



УДК 666:973.6.

## IMPROVEMENT OF THE PROPERTIES OF HEAT-INSULATING PRODUCTS BASED ON LIQUID GLASS BY MODIFICATION UNDER THE INFLUENCE OF MICROWAVE RADIATION.

### ПОЛІПШЕННЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНИХ ВИРОБІВ НА ОСНОВІ РІДИННОГО СКЛА ШЛЯХОМ МОДИФІКАЦІЇ ПІД ВПЛИВОМ НВЧ ВИПРОМІНЮВАННЯ

Rymar T. / Рymar T.E.

Doctor of Technical Sciences, Associate Professor / доктор технічних наук, доцент  
ORCID: 0000-0001-9724-8640

Професор кафедри хімічної інженерії та екології,  
Eastern Ukrainian National University named after Volodymyr Dahl  
Східноукраїнський національний університет імені Володимира Даля  
Київ, вул. Іоанна Павла II, 17, 01042

**Анотація.** В роботі проводиться дослідження властивостей рідинноскляних теплоізоляційних матеріалів, отриманих на основі гранульованих продуктів під дією НВЧ випромінювання. Наводяться хімічні та фізичні методи модифікації рідинноскляних композицій, які можна застосовувати для поліпшення властивостей теплоізоляційних матеріалів. Крім хімічних методів модифікації останній час все більше набувають застосування фізичні методи, які направлені на зміну фізичного стану речовини. До таких методів належить і обробка матеріалу під дією електромагнітного поля. Так, завдяки об'ємному нагріву і механізму «нетеплової» дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об'єкти значно знижується тривалість та температура їх нагріву, а також поліпшуються експлуатаційні властивості виробів за рахунок модифікації структури рідинноскляної матриці під впливом її опромінення даним видом енергії. За рахунок об'ємного тепловиділення в товщі рідинноскляної композиції вдається отримати теплоізоляційні вироби шляхом одночасної поризації з об'ємним розширенням гранул і зв'язуючого. Застосування неспучених «сирцевих» гранул обумовлює щільну упаковку гранул при збільшенні їх об'єму в процесі спучення, а поризоване зв'язуюче заповнює міжгранульні порожнечі, і при цьому не тільки покращує теплотехнічні властивості матеріалу, а і зміцнює його.

**Ключові слова:** НВЧ випромінювання; модифікація; рідинноскляні теплоізоляційні матеріали; об'ємне розширення; експлуатаційні властивості.

#### Вступ.

Дослідження ринку теплоізоляції України показало, що на теперішній час крупних виробників теплоізоляційних матеріалів (ТІМ) на основі рідинного скла (РС) в плитній формі та у формі теплоізоляційних виробів іншої конфігурації немає. Випускаються переважно гранульовані матеріали, які використовують як теплоізоляційні засипки, або як заповнювачі для ніздрюватих бетонів. Існує ряд малих підприємств, які реалізують експериментальні технології виробництва матеріалів на основі зернистого заповнювача та різних видів зв'язуючого. До таких матеріалів можна віднести обжиговий склосилікат, який отримують на основі гранул склопора контактено омонолічених рідинним склом, теплоізоляційний матеріал ніздрюватої структури на основі заповнювача з натрієвого рідинного скла, метакаоліну та силікатвміщуючих відходів виробництва металічного кремнію та реакційних сумішей, що спучуються, теплоізоляційні матеріали на основі модифікованих



алюмосилікатних композицій та штучних або природних пористих заповнювачів та інші.

