

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ РАЦИОНАЛЬНОГО ВЫБОРА КОМПОНЕНТОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Керш В.Я., к.т.н., проф., Колесников А.В., ст. преп.

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Одним из существенных направлений технологии строительных материалов является создание эффективных теплоизоляционных покрытий разного назначения – штукатурных, реставрационных, тонкослойных. Проектирование их состава и условий получения является многоцелевой задачей, основные критерии оптимальности которой таковы:

1. Материал должен иметь минимальную теплопроводность
2. У него должна быть высокая адгезионная активность
3. Он должен иметь оптимальные структурно-механические качества – высокую пластичность, способность к формовке, высокую пластическую прочность образовавшейся структуры
4. Этот материал должен быть химически инертен
5. Он должен быть влагостоек и морозостоек

Удовлетворить основное требование – малую теплопроводность материала удастся с помощью выбора в качестве базисного материала-наполнителя алюмосиликатных полых частиц малого размера (10-350 микрон), обладающих высокими теплоизоляционными свойствами – микросфер (ценосфер), образующихся в составе золы после сгорания топлива на ГРЭС. Для создания теплоизоляционного штукатурного покрытия было предложено [1] использовать эффект прерывания линий теплового потока при добавлении в теплопроводную среду, состоящую из ряда органических и минеральных компонент, микросферного наполнителя в количествах, близких к перколяционному порогу ($\approx 85\%$ по объему). Такой подход применим для матричных связующих нескольких видов – цемента, гипса, полимерного материала, каждое из которых имеет свою область применения и определенный набор свойств, зависящих в том числе от характера взаимодействия вяжущего с поверхностью микросфер. В качестве примера далее рассматриваются более подробно процессы, происходящие на поверхности микросфер внутри полимерной матрицы.

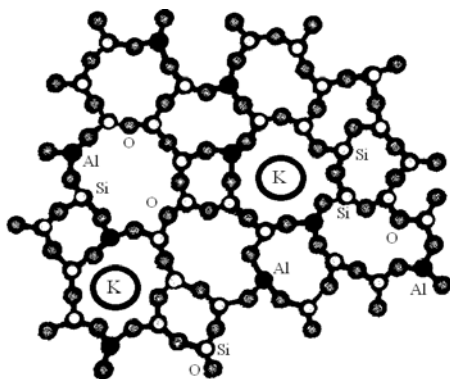


Рис.1. Молекулярная структура поверхности алюмосиликатной микросферы. Светлые кружки – атомы кремния, серые – атомы кислорода, черные – алюминия, большие белые – атомы калия

Поверхность микросфер, являющихся доминирующей компонентой, с молекулярной точки зрения является подобной поверхности стекла (рис.1).

Обработка результатов предварительных экспериментов показала, что резкое уменьшение проводимости исходных смесей наблюдается практически при тех же концентрациях компонентов, при которых начинается разрушение структуры материала. Таким образом, два основных требования к рассматриваемому материалу – низкая теплопроводность и оптимальные структурно-механические свойства (требования 2 и 3) являются близкими к антагонистическим. Подбор составов теплоизоляционных покрытий осуществляется исключительно эмпирическим путем, без достаточного научного обоснования. В связи с этим представляет интерес рассмотрение основных типов физико-химических взаимодействий компонентов в материале предполагаемого состава.

Смешанная алюмосиликатная структурная сетка включает тетраэдры $(\text{SiO}_4)^{4-}$ и $(\text{AlO}_4)^{5-}$, избыточный отрицательный заряд компенсируется ионами K^+ , находящимися вблизи алюмокислородных тетраэдров. В атмосферных условиях на поверхности микросферы находится слой адсорбированной воды (Рис.2):

Таким образом, это – типичные гидрофильные поверхности.

