

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи

**Зин Мин Хтет**

**Композиционные материалы на основе  
жидкостекольного связующего для теплоизоляции**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель –  
кандидат технических наук, доцент  
Тихомирова Ирина Николаевна

Москва – 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР.....	9
1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ И КОНСТРУКЦИЯХ.....	9
1.2 КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	10
1.2.1 Органические теплоизоляционные материалы .....	12
1.2.2 Композитные теплоизоляционные материалы на основе неорганических связующих и органических наполнителей.....	12
1.2.3 Неорганические теплоизоляционные материалы.....	13
1.3 СТРОЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	17
1.3.1 Способы создания пористой структуры .....	18
1.3.2 Структура пен и механизмы пенообразования .....	19
1.3.4 Устойчивость наполненных трехфазных пен .....	24
1.3.5 Теплопередача в пенах .....	25
1.4 ЛЕГКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ	26
1.5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО.....	33
1.5.1. Жидкое стекло и его свойства .....	35
1.5.2 Отверждение жидкого стекла.....	41
1.6 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА .....	44
2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	48
2.1 СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ.....	48
2.2 МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА .....	56

2.3 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ.....	57
3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....	63
3.1 ОТВЕРЖДЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ЕГО ВСПЕНИВАНИЕ.....	65
3.1.1 Исследование анионного состава натриевого жидкого стекла .....	65
3.1.2 Выбор отвердителя .....	66
3.1.3 Вспенивание жидкого стекла .....	69
3.2 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА .....	76
3.2.1 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и трепела.....	76
3.2.2 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и вспученного вермикулита .....	84
3.2.3 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и вспученного перлита .....	93
3.3 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ИГОЛЬЧАТОЙ И ВОЛОКНИСТОЙ ФОРМОЙ КРИСТАЛЛОВ И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА.....	102
3.3.1 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и воластонита .....	102
3.3.2 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и отходов муллитовых огнеупоров.....	118
3.4. ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА.....	124
4. ВЫВОДЫ.....	134
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	137

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы** обусловлена тем, что в настоящее время в различных отраслях экономики тепловая изоляция играет существенную роль. С ее помощью решаются важные вопросы жизнеобеспечения, организации технологических процессов, экономии энергоресурсов. Строительная индустрия, теплоэнергетика, металлургия, кораблестроение, жилищно-коммунальное хозяйство испытывают потребность в современных эффективных теплоизоляционных материалах. На рынке представлен широкий спектр эффективных, с точки зрения теплозащитных свойств, теплоизоляционных материалов органического характера. Однако они имеют существенные недостатки — горючесть и выделение при горении удушливых газов, невысокая коррозионная стойкость, недолговечность, а также низкие механические свойства и стойкость к воздействию высоких температур, что существенно ограничивает области их применения. В связи с этим разработка составов и технологии получения абсолютно негорючих, пожаробезопасных изделий с высокими теплозащитными свойствами и способных выдерживать длительное воздействие высоких (до 1000°C) температур без потери свойств на основе минеральных наполнителей и неорганических связующих является актуальной проблемой. Использование для этого вяжущих материалов гидратационного твердения не позволяет достичь этой цели, так как при действии высоких температур они активно дегидратируются и подвергаются деструкции. Всем этим требованиям отвечают теплоизоляционные материалы на основе дополнительно вспененного химически отвержденного жидкого стекла (ЖС) и различных легких наполнителей. Кроме того, эти материалы могут производиться по достаточно простой, с аппаратурной точки зрения, технологии на доступном и дешевом сырье в связи с чем их себестоимость не высока. В тоже время в отличие от органополимерной теплоизоляции они абсолютно негорючие, как и пенобетоны на портландцементе,

**Цель настоящей работы:** разработка способов получения и составов теплоизоляционных материалов на основе механически вспененного, объемно отвержденного жидкого стекла и минеральных наполнителей.

Для достижения поставленной цели были сформулированы и решены следующие **задачи**:

1. Оптимизация параметров технологии вспенивания растворов ЖС по величине кратности пены и ее устойчивости в зависимости от вида и концентрации пенообразователя, модуля и плотности ЖС, а также от времени и интенсивности вспенивания и выявление основных факторов, влияющих на этот процесс.

