

## ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РАЦІОНАЛЬНОГО ВИБОРУ КОМПОНЕНТІВ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ

Сичов І.І., Максименко О.Г., студ. гр. ВБК-521м(н)

Наукові керівники – Семенова С.В., к.т.н., доцент, Колесников А.В., к.т.н., доцент (кафедра Хімії та екології, Одеська державна академія будівництва та архітектури)

**Анотація.** У статті розглянуто питання вибору компонентів композиційних теплоізолюючих матеріалів та методів їх обробки з погляду фізичної та колоїдної хімії. Вказано вид ПАР та методика визначення його кількості, необхідної для покращення адгезійних характеристик матеріалу.

Одним із суттєвих напрямків технології будівельних матеріалів є створення ефективних теплоізоляційних покриттів різного призначення – штукатурних, реставраційних, тонкошарових. Проектування їх складу та умов отримання є багатоцільовим завданням, основними критеріями оптимальності якого є наступні вимоги до матеріалу:

- мінімальна теплопровідність;
- висока адгезійна активність;
- оптимальні структурно-механічні якості – висока пластичність, здатність до формування, висока міцність структури, що утворилася;
- хімічна інертність;
- висока вологостійкість і морозостійкість.

Основною вимогою до енергозберігаючих покриттів є невисока теплопровідність. Забезпечити виконання цієї вимоги при одночасній підтримці усіх інших, зокрема вимог до міцності, можливо завдяки вибору як базисного матеріалу-наповнювача алюмосилікатних порожнистих мікросфер. Це частинки малого розміру (10-350 мікрон), що входять у склад золи ТЕС і мають високі теплоізоляційні властивості.

Для створення теплоізоляційного штукатурного покриття було запропоновано [1] використовувати ефект переривання ліній теплового потоку при додаванні в теплопровідне середовище, що складається з ряду органічних та мінеральних компонентів, мікросферного наповнювача у кількостях, близьких до перколяційного порога ( $\approx 85\%$  за об'ємом). Такий підхід застосовується для матричних в'язучих речовин кількох видів – цементу, гіпсу, полімерного матеріалу, кожна з яких має свою область застосування та певний набір властивостей, що залежать у тому числі від характеру взаємодії в'язучого з поверхнею мікросфер. Як приклад далі розглядаються докладніше процеси, що відбуваються на поверхні мікросфер всередині полімерної матриці.

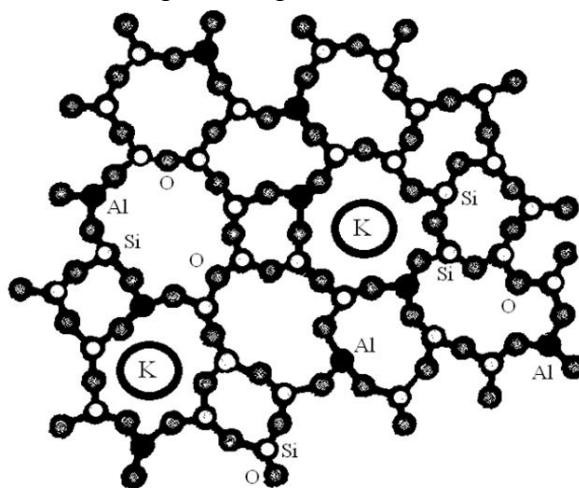


Рис. 1. Молекулярна структура поверхні алюмосилікатної мікросфери: світлі кола – атоми кремнію, сірі – атоми кисню, чорні – алюмінію, великі порожністі – атоми калію

Поверхня мікросфер, що є домінуючою компонентою, з молекулярної точки зору є подібною до поверхні скла (рис. 1).

Обробка результатів попередніх експериментів показала, що різке зменшення провідності вихідних сумішей спостерігається практично при тих же концентраціях компонентів, за яких починається руйнування структури матеріалу. Таким чином, дві основні вимоги до матеріалу – низька теплопровідність і оптимальні структурно-механічні властивості є близькими до антагоністичних. Підбір складів теплоізоляційних покриттів здійснюється виключно емпіричним шляхом без достатнього наукового обґрунтування. У зв'язку з цим цікавий розгляд основних типів фізико-хімічних взаємодій компонентів у матеріалі передбачуваного складу.

Змішана алюмосилікатна структурна сітка включає тетраедри  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  та  $(\text{AlO}_4)^{5-}$ , надмірний негативний заряд компенсується іонами  $\text{K}^+$ , що знаходяться поблизу алюмоокисневих тетраедрів. У атмосферних умовах лежить на поверхні мікросфери шар адсорбованої води (рис. 2):

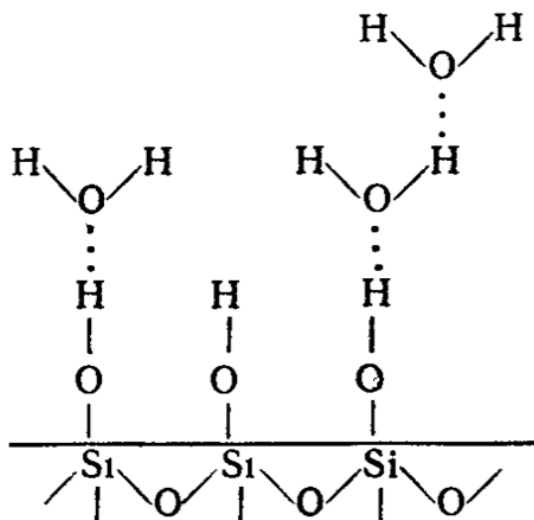


Рис. 2. Поверхня мікросфери з адсорбційними шарами

Таким чином, це типові гідрофільні поверхні.