### **Аналіз останніх досліджень та публікацій.**

Дослідженнями вищезгаданих матеріалів займаються вчені Київського національного університету будівництва і архітектури. Так, у роботах П.В. Кривенко, К.К. Пушкарьової та М.В. Суханевич, М.А. Саницького було встановлено, що лужні алюмосилікатні композиції мають здатність до спучення при випалюванні за рахунок видалення хімічно та фізично зв'язаної води з цеолітоподібних новоутворень та розроблено легкий спучений заповнювач на основі натрієвого РС, метакаоліну та силікатвміщуючих відходів виробництва металічного кремнію. На основі даного заповнювача та реакційних сумішей, що спучуються, розроблено ТІМ ніздрюватої структури [1-2]. У роботах К.К. Пушкарьової, О.А. Гончар, А.І. Борисової, Ейне І.А. пропонуються склади ТІМ на основі модифікованих алюмосилікатних композицій та штучних пористих заповнювачів (спученого вермикуліту, перліту, сіопору, пораверу) [3-4]. Вченими Кривенко П.В., Гузій С.Г., Горбуновою І.А., Ковальчук Г.Ю. розроблено склади теплоізоляційних поризованих бетонів на основі спінених алюмосилікатних в'язучих речовин з застосуванням перлітового піску та золи-виносу [5-6]. Дослідженнями процесів отримання геополімерних пін займаються вчені з різних країн світу (Badanoiu A., Al Saadi T., Chen X., Guo Y. та ін.) [7-10]. Ними було розроблено теплоізоляційні матеріали на основі лужноактивованих алюмосилікатних композитів та техногенних відходів з високою термостійкістю.

Однак при усіх перевагах алюмосилікатних пористих матеріалів, слід зазначити суттєві недоліки технологій їх виробництва, а саме: випал алюмосилікатної матриці відбувається впродовж тривалого часу за високих температур, а також необхідність витримки готової алюмосилікатної композиції перед спученням впродовж декількох діб, що пов'язано із впливом процесу старіння гелевих сумішей на кінетику кристалізації новоутворень.

Дослідженням термо- і жаростійких матеріалів і цементних бетонів, що працюють в динамічних умовах з використанням різних відходів промисловості присвячені роботи Шпирько Н.В. із співробітниками, якими розроблено ряд жаростійких теплоізоляційних матеріалів для футеровки теплових агрегатів з температурою експлуатації до 1200 °С [11-12]. Дослідженням процесів структуроутворення в композиціях на основі розчинних силікатів лужних металів приділено увагу в роботах Саницького М.А. та Кропивницької Т.П., в яких розкрито фізико-хімічні закономірності даних процесів і встановлено принципи наномодифікування цементного каменю, що визначає покращенні технічні властивості пінобетону [13-14].

Для виробництва даних матеріалів застосовують методи хімічної модифікації за допомогою реакцій взаємодії алюмосилікатної сировини із сполуками лужних металів, що направлено на поліпшення основних експлуатаційних властивостей теплоізоляційних виробів.

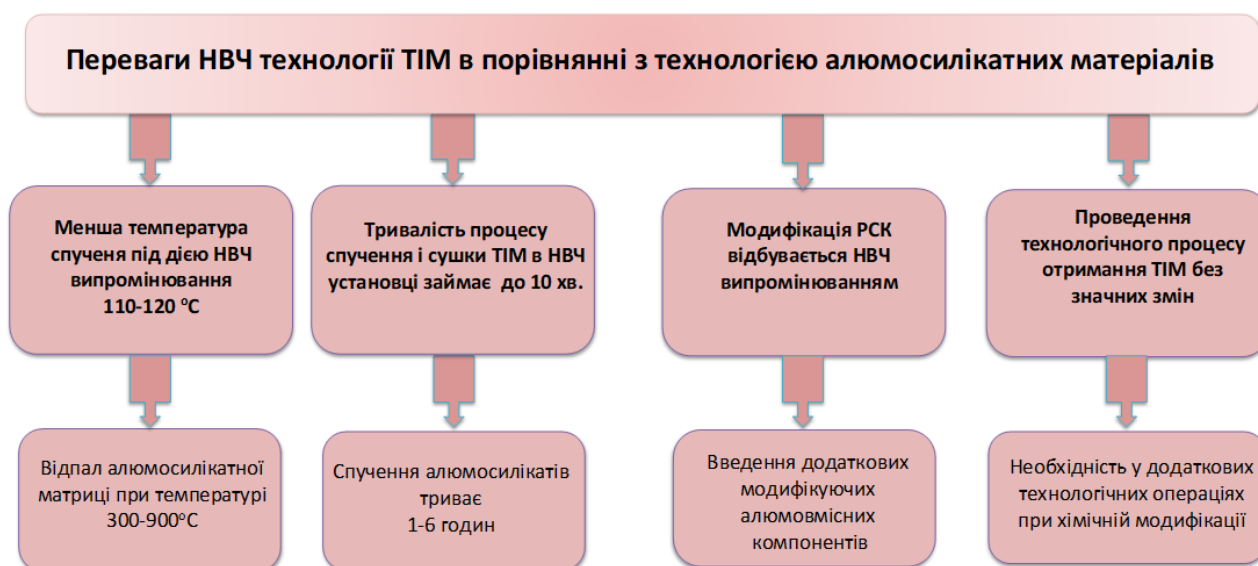
Крім хімічних методів модифікації останній час все більше набувають застосування фізичні методи, які направлені на зміну фізичного стану