2. Исследование влияния вида и количества легких и волокнистых минеральных наполнителей на технологические свойства материалов на основе вспененного и объемно отвержденного ЖС стекла и оптимизация составов, позволяющая получать эффективные теплоизоляционные изделия.

3. Изучение влияния вида и количества органических добавок-модификаторов ЖС на эксплуатационные свойства композиционных материалов.

### **Научная новизна**

1. Установлена и количественно описана связь между составом натриевых ЖС и полимерной структурой кремнекислородных анионов (ККА), а также между средневзвешенной степенью полимеризации ККА ( $N_{cp}$ ) и поверхностным натяжением ( $\sigma$ ) раствора силиката натрия, которые играют ведущую роль при вспенивании вяжущего. Установлено, что  $N_{cp}$  возрастает с ростом концентрации силиката и увеличением модуля ЖС. Влияние  $N_{cp}$  на  $\sigma$  становится значимым лишь при увеличении доли полимерной фракции до 70% и выше.

2. Установлены зависимости величин  $\sigma$  и коэффициента вспенивания ( $K_v$ ) от состава ЖС и концентрации пенообразователя ( $C_{по}$ ). Определено, что вспенивание в основном определяется  $C_{по}$  и плотностью жидкого стекла, при этом модуль в диапазоне его значений от 2,3-3,0 существенного влияния на вспенивание не оказывает.

3. Исследована возможность объемного отверждения ЖС с помощью различных отвердителей. С точки зрения скоростей схватывания и твердения, формовочных свойств и прочности затвердевших пен оптимальным отвердителем является  $Na_2SiF_6$ .

4. Исследована возможность применения различных пенообразователей для ЖС и их концентрации, позволяющие получать устойчивые пены, а также установлены зависимости  $K_v$  от силикатного модуля, плотности ЖС, его поверхностного натяжения и условий вспенивания. Оптимальным пенообразователем является ПБ-Люкс при его концентрации 4-6% от массы ЖС, оптимальный коэффициент вспенивания — 4-5.

5. Исследована возможность использования легких и игольчатых минеральных наполнителей в сочетании со вспененным жидкостекольным связующим для получения теплоизоляционных материалов и определены для каждого оптимальные области составов. Установлено, что по предлагаемой технологии на основе разных наполнителей можно получать широкий спектр материалов с тем комплексом характеристик, которые определяются требованиями к теплоизоляции и условиями их службы.

6. Подобраны вид и количество добавок, модифицирующих жидкое стекло, и не мешающих пенообразованию, которые позволяют повысить прочность и предотвратить трещинообразование конечного материала, не снижающих при этом его теплозащитных свойств. Наиболее эффективной добавкой является полиметилсилкоксан марки ПМС-50 в количестве 1-1.5%, которая обеспечивает повышение прочности на разных наполнителях в среднем в 8-10 раз.

### **Практическая значимость работы**

Разработанные технологические приемы получения пористых материалов на основе установленных оптимальных составов, содержащих объемно отвержденное вспененное жидкостекольное вяжущее, а также различные природные и искусственные легкие и игольчатые наполнители могут быть использованы для разработки технологии производства эффективных минеральных теплоизоляционных изделий, отличающихся негорючестью, огнестойкостью до 900°C, коррозионной стойкостью, водо- и биостойкостью, и в силу доступности сырья и невысоких энергетических и материальных затрат, способных успешно конкурировать с имеющимися на рынке материалами подобного класса.

## **Положения, выносимые на защиту**

1. Технологические основы получения негорючих теплоизоляционных материалов на основе механически вспененного и химически отвержденного ЖС и различных наполнителей.
2. Математическое описание и анализ значимости факторов, влияющих на процесс механического вспенивания ЖС.
3. Области оптимальных составов сырьевых масс на основе легких и волокнистых наполнителей и способы вспенивания, обеспечивающих получение материалов с желаемым комплексом свойств.
4. Механические и теплозащитные характеристики готовых продуктов, а также особенности их микроструктуры.
5. Влияние добавок, модифицирующих жидкое стекло, на комплекс свойств теплоизоляционного материала

**Личный вклад** Автор работы принимал непосредственное участие в планировании, разработке и постановке методик эксперимента, изготовлении экспериментальных образцов и аналитическом контроле их свойств, подготовке и оформлении материалов исследований к публикации в научных изданиях и докладах на конференциях.