Матричний полімерний компонент може мати різну молекулярну та просторову структуру, проте вибір полімерного матеріалу лімітований кількома вимогами:

1. Полімер повинен бути стійким до хемодеструкції і, зокрема, дії вологи, кислотного та лужного середовища, біологічних факторів, зумовлених іншими компонентами матеріалу та атмосферними умовами. Продукти деструкції не повинні бути токсичними. Ця вимога відразу дозволяє відкинути ряд поліконденсаційних полімерів, що містять складноєфірні групи та орієнтуватися на карбоцепні полімери з інертними замісниками.

2. Полімерний матеріал не повинен бути надмірно гідрофільним (вимога вологостійкості та морозостійкості). При необхідності використання гідрофільних полімерів слід застосувати гідрофобізуючі добавки, наприклад, кремнійорганічні (ГКЗ).

Всі ці вимоги призводять до уявлення про матричний полімерний матеріал як гідрофобний. Одним із головних принципів композиції є гармонізація гідрофільно-ліпофільних відносин компонентів матеріалу. Це необхідно також для збільшення адгезійної міцності.

Залежність міцності композиту від міцності адгезійної сполуки є кривою з екстремумом чи плато (рис. 3).

Ділянка (I) відповідає адгезійному руйнуванню по межі розділу «адгезив – субстрат». Міцність матеріалу зростає зі зростанням адгезійної міцності. Ділянка плато (II) відповідає рівномірному руйнуванню по межі розділу та матеріалу-наповнювача (когезійне руйнування). На ділянці (III) міцність матеріалу падає і підвищується можливість поширення

магістральних тріщин. Важливим завданням є вибір адгезиву і доповнюючих сполук таким способом, щоб максимально наблизитися вздовж ділянки (I) до плато когезійного руйнування.

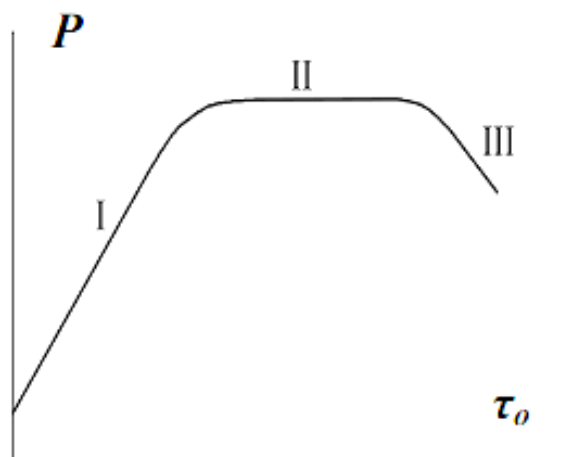


Рис. 3. Залежність міцності композитного матеріалу  $P$  від адгезійної міцності наповнювач-матриця  $\tau_0$

Як базову структурну одиницю матеріалу необхідно розглянути потрійну систему «гідрофільна кремнеземна поверхня мікросфер – біфільне ПАР – полімерна матриця гідрофобного характеру». Оптимізація такої системи може проводитись поетапно. Спочатку розглянемо завдання оптимально вибору ПАР, його виду та кількості, а також методики обробки гідрофільної поверхні мікросфер. Для силікатів і алюмосилікатів, які адсорбують ПАР гідрофобізуючої дії, слід вибрати катіонактивні речовини - четвертинні аммонієві або алкілпіридинієві основи. Силікатні або алюмосилікатні поверхневі групи, однак, можна зв'язати з катіонами кальцію, обробивши мікросфери вапняною водою. У цьому випадку можна використовувати звичайні аніонактивні ПАР – солі карбонових кислот, алкіл- або арилсульфонати [2]. Таким чином, для підвищення адгезійної міцності та гідрофобності мікросфери слід спочатку обробити вапняним розчином, потім використовувати поширені аніонактивні ПАР.