речовини. До таких методів належить і обробка матеріалу під дією електромагнітного поля. Так, завдяки об'ємному нагріву і механізму «нетеплової» дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об'єкти значно знижується тривалість та температура їх нагріву, а також поліпшуються фізико-механічні властивості виробів за рахунок модифікації структури РС матриці під впливом її опромінення даним видом енергії. Переваги такої технології в порівнянні з технологією алюмосилікатів наведено на рис. 1.

### Мета дослідження.

Алюмосилікатні композиційні матеріали на основі природних та штучних пористих заповнювачів виготовляють шляхом зв'язування заздалегідь спучених гранул. НВЧ випромінювання, завдяки об'ємному нагріву дозволяє виключити стадію окремого спучення гранул і отримати теплоізоляційні вироби шляхом одночасної поризації з об'ємним розширенням гранул і зв'язуючого. Причому співвідношення гранул і зв'язуючого відіграє важливу роль при формуванні виробів з однорідною дрібнопористою структурою.



**Рис. 1 - Переваги НВЧ технології ТІМ в порівнянні з технологією алюмосилікатів**

*Авторство*

Метою роботи є дослідження впливу співвідношення гранул і зв'язуючого на властивості теплоізоляційних матеріалів, отриманих шляхом одночасної поризації з об'ємним розширенням гранул і зв'язуючого та шляхом зв'язування заздалегідь спучених гранул, отриманих під дією НВЧ випромінювання.

### Вихідні дані та методи.

Зв'язуюче, що використовується для виготовлення композиційних теплоізоляційних матеріалів, містить: як основний компонент — рідинне натрієве скло, як модифікатори коагуляційно-кристалізаційних процесів — оксид цинку і напівводний гіпс, як пороутворювач — пероксид водню, як піностабілізатор — оксиетильований алкілфенол. Як гранульований заповнювач використовуються неспучені гранули на основі РС і оксиду цинку [15-16].

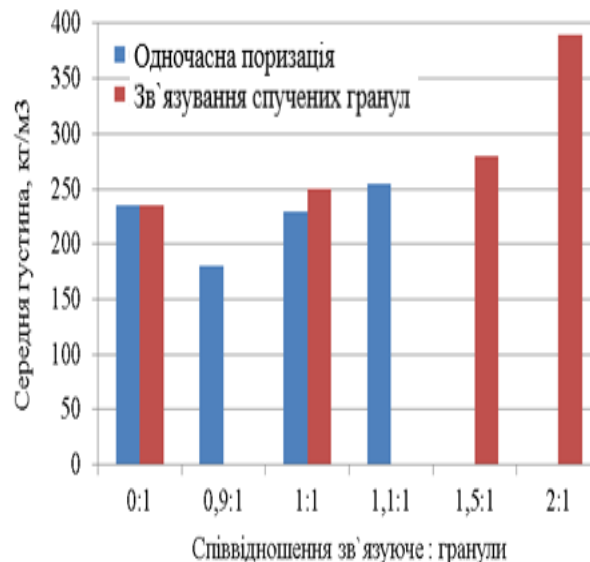


Технологія композиційних ТІМ на основі РС включає наступні стадії: 1) приготування РСК для гранул, 2) гранулювання РСК у розчині хлориду кальцію, 3) витримка гранул в розчині протягом 30 - 40 хв при температурі 25-30°C, 4) сушка гранул до залишкової вологості ~50%, 5) приготування РС зв'язуючого, 6) перемішування РС зв'язуючого і неспучених гранул у співвідношенні 1:1; 7) формування виробу та його спучення в НВЧ-установці при потужності 650Вт, що відповідає температурі 115-120 °С, протягом 8-10 хв, 8) вилучення виробу з форми.

