

О.Ф. Бабаджанова, Я.І. Вахула, В.О. Васійчук, В.С. Токарєв*
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
* кафедра органічної хімії

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЕГКОТОПКОГО СКЛА ЯК НАПОВНЮВАЧА ПОЛІМЕРІВ

© Бабаджанова О.Ф., Вахула Я.І., Васійчук В.О., Токарєв В.С., 2005

У результаті досліджень розроблено склади скла в системах $P_2O_5-B_2O_3-Na_2O$ і $MoO_3-P_2O_5-Na_2O$ з низькою температурою синтезу і визначено їх властивості. Показано, що такі скла можуть бути використані як сповільнювачі горіння для наповнення полімерів.

The result of investigations is an elaboration of glasses in systems $P_2O_5-B_2O_3-Na_2O$ and $MoO_3-P_2O_5-Na_2O$ with low temperature of synthesis and properties have been studied. It is shown, that these glasses can be utilised as inhibitor of burning at filling polymers.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. У сучасних промислових технологіях часто застосовуються різні види скла і композиційних матеріалів на його основі. В окрему групу різновидів скла можна виділити легкотопке скло, яке має температуру пом'якшення нижче $600\text{ }^\circ\text{C}$ і застосовується для захисту терморезисторів, транзисторів, напівпровідників і елементів мікроелектроніки від атмосферних впливів, для плівкових мікросхем, для герметизації напівпровідників і одержання вакуумцільних спаїв тощо [1, 2]. Крім того, легкотопке скло застосовується для емалювання металів, особливо алюмінію; як складова для полив, силікатних фарб та покриттів декоративного призначення.

Легкотопкість скла зумовлена його хімічним складом. До найвживаніших видів легкотопкого скла належать плюмбум-, бор-, фосфор-, цинко-, фторовмісне та боросилікатне скло. Легкотопке скло спеціального призначення – це скло на основі оксидів вісмуту, ванадію, телуру, вольфраму, молібдену, германію, а також нітратні, халькогенідні та оксихалькогенідні скла [1].

Органічні полімери, як відомо, є легкозаймистими матеріалами і цей недолік, на сьогодні, можна усунути лише частково – знизивши їхню горючість. Це досягається різними способами, одним з яких є введення в полімери додатків (антипіренів), які сповільнюють горіння [3]. Підбором додатка можна не просто підвищити вогнестійкість матеріалу, а розробити найоптимальнішу композицію й одержати матеріал із заданим ступенем вогнестійкості.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Поряд зі значною кількістю традиційних органічних і неорганічних антипіренів [3] останнім часом з'явилась нова група сповільнювачів горіння – легкотопки скла. Технологія забезпечення високої ефективності сповільнення горіння полімеру базується на вмісті легкотопкого скла як наповнювача [6]. До легкотопкого скла (як наповнювача) ставиться така вимога – температура початку пом'якшення повинна становити $300-400\text{ }^\circ\text{C}$ [7]. Коли поверхня полімеру горить, то за високої температури скло топиться, вкриває поверхню полімеру і перекриває доступ кисню, при цьому припиняється горіння. Передбачається [7], що у разі використання, в невеликих кількостях, цей новий антипірен буде ефективнішим, ніж гідроксиди алюмінію чи магнію.

Мета роботи – розробити склади легкотопкого скла як наповнювача для полімерів з температурою пом'якшення 300–400 °С.

Аналіз літературних джерел показав, що найбільш легкотопкими є борофосфатні та молібденвмісні скла. Згідно з даними [1, 2, 4] область прозорого скла в системі P_2O_5 – B_2O_3 – Na_2O знаходиться в межах (мол. %): P_2O_5 35–45; B_2O_3 20–30; Na_2O 45–35. Оксид бору знижує ТКЛР та поверхневий натяг, лужні оксиди температуру топлення. Оксид молібдену знижує поверхневий натяг і в'язкість скла, утворюючи з лугами легкотопкі сполуки (молібдати) з низькою температурою топлення [1, 5]. Висока поляризованість іона молібдену і добре екранування іонами кисню завдяки високому аніонно-катіонному відношенню дають можливість отримати скло з низькою температурою пом'якшення (300–400 °С).