Исследования выполнены за время обучения в очной аспирантуре в период 2015–2019 гг. ФГБОУ ВО Российском химико–технологическом университете им. Д.И. Менделеева.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.11, технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

## **Апробация результатов**

Основные положения и результаты настоящих исследований докладывались на различных Российских, Российских с международным участием и международных конференциях: «XIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2017»» (Москва, июня 2017 г.), «XXII Международный научный симпозиум имени академика М.А. Усова студентов и молодых ученых «проблемы геологии и освоения недр»» (Томск, 2-7 апреля 2018 г.),

«Современные технологии композиционных материалов» (Уфа, 21-22 февраля 2018 г.), «XIV Международном конгрессе молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2018»» (Москва, июня 2018 г.), «ICCMC 2018: 20th International Conference on Ceramic Materials and Components» (Rome, Italy, 23-24 July 2018 г.).

### **Публикации:**

По материалам диссертационного исследования опубликовано 8 научных работ, в том числе 3 статьи в изданиях, рекомендованных ВАК.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 147 страницах машинописного текста, содержит 39 таблиц, 51 рисунок. Список литературы включает 123 работы отечественных и зарубежных авторов.



# 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

## 1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛАХ И КОНСТРУКЦИЯХ

В современных отраслях промышленности, строительства, жилищно-коммунального хозяйства тепловая изоляция играет существенную роль. С ее помощью решаются важные вопросы жизнеобеспечения, организации технологических процессов, экономии энергоресурсов. Теплоизоляционные конструкции являются неотъемлемой частью защитных элементов промышленного оборудования, трубопроводов, частей жилых, общественных и промышленных зданий. Надежность, долговечность и эффективность эксплуатации зданий, сооружений и оборудования значительно повышаются за счёт теплоизоляционных материалов.

Теплоизоляционные материалы специально предназначены для уменьшения теплового потока за счет ограничения теплопроводности, конвекции, излучения или всех трех видов теплопередачи. Они выполняют одну или несколько из следующих функций: создают комфортные условия для проживания людей в жилых домах; снижают тепловые потери в окружающую среду от объектов (здания, сооружения, оборудование, трубопроводы и др.); обеспечивают нормальный технологический процесс в аппаратах; поддерживают заданные температуры компонентов в технологических процессах; создают нормальные температурные условия для обслуживающего персонала; уменьшают температурные напряжения в металлических конструкциях, огнеупорной футеровке и т. д.; защищают от огня (противопожарная изоляция), строительные конструкции; сохраняют заданные температуры в холодильниках и системах охлаждения [1].

Спектр эффективных с точки зрения теплозащитных свойств и стоимости материалов органического характера достаточно широк. Однако главными их недостатками являются невысокие механические свойства и пожарная опасность, которая выражается не только в их горючести, но и выделении при горении крайне опасных удушливых газов, что ведет в экстремальных случаях к гибели людей не столько от огня, сколько от отравлений и быстрой потере сознания. В связи с этим

весьма актуальным является задача создания огнестойких минеральных теплоизоляционных материалов [2-3]. Работа посвящена именно этому классу материалов.

## 1.2 КЛАССИФИКАЦИЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В соответствии с требованиями (ГОСТ 16381-77) теплоизоляционные материалы можно классифицировать по следующим признакам [4]:

- Форме и внешнему виду: штучные (плиты, блоки, и др.); рулонные и шнуровые (маты, шнуры и др.); рыхлые и сыпучие (вата, песок, гранулы и др.).
- Структуре: волокнистые; зернистые; ячеистые.
- Виду исходного сырья: неорганические; органические; композиционные.
- Средней плотности: на группы и марки, указанные в табл. 1.
- Жесткости: мягкие (М) — сжимаемость свыше 30 % при удельной нагрузке 0,002 МПа; полужесткие (П) — сжимаемость от 6 до 30 % при удельной нагрузке 0,002 МПа; жесткие (Ж) — сжимаемость до 6 % при удельной нагрузке 0,002 МПа; повышенной жесткости (ПЖ) — сжимаемость до 10 % при В соответствии с требованиями (ГОСТ 16381-77) теплоизоляционные материалы можно классифицировать удельной нагрузке 0,04 МПа; твердые (Т) — сжимаемость до 10 % при удельной нагрузке 0,1 МПа.
- Теплопроводности: класс А — низкой теплопроводности — теплопроводность при средней температуре 298 К (25 °С) до 0,06 Вт/(м×К); класс Б — средней теплопроводности — теплопроводность при средней температуре 298 К от 0,06 до 0,115 Вт/(м×К); класс В — повышенной теплопроводности — теплопроводность от 0,115 до 0,175 Вт/(м×К);
- Горючести (СНиП 21-01-97): негорючие (НГ); слабо горючие (П); умеренно горючие(Г2); нормально горючие (Г3); сильно горючие (Г4).