#### Результати дослідження.

При отриманні композиційних матеріалів велике значення має масове співвідношення кількості гранульованого заповнювача до кількості зв'язуючого, тому що необхідно досягти монолітної структури матеріалу і рівномірного покриття шару гранул, від цього залежать всі основні експлуатаційні властивості матеріалу.

На рис. 2 наведена залежність середньої густини композиційного матеріалу від співвідношення гранул до зв'язуючого.

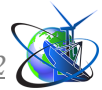


**Рис. 2 - Залежність середньої густини композиційного матеріалу від співвідношення кількості зв'язуючого до гранульованого заповнювача**

*Авторство*

На наведеному графіку нульова точка (0:1) відповідає середній густині матеріалу, отриманому без застосування зв'язуючого, тобто спіканням тільки гранул. При такому способі отримання теплоізоляційного матеріалу утворюється значна кількість великих пустот в міжгранульному просторі, що негативно позначається на їх властивостях. Введення зв'язуючого дозволяє домогтися заповнення міжгранульного простору і пустот, тим самим зміцнити матеріал і знизити його водопоглинання і гігрокопічність.

Як видно з рис. 2, при збільшенні кількості зв'язуючого щодо гранульованого матеріалу, середня густина також збільшується. При одночасній поризації гранул і зв'язуючого для досягнення однорідної структури матеріалу потрібна невелика кількість зв'язуючого, яке рівномірно заповнює порожнечі між гранулами, що спучуються. При найвищому