Сполуки бору, фосфору і молібдену застосовуються як антипірени для наповнення полімерів. Разом з тим, оксиди бору, фосфору і молібдену є складовими легкотопкого скла. Тому для розробки складів легкотопкого скла як наповнювача полімерів досліджувались системи P_2O_5 – B_2O_3 – Na_2O та MoO_3 – P_2O_5 – Na_2O .

Результати досліджень. У результаті попередніх досліджень на основі борофосфатної системи було розроблено 6 складів скла з різним співвідношенням Na_2O/B_2O_3 (табл. 1), а також фосфор-молібденове скло, яке взято за основу для розробки скла (табл. 2), модифікованого оксидами калію і цинку.

Таблиця 1

Хімічний склад і властивості борофосфатного скла

| № скла | Хімічний склад, (молекулярна формула) | Фактор Ψ | Фактор зв'язаності Y | В'язкість $\eta \cdot 10^6$, Па·с | Темпер. початку пом'якш. $T \pm 5$, °С | Густина $\rho \pm 10$, кг/м ³ | Мікротвердість $H \pm 50$, МПа | Кут змочування, $\theta \pm 3$ град |
|--------|---|---------------|------------------------|------------------------------------|---|---|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1 | $1,5Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 0,2B_2O_3$ | 7.5 | 3.83 | – | – | 2710 | 800 | 81 |
| 2 | $1,5Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 0,4B_2O_3$ | 3.5 | 3.36 | 3.1 | 285 | 2740 | 1600 | 86 |
| 3 | $1,5Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 0,6B_2O_3$ | 2.5 | 3.31 | – | – | 2770 | 2010 | 68 |
| 4 | $Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 0,5B_2O_3$ | 2.0 | 3.67 | 4.3 | 330 | 2570 | 2100 | 64 |
| 5 | $Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot 0,75B_2O_3$ | 1.3 | 3.51 | 2.9 | 335 | 2550 | 2200 | 78 |
| 6 | $Na_2O \cdot P_2O_5 \cdot B_2O_3$ | 1.0 | 3.50 | 2.2 | 345 | 2530 | 2500 | 85 |

Таблиця 2

Хімічний склад і властивості молібденвмісного скла

| № скла | Хімічний склад (молекулярна формула) | Фактор зв'язаності Y | В'язкість $\eta \cdot 10^6$, Па·с | Температура початку пом'якшення $T \pm 5$, °С | Густина, $\rho \pm 10$, кг/м ³ | Кут змочування, $\theta \pm 3$ град |
|--------|---|------------------------|------------------------------------|--|--|-------------------------------------|
| 7 | $2P_2O_5 \cdot 3MoO_3 \cdot 2K_2O \cdot Na_2O$ | 5.2 | 4.1 | 265 | 3150 | 79 |
| 8 | $2P_2O_5 \cdot 9MoO_3 \cdot 2K_2O \cdot Na_2O$ | 4.4 | – | – | 2750 | – |
| 9 | $Na_2O \cdot 3P_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot 2.5ZnO$ | 4.6 | – | – | 3240 | – |
| 10 | $3Na_2O \cdot 2.5P_2O_5 \cdot 4MoO_3 \cdot ZnO$ | 5.0 | 3.5 | 340 | 3300 | 66 |

Всі скла варили в корундових тиглях в електричній печі з силітовими нагрівачами. Максимальна температура варіння – 900–1000 °С, тривалість витримки – 1 год.

При варінні шихти утворювалась скломаса, що пінилась і витікала з тиглів. Тому надалі для запобігання різкому спінюванню і втраті компонентів (особливо B_2O_3), шихти попередньо підсушували у сушильній шафі (200 °С) та спікали (350–400 °С) в муфельній печі. Спікання шихти перед варінням – це загальноприйнята методика при варінні легкотопкого скла. Після цього

корундові тиглі зі спеченою шихтою ставили в силітову піч і проводили варіння скла. Зразки формували у вигляді пластин, які відпалювали в муфельній печі за температури 350–360 °С.

