ³	230
Водопоглощение, %	51,2
Сорбционная влажность, %	4,51
Предел прочности при изгибе, МПа	0,85
Предел прочности при 10 %-ной деформации сжатия, МПа	0,642

На рисунке 6 приведена структура материала, содержащего различное количество ПАВ.

Если сравнивать образцы, изображенные на рисунке 6; при вспучивании которых использовали ПАВ в количестве 1 и 2 масс. ч., то очевидно, что более стабилен материал на рисунке 6, б.

При содержании ОП-10 1 масс. ч. энергия межпорового барьера недостаточно высока, чтобы создать прочный каркас, и происходит диффузия паров и газов через межпоровые стенки, при этом пена разрушается.

Содержание ПАВ в количестве 2 масс. ч. способствует образованию прочных адсорбционных слоев с минимальным количеством сквозных пустот.

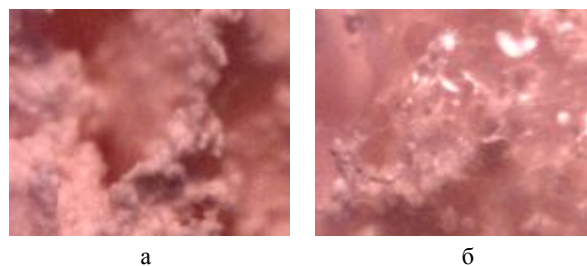


Рис. 6 – Структура материала, содержащего различное количество ОП-10 (×60): а – 1 масс. ч. ; б – 2 масс. ч.

Выводы.

На основании проведенных исследований можно сделать вывод, что роль ПАВ при получении жидкостеклольных теплоизоляционных материалов очень важна, так как без них невозможно получить структурно-однородный блок с низкими показателями плотности и теплопроводности в сочетании с высокой прочностью.

ПАВ помогают синхронизировать скорости газообразования и отверждения композиции и добиться ее стабильности до приобретения системой вязкости, при которой уже не наступает ее деформирование.

Применение в качестве ПАВ ОП-10, позволяет получить блочные жидкостеклольные теплоизоляционные материалы конструкционного назначения, так как их прочность достигает 0,85 МПа.

Список литературы

1. Щербак А. С. Исследование свойств современных теплоизоляционных материалов / А. С. Щербак // Наука та прогрес транспорту. Вісник Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна. – 2013. – Вип. 2. – С. 136 – 143.
2. Малявский Н. И. Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Российский химический журнал. – 2003. – Том XLVII, № 4. – С. 39 – 45.
3. Kharkovsky S., Akay M. F., Nasar U. C., Atis C. D. Measurement and Monitoring of Microwave Reflection and Transmission Properties of Cement-Based Specimens. *Transactions on instrumentation and measurement*, 2002, Vol. 51, No. 6, pp. 1210 – 1218.
4. Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – С.-Пб.: Профессия. 2005. – 240 с.
5. Морозов А. П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы / А. П. Морозов. – Магнитогорск. – 2008. – 103 с. – Режим доступа: <http://elima.ru/books/index.php?id=1589>

References (transliterated)

1. Shherbak A. S. Y`ssledovany`e svojstv sovremennykh teploizolyacionnykh materialov [Investigation of the properties of modern insulating materials]. *Nauka ta progres transportu. Visnyk Dni-*

- propetrovs'kogo nacional'nogo universitetu zaliznichnogo transportu imeni akademika V. Lazaryana*, 2013, Vol. 2, pp. 136 – 143.
2. Maljavskij N. I. Shhelochno-silikatnyj uteplitel'. Svoystva i himicheskie osnovy proizvodstva [Alkaline-silicate insulation. Properties and chemical bases of production]. *Rossijskij himicheskij zhurnal*, 2003, Vol. XLVII, No. 4, pp. 39 – 45.
 3. Kharkovsky S., Akay, M. F., Hasar, U. C., Atis, C. D. Measurement and Monitoring of Microwave Reflection and Transmission Properties of Cement-Based Specimens. *Transactions on instrumentation and measurement*, 2002, Vol. 51, No. 6, 1210 – 1218.
 4. Lange K. R. Poverxnostno-aktivnye veshhestva. Sintez, svoystva, analiz, primenenie. [Surface-active substances. Synthesis, properties, analysis, application]. Pod nauch. red. L. P. Zajchenko. S-Pb., Professy'ya Publ., 2005, 240 p.
 5. Morozov A. P. Penobetony i drugie teploizoljacionnye materialy [Foam concrete and other heat-insulating materials]. Magnitogorsk, 2008, 103 p., available at: <http://elima.ru/books/index.php?id=1589>

Поступила (received) 08.11.17

Бібліографічні описи / Библиографические описания / Bibliographic descriptions

Вивчення впливу поверхнево-активних речовин на властивості рідкоскляних теплоізоляційних матеріалів / Т. Э. Рымар // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 62 – 67. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Изучение влияния поверхностно-активных веществ на свойства жидкостекляных теплоизоляционных материалов / Т. Э. Рымар // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2017. – № 48 (1269). – С. 62 – 67. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Study the effect of surfactant on the properties of liquid-glass insulating materials / Т. Е. Rymar // Bulletin of NTU “KhPI”, Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. – Kharkov: NTU “KhPI”. – 2017. – No. 48 (1269). – P. 62 – 67. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Відомості про авторів / Сведения об авторах / About the Authors

Рымар Тетяна Ернстівна – кандидат технічних наук, доцент, Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля, доцент кафедри «Хімічна інженерія та екологія», тел.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.

Рымар Татьяна Эрнстовна – кандидат технических наук, доцент, Восточноукраинский национальный университет имени Владимира Даля, доцент кафедры «Химическая инженерия и экология», тел.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.

Rymar Tatyana Ernstovna – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Associate Professor, Volodymyr Dahl East Ukrainian National University, Associate Professor the Department of Chemical Engineering and Ecology, tel.: (050)1521443, e-mail: tania_19_07@rambler.ru.