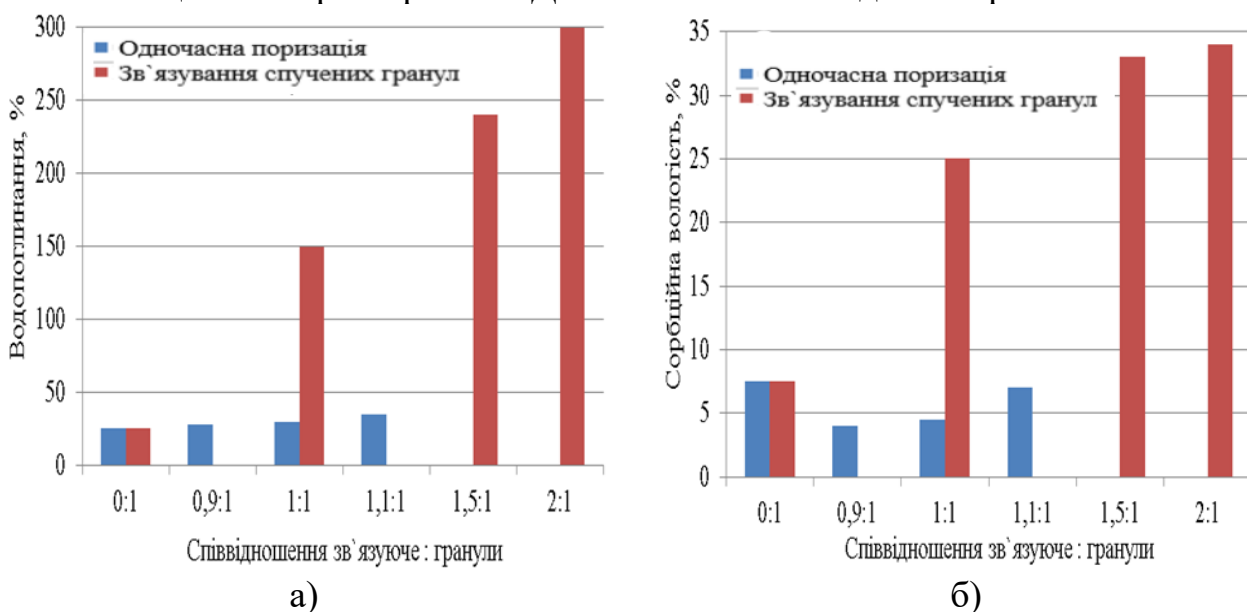


співвідношенні зв'язуючого до гранульованого заповнювача — 1,1:1 середня густина зразка становить 250—260 кг/м<sup>3</sup>. У разі зв'язування заздалегідь спучених гранул при найвищому співвідношенні зв'язуючого до гранульованого заповнювача — 2:1, середня густина досягає значення 380—400 кг/м<sup>3</sup>. Тобто при зростанні кількості зв'язуючого щільність упаковки гранул падає, оскільки відстань між каркасоутворюючими елементами (гранулами) збільшується, що призводить до утворення великих порожнеч при спученні зв'язуючого і їх схлопування, середня густина матеріалу при цьому значно зростає, через осідання спученої системи після завершення процесу.

При співвідношенні гранульованого заповнювача до зв'язуючого 1:1, у разі зв'язування заздалегідь спучених гранул, середня густина матеріалу найнижча — 245 кг/м<sup>3</sup>, однак отриманий зразок має незадовільний зовнішній вигляд, тому що верхній шар гранул має погане покриття зв'язуючим. Порівняно низькою середньою густиною в поєднанні з задовільним зовнішнім виглядом характеризується матеріал, отриманий при співвідношенні кількості зв'язуючого до гранул 1,5:1 — 270—290 кг/м<sup>3</sup>.

Виходячи з отриманих даних, можна зробити висновок, що при отриманні композиційних матеріалів шляхом одночасної поризації гранул і зв'язуючого скорочується витрата зв'язуючого (співвідношення зв'язуючого до гранул становить 1:1), а матеріал характеризується більш низькою середньою густиною — 220—240 кг/м<sup>3</sup>, задовільним зовнішнім виглядом, високою міцністю, завдяки склеюванню гранул між собою і рівномірному заповненню порожнеч між гранулами спученим зв'язуючим.

Одними з визначальних характеристик для теплоізоляційних матеріалів є водопоглинання і сорбційна вологість (гігроскопічність), оскільки надмірне поглинання матеріалом вологи призводить до погіршення його теплоізоляційних характеристик. Дані показники наведено на рис. 3.



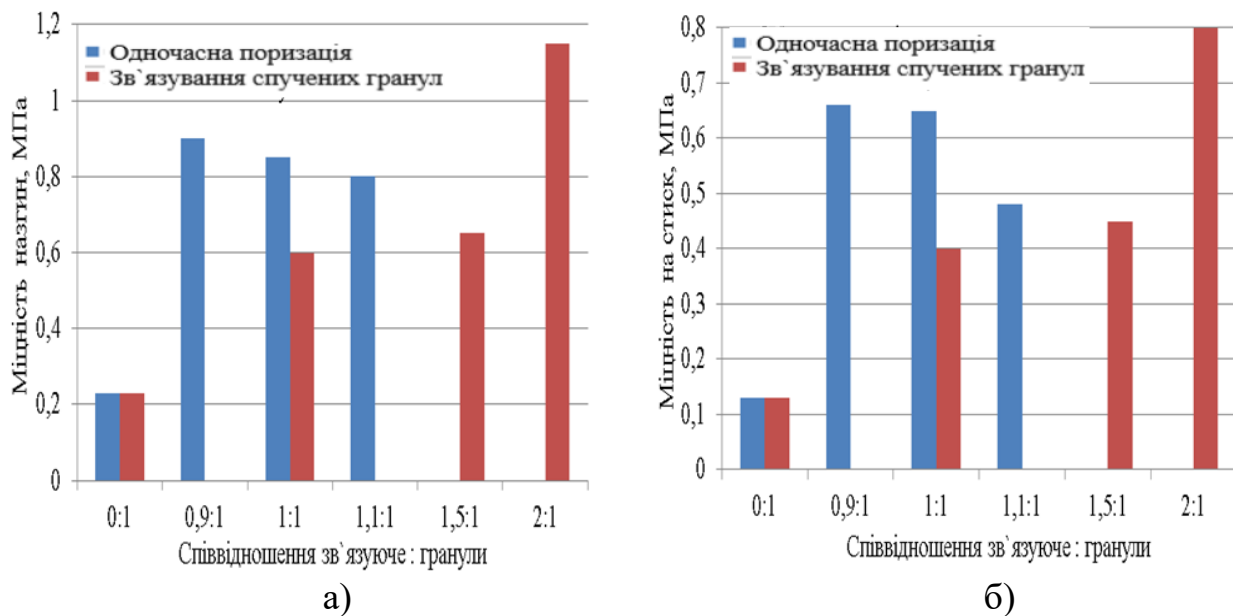
**Рис. 3 - Залежність водопоглинання (а) і сорбційної вологості (б) композиційного матеріалу від співвідношення зв'язуючого до гранульованого заповнювача**