Якість скла оцінювалась візуально, після виливання розтопу з тиглів на холодну металеву плиту. Всі борофосфорвмісні скла добре проварені і освітлені, прозорі і безбарвні. В'язкість скломаси була низькою і скло добре вилилося із тиглів. Склади скла 4, 5, 6 були більш в'язкими, порівняно із складами 1, 2, 3.

Молибденове скло одержали чорного кольору, добре проварене і освітлене. При виливанні скла спостерігали значно нижчу в'язкість скломаси порівняно з борофосфорвмісним склом.

Отже, отримано ряд борофосфорвмісних і молибденових скел, що мають низьку температуру топлення.

Згідно із встановленими методиками і стандартами визначено фізико-хімічні властивості скла: густина – методом гідростатичного зважування; мікротвердість – на приладі ПМТ-3; в'язкість і температура пом'якшення – методом розтягу скляної нитки (Літлттона), крайовий кут змочування – на катетометрі КМ-8. Результати визначень наведено в табл. 1 і 2.

Крім того, з метою встановлення взаємозв'язку між складом, властивостями і ступенем зв'язаності структури проведено розрахунок величини середнього фактора зв'язаності 'Y' скел згідно з М.М. Єрмоленко [8] та розраховано фактор Ψ – співвідношення молярного вмісту оксидів металів і оксиду бору.

Розрахункове значення середнього фактора зв'язаності 'Y' для борофосфорвмісних скел (1–6) знаходиться в межах 3,3...3,8, молибденових (7–10) – в межах 4,4...5,2, з чого можна припустити, що скла мають шарувато-ланцюгову та шарувато-каркасну будову [8]. Спостерігається пряма залежність між мольним вмістом оксиду бору та структурними факторами ' Ψ ' і 'Y'.

Густина борофосфорвмісного скла змінюється в межах 2530...2770 кг/м³, мікротвердість від 800 до 2500 МПа (табл. 1). Аналіз залежностей густини і мікротвердості скла (1–3) системи Na₂O – P₂O₅ – В₂O₃ від мольного вмісту В₂O₃ показує, що значення властивостей зростають з підвищенням вмісту В₂O₃. Аналогічні залежності для скла (4–6) мають інший характер. Це, очевидно, пояснюється різним співвідношенням Na₂O/P₂O₅ в цих групах скел.

Густина молибденових скел змінюється в межах 2750...3300 кг/м³ і має тенденцію до підвищення зі зростанням фактора зв'язаності (табл. 2).

Результати визначення температури початку пом'якшення, яка відповідає значенню в'язкості скла 10^{6.6} Па·с, показали, що вона знаходиться в межах 265...345 °С (табл. 1, 2). Для скла 1, 3, 8 і 9 не визначена температура початку пом'якшення, через значну складність одержання дослідних зразків у вигляді нитки. Із досліджених зразків найнижчу температуру початку пом'якшення має скло № 2 (285 °С) та № 7 (265 °С).

Для скла (4–6) системи Na₂O–P₂O₅–В₂O₃ температура початку пом'якшення знижується від 345 до 330 °С при підвищенні факторів 'Y' і ' Ψ '. Залежність в'язкості скел має обернений характер, вона змінюється від 2,2·10⁶ до 4,3·10⁶ Па·с.

Для визначення крайового кута змочування на поверхню скла наносили краплі смоли (П 9). Результати досліджень (табл. 1 і 2) показують, що значення кута змочування є на рівні 64...86 °С.

Отже, дослідження умов синтезу та властивостей і фосформолібденомісних скел показали, що вони мають низьку температуру синтезу (900–1000 °С). За температурою початку пом'якшення (265–345 °С) скло може бути використане як сповільнювач горіння для наповнення полімерів. Оптимальним, на нашу думку, слід вважати скло № 2 і № 7.