Сравнительные характеристики материалов разных классов приведены в табл.1.1.

Таблица 1.1.

## Характеристики некоторых видов теплоизоляционных материалов

	Материал	Плотность, кг/м <sup>3</sup>	Минимальный слой, см	Теплопроводность	Огнестойкость
Насыпной	Гранулированное пеностекло	70-250	10	А	НГ
	Шлак	1000	30	А	Г1
	Керамзит	500	20	Б	Г1
	Стеклопор	15-120	10	В	Г1
	Перлит, вермикулит	40-100	10	В	Г1
	Базальтовое волокно	130	15	В	НГ
Рулонный	Стекловата	75-175	10-15	В	Г1
	Минвата	35-125	10-15	В	Г1
	Маты прошивные	75-150	10-15	В	Г1
	Пластифом	50-60	2	В	Г1
	ИзOVER, УРСА	35-125	10-15	В	Г1
	Пенофол	60-70	5	В	Г3
	Пенополистирол	30-40	10	В	Г3
	Пенополиуретан	30-60	10	В	Г3
Плитно-листовой	Пенопласт	35-50	10	В	Г3
	Мипора	25-40	10	В	Г3
	Из минваты и стекловаты	75-250	10-15	В	Г2
	Древесно-волокнистые	250	1,5-3	Б	Г4
Пеноблоки	Керамзитобетон	1000	40	А	Г1
	Пенобетон	600	25	Б	Г1
	Газобетон	400-800	20-40	Б	Г1
	Ячеистый бетон	400-800	20-40	Б	Г1
	Газосиликатные блоки	400-800	20-40	Б	Г1

С точки зрения состава теплоизоляционные материалы можно разделить на неорганические (изделия, которые изготавливаются на основе органического и неорганического сырья, относят к неорганическими, если количество неорганического сырья повышается 50% по массе); органические; композитные (на основе минеральных связующих и наполнителей органического характера, а также на основе органических связок с минеральными наполнителями) [5].

### ***1.2.1 Органические теплоизоляционные материалы***

Выбор теплоизоляционных материалов органического характера весьма широк. Газонаполненные пластмассы по физической структуре могут быть разделены на три группы: ячеистые или пенистые (пенопласты), пористые (поропласты) и сотовые (сотопласты) [6-9]. Пенопласты и сотопласты на основе полимеров являются не только теплоизоляционным, но и конструктивным материалом. Теплоизоляционные материалы из пластмасс по виду применяемых для их изготовления полимеров делят: на полистирольные — пористые пластмассы на основе суспензионного (бисерного) или эмульсионного полистирола; поливинилхлоридные — пористые пластмассы на основе поливинилхлорида; фенольные — пористые пластмассы на основе формальдегида. Изделия на их основе в зависимости от назначения выпускаются в виде рулонов, плит, фасонных изделий с плотностью от 200 до 600 кг/м<sup>3</sup>, прочностью при изгибе от 0,1 до 5 МПа и коэффициентом теплопроводности от 0,02 до 0,05 Вт/(м·°С).

Все эти и многие другие материалы этого класса отличают прекрасные теплозащитные свойства, но они имеют сравнительно низкие механические свойства. Главным же их недостатком является горючесть и канцерогенность продуктов горения.

К чисто органическим теплоизоляционным материалам можно отнести также древесно-стружечные плиты (ДСП), поскольку изготавливаются прессованием древесной стружки, скрепленной полимерной термореактивными мочевино- или фенолформальдегидными смолами. Современные требования экологии, предъявляемые к материалам строительной и особенно мебельной промышленности, заставляют изыскивать иные связующие, менее вредные для здоровья человека [10-12].