Авторство



Не дивлячись на те, що матеріал, отриманий спіканням тільки гранул (0:1), характеризується низькими показниками водопоглинання і сорбційної вологості, він має і низьку міцність і незадовільний зовнішній вигляд. Як видно з даних рис. 3, у разі зв'язування заздалегідь спучених гранул при збільшенні кількості зв'язуючого до гранульованого заповнювача 2:1 водопоглинання і сорбційна вологість зростає відповідно до 290—300 % і 33—35 %. Більш низька адгезія рідинноскляного зв'язуючого до спучених гранул зумовлює утворення великої кількості порожнеч у міжгранульному просторі, що викликає надмірне поглинання води та її пари з навколишнього середовища. Для матеріалів, отриманих шляхом одночасної поризації гранул і зв'язуючого, показники водопоглинання і сорбційної вологості на порядок нижчі: при збільшенні кількості зв'язуючого до гранул 1,1:1 показники зростають до 34—35 % і 4—5 % відповідно. Завдяки одночасному спученню гранул і зв'язуючого утворюється щільна упаковка гранул, а міжгранульний простір заповнений спученим зв'язуючим дрібною пористості, що запобігає активному поглинанню води та її пари.

На рис. 4 наведено міцнісні властивості ТІМ.



**Рис. 4 - Залежність міцності композиційного матеріалу на стиск (а) і на згин (б) від співвідношення зв'язуючого до гранульованого заповнювача**

*Авторство*

Порівнюючи зразки, отримані при однаковому співвідношенні гранульованого заповнювача до зв'язуючого — 1:1 як для матеріалів, отриманих шляхом одночасної поризації гранул і зв'язуючого, так і для матеріалів, отриманих шляхом зв'язування заздалегідь спучених гранул (середня густина зразків практично рівна і становить 220—240 кг/м<sup>3</sup> і 240—260 кг/м<sup>3</sup> відповідно). Можна відзначити, що у разі одночасної поризації міцність ТІМ має вище значення і на згин становить 0,8—0,9 МПа, тоді як при зв'язуванні вже спучених гранул — 0,6—0,65 МПа, а на стиск 0,6—0,7 і 0,4—



0,45 МПа відповідно. Застосування неспучених, «сирцевих» гранул в першому випадку обумовлює щільну упаковку гранул при збільшенні їх об'єму в процесі спучення, а поризоване зв'язуюче заповнює міжгранульні порожнечі, і при цьому не тільки покращує теплотехнічні властивості матеріалу, а і зміцнює його. При використанні спучених гранул, міцність теплоізоляційного матеріалу нижче, тому що гранули нерівномірно розподіляються в шарі зв'язуючого, при цьому низька адгезія між компонентами суміші спричиняє руйнування зразків в місцях контакту гранул і зв'язуючого. Високі показники міцності ТІМ, отриманих шляхом зв'язування заздалегідь спучених гранул, при співвідношенні зв'язуючого до гранул 2:1, пояснюються високою середньою густиною матеріалу, обумовленою осіданням спученого зв'язуючого при остиганні.

Властивості композиційного теплоізоляційного матеріалу, отриманого шляхом одночасної поризації гранул і зв'язуючого, пропонується порівняти з алюмосилікатними матеріалами з легкими заповнювачами найбільш близькими за середньою густиною до розробленого. Порівняльні властивості даних матеріалів наведено в табл. 1.