Матричный полимерный компонент может иметь различную молекулярную и пространственную структуру, однако выбор полимерного материала лимитирован несколькими требованиями:

1. Полимер должен быть устойчив к хемодеструкции и, в частности, действию влаги, кислотной и щелочной среды, биологических факторов, обусловленных другими компонентами

материала и атмосферными условиями. Продукты деструкции не должны быть токсичны. Это требование сразу позволяет отвергнуть ряд поликонденсационных полимеров, содержащих сложноэфирные группы и ориентироваться на карбоцепные полимеры с инертными заместителями.

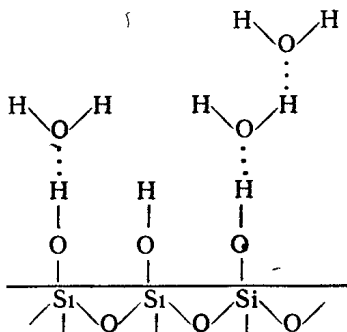


Рис.2. Поверхность микросферы с адсорбционными слоями

2. Полимерный материал не должен быть избыточно гидрофильным (требование влагостойкости и морозостойкости). При необходимости использования гидрофильных полимеров следует применить гидрофобизирующие добавки, например кремнийорганические (ГКЖ).

Все эти требования приводят к представлению о матричном полимерном материале как гидрофобном. Одним из главных принципов композиции является гармонизация гидрофильно-липофильных отношений компонентов материала. Это необходимо также для увеличения адгезионной прочности.

Зависимость прочности композита от прочности адгезионного соединения представляет собой кривую с экстремумом либо плато (рис.3)

Участок (I) соответствует адгезионному разрушению по границе раздела адгезив – субстрат, прочность материала возрастает с ростом адгезионной прочности, участок плато (II) соответствует равновероятному разрушению по границе раздела и материала-наполнителя (когезионное разрушение), на участке (III) прочность материала падает и повышается вероятность распространения магистральных трещин. Задачей является выбор адгезива и дополняющих соединений таким способом, чтобы максимально приблизиться вдоль участка (I) к трудно достижимому плато когезионного разрушения.

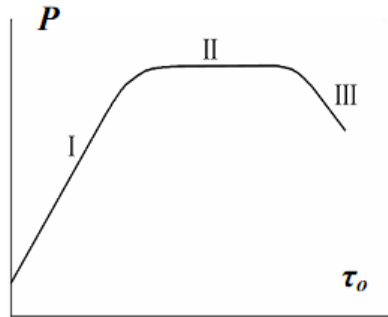


Рис.3. Зависимость прочности композитного материала **P** от адгезионной прочности наполнитель-матрица τ_0

В качестве базовой структурной единицы материала необходимо рассмотреть тройную систему гидрофильная кремнеземистая поверхность микросфер – бифильное ПАВ – полимерная матрица гидрофобного характера. Оптимизация такой системы может производиться поэтапно. Вначале рассмотрим задачу оптимально выбора ПАВ, его вида и количества, а также методики обработки гидрофильной поверхности микросфер. Для силикатов и алюмосиликатов в качестве адсорбирующихся ПАВ гидрофобизирующего действия следует выбрать катионактивные вещества – четвертичные амониевы или алкилпиридиниевые основания. Силикатные или алюмосиликатные поверхностные группы, однако, можно связать с катионами кальция, обработав микросферы известковой водой. В этом случае можно использовать обычные анионактивные ПАВ – соли карбоновых кислот, алкил- или арилсульфонаты [2]. Таким образом, для повышения адгезионной прочности и гидрофобности микросферы следует вначале обработать известковым раствором, затем использовать распространенные анионактивные ПАВ.