### ***1.2.2 Композитные теплоизоляционные материалы на основе неорганических связующих и органических наполнителей***

Большинство таких теплоизоляционных материалов производят в виде плит больших размеров, что упрощает, ускоряет и удешевляет строительство. Основным сырьем для их изготовления служит древесина, в основном в виде отходов (опилки,

стружка), и другое растительное сырье волокнистого строения (камыш, солома, малоразложившийся верховой торф и пр.) [13-16].

Древесина является пористым материалом (пористость 60...70%). Так же применение древесных и иных вегетативных отходов для массового производства теплоизоляционных материалов представляет собой экономически выгодное и экологически чистое. Чтобы увеличить прочность и долговечность древесноволокнистых изделий в процессе их производства используют различные добавки: асбест, антисептики и антипирены, а также, гипс и др. Наиболее распространенными представителями этого класса теплоизоляции являются следующие:

*Фибролит* — плитный материал, изготавливаемый обычно из специальных древесных стружек и неорганического связующего, в качестве которого чаще используют портландцемент или магнезиальное вяжущее. Пористая структура небольшая плотность (300 — 500 кг/м<sup>3</sup>) определяют его высокие изоляционные свойства — коэффициент теплопроводности фибролита 0,1 — 0,15 Вт/(м•С). Предел прочности при изгибе плит изменяется в пределах от 0,6 до 1,2 МПа, водопоглощение 60 - 70%, водостойкость низкая. Фибролит морозостоек (выдерживает более 50 циклов), не загнивает, не поражается грызунами, трудно сгораем [17].

*Арболит* — разновидность легкого бетона, который изготавливают из смеси цемента, органических заполнителей, химических добавок и воды. В качестве вяжущего чаще применяют портландцемент и другие неорганические вяжущие вещества. Арболит отличается малой плотностью, хорошими теплоизоляционными свойствами, достаточной прочностью и огнестойкостью. Из арболита выпускают навесные и самонесущие панели наружных и внутренних стен, плиты покрытий и панели несущих стен малоэтажных зданий [18].

### ***1.2.3 Неорганические теплоизоляционные материалы***

Неорганические теплоизоляционные материалы негорючи, более коррозионно- и биостойки. К ним относятся пеностекло (блочное и гранулированное) стекловата, минеральная вата и изделия из них, вспученные легкие наполнители (перлит,

вермикулит, керамзит), а также, газо- и пенобетоны, ячеистые бетоны на основе минеральных вяжущих веществ [19-20]. К этому же классу принято относить также и композиты, которые в качестве наполнителя содержат неорганические материалы, количество которых достаточно большое, связанных небольшой доле полимерных органических смол. Свойства основных промышленно производимых видов такой теплоизоляции приведено в таблице 1.2.

Таблица 1.2

Классификация теплоизоляционных материалов по средней плотности

Обозначение группы	Группа	Марка	Материалы
ОНП	Особо низкой плотности	15; 25; 35; 50; 75	Минеральная вата марки 75 и менее; каолиновое волокно; пенопоропласты; ультра- и супертонкое стекловолокно; базальтовое волокно; вспученный перлит; плиты минераловатные, стекловолокнистые и др.
НП	Низкой плотности	100; 125; 150; 175	Минеральная вата марки более 75; стеклянная вата из непрерывного стекловолокна; плиты минераловатные на синтетическом связующем; прошивные минераловатные маты и др.
СП	Средней плотности	200; 225; 250; 300;350	Изделия совелитовые, вулканитовые, известково-кремнеземистые, перлитцементные; плиты минераловатные на битумном связующем; шнуры минераловатные и др.
ПЛ	Плотные	406; 450; 500; 600	Изделия пенодиатомитовые, диатомитовые, из ячеистого бетона; битумперлит монолитный и др.

На основе неорганических материалов можно создавать различные композиционные материалы, которые включают в себя различные вяжущие материалы (известь, цемент и др), а также легкие наполнители (перлит, диатомит) или волокнистые (асбест) [21]. У каждого материала таких есть свои преимущества и недостатки.