При цьому адсорбція молекул В ПАР відбудеться на адсорбційних центрах поверхні мікросфер.  $\bar{A}$  (1):



В результаті спостерігатиметься адсорбція ПАР згідно з ізотермою Ленгмюра (2):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_C}{1+K_C}, \quad (2)$$

де  $\Gamma$  – адсорбція,  $\Gamma_{\infty}$  – ємність моношару,  $K_C$  – константа адсорбційної рівноваги (1),  $C$  – концентрація речовини, що розподіляється, в даному випадку – ПАР. Ступінь заповнення поверхні (3) складає:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} = \frac{K_C}{1+K_C}. \quad (3)$$

У цьому випадку вона має бути близька до 1. Для цього необхідно, щоб розчин ПАР був достатньо концентрованим ( $K_C \gg 1$ ). Значення поверхневого натягу  $\sigma$  у цьому випадку визначається за рівнянням Шишковського (4):

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} R T \ln (1 + K_C). \quad (4)$$

Необхідну кількість ПАР у зв'язку з цим можна визначити за графіком ( $\lg C - \sigma$ ). Зі збільшенням  $C$  поверхневий натяг знижується. У точці переходу від криволінійної ділянки до прямолінійної досягається гранична адсорбція, що шукається.  $\Gamma_m$  (5):

$$\Gamma = \Gamma_m = const = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln c}. \quad (5)$$

Концентрацію ПАР можна збільшувати до переходу до горизонтальної ділянки, яка відповідає критичній концентрації міцелоутворення (ККМ) або досягненню значення поверхневого натягу аліфатичних вуглеводнів. (25-30 кДж/м<sup>2</sup>).

У зв'язку з цим пропонується наступна методика визначення необхідної концентрації ПАР під час роботи з мікросферами (рис. 4): вимірюється поверхневий натяг розчинів ПАР, що у контакті з мікросферами, визначається залежність ( $\lg C - \sigma$ ), що можна зробити, наприклад, методами Ребіндера або відриву кільця. Потім обирають прямолінійну ділянку залежності та визначають її тангенс кута нахилу. У результаті є значення  $\Gamma_m$ . Далі обробляють мікросфери розчином ПАР з проміжним між  $C_m$  та ККМ значенням концентрації  $C_p$ . Це забезпечить умову  $\Gamma = \Gamma_m$ .

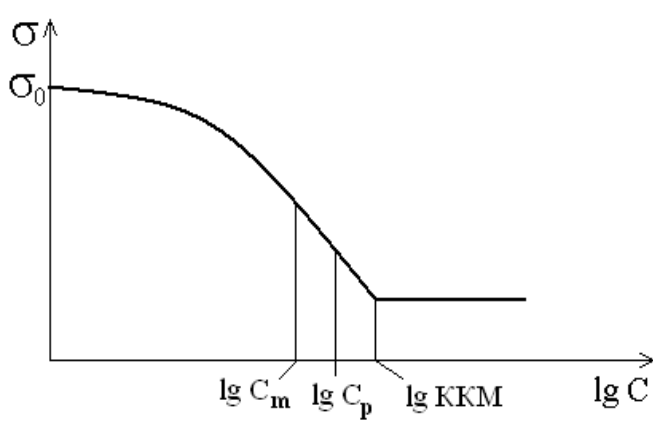


Рис. 4. Метод визначення концентрації поверхнево-активних речовин

$\Gamma_m$  - гранична адсорбція, тобто адсорбція в момент утворення моношару адсорбата, яка складається з молекул поверхнево-активної речовини, що досягається при  $C_m$ . В результаті можна розрахувати кількість необхідної поверхнево-активної речовини. Кількість молей поверхнево-активних речовин, необхідне для покриття поверхні S-адсорбенту (мікросфери), складе  $\frac{S}{S_{\text{мол}} \cdot N_a}$ . В результаті масу адсорбованої ПАР можна визначити за формулою (6):

$$m(\text{ПАР}) = \frac{S \cdot M_{\text{ПАР}}}{S_{\text{мол}} \cdot N_a} = \frac{m(\text{мат}) \cdot S_{\text{уд}} \cdot M_{\text{ПАР}}}{S_{\text{мол}} \cdot N_a}, \quad (6)$$

де  $S_{\text{мол}}$  – це площа, яку займає молекула. Площа в адсорбційному шарі однієї молекули всіх спиртів буде дорівнює 0,25 нм<sup>2</sup>, або  $0,25 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>. Для всіх жирних кислот (наприклад, оцтової, пропіонової, масляної, валеріанової, капронової, гептанової), незважаючи на різницю вуглеводневої частини, площа поперечного перерізу молекул в адсорбційному насиченому шарі становить 0,20 нм<sup>2</sup>, або  $0,20 \cdot 10^{-18}$  м<sup>2</sup>;

$S_{\text{пит}}$  – питома площа поверхні, м<sup>2</sup>/кг;

$M_{\text{ПАР}}$  – молярна маса ПАР;

$m(\text{мат})$  – вага матеріалу;

$N_a$  – число Авогадро.

**Висновки.** Фізико-хімічний розгляд компонентів, що утворюють єдину композиційну структуру, а також їхньої взаємодії, дає можливість вказати переважний тип сполук в складі матеріалу, їх необхідну кількість і спосіб попередньої обробки матеріалів.

#### Література:

1. Керш В.Я., Колесников А.В., Керш Д.В. Изучение теплофизических свойств многокомпонентных материалов методом аналогий, Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. 2012. Вип. 47, частина 1. С. 129-134.
2. Круглицкий Н. Н. Основы физико-химической механики, часть 1. Киев: 1975. 264 с.