При этом адсорбция молекул **B** ПАВ произойдет на адсорбционных центрах поверхности микросфер \overline{A} (1):



В результате будет наблюдаться адсорбция ПАВ согласно изотерме Ленгмюра (2):

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{K_c}{1 + K_c}. \quad (2)$$

Здесь Γ – адсорбция, Γ_{∞} – емкость монослоя, K_c – константа адсорбционного равновесия (1), C – концентрация распределяемого вещества, в данном случае – ПАВ. Степень заполнения поверхности (3) составит:

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

В рассматриваемом случае она должна быть близка к 1. Для этого необходимо, чтобы раствор ПАВ был достаточно концентрированным, $K_c \gg 1$. Значение поверхностного натяжения σ в этом случае определяется по уравнению Шишковского (4):

$$\sigma = \sigma_0 - \Gamma_{\infty} RT \ln(1 + K_c). \quad (4)$$

Необходимое количество ПАВ в связи с этим можно определить по графику ($\lg C - \sigma$). С увеличением C поверхностное натяжение снижается. В точке перехода от криволинейного участка к прямолинейному достигается искомая предельная адсорбция Γ_m (5):

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

Концентрацию ПАВ можно увеличивать до перехода к горизонтальному участку, соответствующему критической концентрации мицеллообразования (ККМ) либо достижению значения поверхностного натяжения алифатических углеводородов (25-30 кДж/м²).

В связи с этим предлагается следующая методика определения необходимой концентрации ПАВ при работе с микросферами (рис. 4): измеряется поверхностное натяжение растворов ПАВ, находящегося в контакте с микросферами, определяется зависимость ($\lg C - \sigma$), что можно сделать, например, методами Ребиндера либо отрыва кольца. Затем выбирают прямолинейный участок зависимости и определяют его тангенс угла наклона. В результате находится значение Γ_m . Далее обрабатывают микросферы раствором ПАВ с промежуточным между C_m и ККМ значением концентрации C_p . Это обеспечит условие $\Gamma = \Gamma_m$.

Γ_m есть предельная адсорбция — адсорбция в момент образования монослоя адсорбата, состоящего из молекул ПАВ, что достигается при C_m . В результате оказывается возможным вычислить количество необходимого ПАВ. Число молей ПАВ, необходимых для покрытия

поверхности S адсорбента (микросфер), составит $\frac{S}{S_{mol} N_a}$. В итоге масса адсорбированного ПАВ составит (6):

$$m(ПАВ) = \frac{S \cdot M_{ПАВ}}{S_{mol} \cdot N_a} = \frac{m(мам) \cdot S_{yo} \cdot M_{ПАВ}}{S_{mol} \cdot N_a} \quad (6)$$

Здесь S_{mol} — площадь, занимаемая молекулой. Площадь в адсорбционном слое одной молекулы всех спиртов будет равна 0,25 нм², или $0,25 \cdot 10^{-18}$ м². Для всех жирных кислот (например, уксусной, пропионовой, масляной, валериановой, капроновой, гептановой),

несмотря на различие углеводородной части, площадь поперечного сечения молекул в адсорбционном насыщенном слое составляет $0,20 \text{ нм}^2$, или $0,20 \cdot 10^{-18} \text{ м}^2$. $S_{\text{уд}}$ – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$, $M_{\text{ПАВ}}$ – молярная масса ПАВ, $m(\text{мат})$ – масса материала, N_a – число Авогадро.

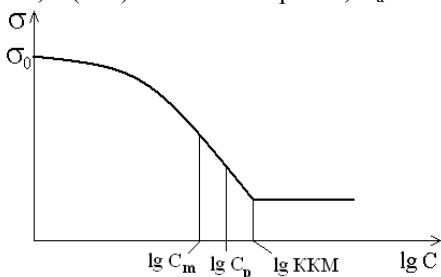


Рис. 4. Методика определения концентрации ПАВ

Выводы: физико-химическое рассмотрение компонентов, образующих единую структуру композита, а также их взаимодействия позволяет указать предпочтительный тип соединений, их необходимое количество и методику предварительной обработки материалов.

Summary

The questions of choice of heat-insulating material components and their treatments are considered from the point of view of physical and colloid chemistry. A kind of surface active substances and method to determine its amount, necessary for the adhesion properties improvement, is indicated.

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