1. Павлушкин Н., Журавльов А. *Технология стекла*. – М., 1970. – 144 с. 2. Яцишин Й.М. *Хімічна технологія скла*. – Львів: Вид-во "Львівська політехніка", 2001. – Ч. 1. – 185 с. 3. *Наполнители для полимерных композиционных материалов: Справочное пособие / Пер. с англ.; Под ред. П.Г. Бабаевского*. – М.: Химия, 1981. – 736 с. 4. Седмале Г.П. *Борофосфатные стекла – новый класс стекол для технологии неорганических материалов // Неорганические стекла, покрытия, материалы*. – Рига, 1990. – С. 17–18. 5. Аппен А.А. *Химия стекла*. – М.: Химия, 1970. – 350 с. 6. Zaikov G.E., Lotakin S.M. // *J. Appl. Polym. Sci.* – 2002. – Vol. 86. – P. 2449–2462. 7. Hornsby P.,

Ahmadnia A. Tailoring the fire retardant performance of filled polymers using two-component processing technologies // Eurofillers 03. – Alicante (Spain), 2003. – P. 195–197. 8. Ермоленко Н.Н., Манченко З.Ф., Иволгин В., Титова Р.А., Григорьев В.М., Котов С.Г. О взаимосвязи свойств, химического состава и строения висмутосодержащих стекол // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – Минск, 1982. – С. 3–8.

УДК 666.94.015

І.В. Солоха, М.Г. Пона, І.В. Луцюк, Р.І. Семенен
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ПІДВИЩЕННЯ МІЦНОСТІ КЕРАМЗИТОВОГО ГРАВІЮ РЕГУЛЮВАННЯМ ЙОГО НАПРУЖЕНОГО СТАНУ

© Солоха І.В., Пона М.Г., Луцюк І.В., Семенен Р.І., 2005

Досліджено фактори, які спричиняють напружений стан гранул керамзиту і можливість підвищення його міцності.

Factors, that cause the intense state of keramzite granules and possibility of increasing its durability were investigated.

Постановка проблеми і її зв'язок з важливими науковими завданнями. Міцність керамзитового гравію є важливою характеристикою, яка визначає експлуатаційні властивості будівельних виробів на його основі. Перспективним напрямком збільшення міцності керамзиту є спосіб направлено регулювання напружень у поверхневих та внутрішніх шарах гранул під час випалу, що може бути досягнуто формуванням заданої структури поверхневих і внутрішніх шарів гранул.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Технологія виробництва керамзитового гравію базується на короткотривалому випалі глиняних мас, режим якого забезпечує інтенсивне породоутворення гранул. При охолодженні керамзитового гравію в гранулах виникають значні напруження, які ведуть до утворення радіальних і концентричних тріщин, що приводить до зниження міцності і підвищення водопоглинання керамзиту [1]. За даними [2, 3] різке охолодження за температури трансформації сприяє зниженню деформативності гранул керамзиту і зменшенню показника повзучості бетону на його основі. Відомо, що міцність силікатних матеріалів можна значно підвищити направленим регулюванням їх напруженого стану [4]. Залежно від режиму охолодження в гранулах виникають залишкові напруження, величина і характер яких визначають деформативні і міцнісні властивості заповнювача.

Мета роботи. Вивчення факторів, які впливають на напружений стан гранул керамзиту, і розроблення способу підвищення міцності створенням у поверхневих шарах гранул залишкових стискальних напружень.

Результати досліджень. Вивчені фактори, які зумовлюють напружений стан гранул керамзиту різної густини, дозволили розробити спосіб підвищення його міцності зміною структури поверхневих шарів під час термообробки.

Сьогодні керамзитові заводи випускають керамзитовий гравій, у поверхневих шарах гранул якого створюються розтяжні напруження, які понижують міцність гранул. Технологія виробництва в заводських умовах керамзитового гравію з підвищеною міцністю створенням у поверхневих шарах гранул стискальних залишкових напружень не розроблена. Розробка такої технології стримується тим, що не повністю досліджені фактори, які визначають напружений стан керамзитових гранул із мас різного складу.