**Таблиця 1 - Порівняльні технічні характеристики ТІМ**

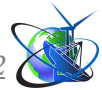
Найменування показника	Значення показника		
	Розроблений композиційний матеріал	Алюмосилікатний композиційний матеріал на основі сіопору [4]	Алюмосилікатний композиційний матеріал на основі гранул з РС [3]
Середня густина, кг/м <sup>3</sup>	220—240	250—266	200—220
Водопоглинання, %	28—32	—	10
Сорбційна вологість, %	4—5	—	—
Коефіцієнт розм'якшення	0,65—0,75	0,7—0,94	0,7—0,9
Міцність на згин, МПа	0,8—0,9	—	—
Міцність на стиск, МПа	0,6—0,7	0,735—0,98	2,3—4,5
Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К	0,05—0,055	0,051—0,06	0,041—0,065
Максимальна температура експлуатації, °С	650	700	600

*Авторство*

З даних таблиці видно, що властивості розробленого матеріалу близькі до властивостей алюмосилікатів, а ось технологія значно простіше, що зазначено на рис.1.

### **Висновки.**

Застосування фізичних методів модифікації рідинноскляних композицій, таких як обробка матеріалу під дією НВЧ випромінювання, є високоперспективним та сучасним способом модифікації, направленим на поліпшення експлуатаційних властивостей виробів за рахунок зміни фізичного стану речовини. Завдяки об'ємному нагріву і механізму «нетеплової» дії НВЧ випромінювання на оброблювальні об'єкти значно знижується тривалість та



температура їх нагріву, а за рахунок об'ємного тепловиділення в товщі рідинноскляної композиції вдається отримати теплоізоляційні вироби шляхом одночасної поризації з об'ємним розширенням гранул і зв'язуючого, що дозволяє отримати однорідноструктурні матеріали з високими фізико-механічними властивостями. Термостійкість та негорючість даних матеріалів дозволяє використовувати їх у теплових промислових установках (промислових печах, казанах, автоклавах і т.п.) та для ізоляції гарячих трубопроводів.

### Список літератури

1. Кривенко П.В., Пушкарьова К.К., Суханевич М.В. Розробка фізико-хімічних основ направлено синтезу неорганічних в'язучих в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$  для отримання екологічно-безпечних спучуваних матеріалів. *Журнал будівництво України*, 1997. № 2. С. 46–49.
2. Кривенко П.В., Пушкарева Е.К., Суханевич М.В., Саницкий М.А. Фізико-хімічні основи низкотемпературної технології отримання теплоізоляційних вспучиваючихся матеріалів. *Техніка і технологія силікатів*, 1999. № 1–2. С. 25–28.
3. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І. Легкі теплоізоляційні бетони на основі модифікованих лужних алюмосилікатних композицій. *Науково-технічний збірник «Будівельні матеріали, вироби та санітарна техніка»*. Київ: НДІБМВ, 2011. Вип. 39. С. 137–140.
4. Пушкарьова К.К., Гончар О.А., Борисова А.І., Ейне І.А. Особливості отримання теплоізоляційних матеріалів на основі лужних алюмосилікатних композицій та сіопору. *Будівельні матеріали та вироби*, 2011. № 6 (71). С. 18–21.
5. Кривенко П.В., Гузий С.Г., Горбунова І.А. Теплоізоляційний бетон на основі щелочного поризованного алюмосилікатного зв'язуючого і вспученого перлитового піску. Ресурсоєкономні матеріали, конструкції, будівлі та споруди: *Зб. наук. пр.* Рівне: УДУВГП, 2003. Вип. 10. С. 47–51.
6. Кривенко П.В., Ковальчук Г.Ю. Фізико-хімічні передумови отримання лужного алюмосилікатного зв'язуючого на основі золи-виносу. *Композиційні матеріали для будівництва: Зб. наук. пр.* Макіївка: ДонДАБА, 2000. Вип. 2 (22). С. 111–116.
7. Guo Y.; Zhang Y.; Huang H.; Meng K.; Hu K.; Hu P.; Wang X.; Zhang Z.; Meng X. Novel glass ceramic foams, materials based on red mud. *Ceram. Int.* 2014. Vol. 40. P. 6677–6683. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.11.128>. (last access: 03.01.2023.)
8. Chen X.; Lu A.; Qu G. Preparation and characterization of foam ceramics from red mud and fly ash using sodium silicate as foaming agent. *Ceram. Int.* 2013. Vol. 39. P. 1923–1929. URL: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.042>. (last access: 03.01.2023.)
9. Badanoiu A.; Al Saadi T.; Stoleriu S.; Voicu G. Preparation and characterization of foamed geopolymers from waste glass and red mud. *Constr. Build. Mater.* 2015. Vol. 84. P. 284–293. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.004>. (last access: 03.01.2023.)





10. Al Saadi T.; Badanoiu A.I.; Nicoara A.I.; Stoleriu S.; Voicu G. Synthesis and properties of alkali activated borosilicate inorganic polymers based on waste glass, *Constr. Build. Mater.* 2017. Vol. 136. P. 298–306. URL: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.026>. (last access: 03.01.2023.)

11. Шпирько Н.В., Сторчай Н.С., Гришко А.Н., Вечер Ю.Н., Богданов Р.В. Стеновой материал с применением техногенного сырья. *Проблемы современной науки*. Ставрополь: Логос, 2013. Вып. 9. С. 166–173.

12. Shpyrko N.V., Storchai N.S., Zorina O.A., Hryshko H.N., Vecher J.N. Integrated use of industrial wastes in building materials. *Nauka i studia*. Przemysł: Sp. z o.o. «Nauka i studia», 2013. NR 35(103). P. 35–42.

13. Рунова Р.Ф., Гоц В.І., Плуґін А.М., Саницький М.А. та ін. Конструкційні матеріали нового покоління та технології їх впровадження в будівництво. К.: УВПК „ЕксОб”, 2008. 360 с.

14. M. Sanytsky, T. Kropyvnytska, H.-B. Fischer, N. Kondratieva. Performance of low carbon modified composite gypsum binders with increased water resistance. *Chem. Chem. Technol.* 2019. Vol. 13(4). P. 495–502.

15. T.Rymar, H.Tatarchenko, O.Fomin, V.Pišť ěk, P.Kuřcera, M.Beran, O.Burlutskyy. The Study of Manufacturing Thermal Insulation Materials Based on Inorganic Polymers under Microwave Exposure. *Polymers* 2022, Vol. 14. Is. 15, 3202. <https://doi.org/10.3390/polym14153202>. (last access: 03.01.2023.)

16. T.Rymar, O.Suvorin, L.Rodin. Study of structuring processes in liquid glass compositions based on inorganic polymers under microwave radiation in the production of heat-insulating materials. *Functional materials*. Kharkov. 2022. Vol. 29. № 3. P. 364 – 370. doi:<https://doi.org/10.15407/fm29.02.364>. (last access: 03.01.2023.)

**Abstract.** The paper investigates the properties of liquid-glass heat-insulating materials obtained on the basis of granular products under the influence of microwave radiation. Chemical and physical methods of modification of liquid-glass compositions are presented, which can be used to improve the properties of heat-insulating materials. In addition to chemical methods of modification, physical methods aimed at changing the physical state of matter have been increasingly used recently. Such methods include the processing of material under the influence of an electromagnetic field. Thus, thanks to volumetric heating and the mechanism of "non-thermal" effect of microwave radiation on processing objects, the duration and temperature of their heating is significantly reduced, as well as the operational properties of products are improved due to the modification of the structure of the liquid glass matrix under the influence of its irradiation with this type of energy. Due to the volumetric heat release in the thickness of the liquid glass composition, it is possible to obtain heat-insulating products by simultaneous poration with volumetric expansion of granules and binder. The use of non-expanded, "raw" granules causes a dense packing of the granules while increasing their volume during the swelling process, and the porous binder fills the intergranular voids, and at the same time not only improves the thermal properties of the material, but also strengthens it.

**Keywords:** Microwave radiation; modification, liquid glass thermal insulation materials; volumetric expansion; operational properties.

Стаття надіслана: 20.02.2023

© Рymar Т.Е.