*Минеральная вата* и ее изделия занимают лидирующие позиции среди теплоизоляционных материалов в России и за рубежом. Они отличаются негорючестью, и изделия из них применяются для создания лёгких композиционных материалов [22]. Главным образом качество минеральной ваты предназначается

содержимое количество неволокнистых включений, длиной и диаметром волокна. Объемная масса минеральной ваты 75—125 кг/м<sup>3</sup>, а средний диаметр волокна — с 10—12 до 8 мкм. Объемная масса волокна 70-125 кг/м<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности 0,029—0,040 Вт/м•К. Она используется для изготовления тепло- и звукоизоляционных продуктов способных служить при температуре до +600 °С [23].

Наибольшее распространение в последние годы получило производство минераловатных теплоизоляционных изделий в виде матов с различной степенью жесткости, а также твердые плиты на синтетических связующих, в качестве которых применяют фенолоспирты, карбамидные смолы, а также сложные составы на основе фенолоспиртов или карбамидных смол, пластифицированных поливинилацетатной эмульсией, латексами и др. [24].

Исследованиями и долголетней практикой установлено, что изоляционные слои из сырой ваты самоуплотняются при эксплуатации и имеют недостаточную степень долговечности. Кроме этого, само связующее не долговечно и плохо переносит низкие температуры.

*Пено- и газобетоны* используют в основном в строительной отрасли в качестве теплоизоляционных, конструкционно-теплоизоляционных и конструкционных материалов в зависимости от их плотности и прочности.

Пенобетон может иметь марку по плотности от Д250 до Д1200 и по прочности от 25 до 150. При этом коэффициент теплопроводности изменяется в пределах 0,10 — 0,4 Вт/м•К. Применение блоков пенобетона в строительстве позволяет уменьшить нагрузку на фундамент, существенно уменьшить затраты на обогрев здания, сохраняя при этом микроклимат в помещениях. По тепловым и механическим свойствам из всех материалов именно ячеистый пенобетон ближе всех к древесине, легко обрабатывается, хорошо гвоздится, при этом огнестоек, не поддается действию биоразрушителей и пожаробезопасен [23,25].

С этим материалом по техническим характеристикам конкурируют *автоклавные газо— и пенобетоны*, получаемые на основе известково-кремнеземистых вяжущих, твердеющих в условиях гидротермальной обработки.

Такие материалы имеют ограниченную область применения в основном в малоэтажном строительстве. Даже те марки, которые можно отнести к строго теплоизоляционным, хотя зачастую более прочны, но уступают представителям других классов по теплоэффективности. Они негорючи, но при воздействии высоких температур в результате дегидратации подвергаются деструкции и разрушению, поэтому их нельзя применять в качестве огнеупоров [26].

Для получения *пеностекла* используют молотый до удельной поверхности 5000-6000 см<sup>2</sup>/г порошок стеклобоя, газообразователи (CaSiO<sub>3</sub>, пиролюзит, кокс, сажа). При температурах около 1000°C, происходит размягчение и вспенивание стекла за счёт газообразования при разложении газообразователей. При охлаждении, получившаяся пена приобретает высокую механическую прочность [27-28]. Коэффициент теплопроводности материала во многом определяется его поровой структурой. Так, с изменением диаметра пор, изменяется показатель теплопроводности материала. Например, если у пеностекла крупные поры (примерно 5 мм), его теплопроводность приблизительно на 37 % больше, чем у пеностекла с маленькими порами (примерно 2 мм) [29]. Материал абсолютно негорюч и его можно применять для изоляции изотермических резервуаров, которые предназначены для хранения сжиженных природных газов. Пеностекло, обладающее мелкими замкнутыми порами, можно использовать для тепловой изоляции, а пеностекло с сообщающимися между собой более крупными порами можно использовать для звукопоглощения [30].

В таблице 1.3 приведены сравнительные характеристики пеностекла и стандартных негорючих теплоизоляционных материалов.

Анализ данных таблицы позволяет прийти к выводу, что блочное пеностекло по таким свойствам, как плотность, прочность и теплопроводность превосходит наиболее распространенные теплоизоляционные материалы. Пеностекло хорошо режется, сверлится, гвоздится, прочно клеится мастиками, штукатурится, окрашивается. Пеностекло негорючее, пожаробезопасно, может быть использовано в качестве изоляции оборудования, работающих при высоких температурах. Материал долговечен, так как не подвержен гниению и коррозионностоек. Пеностекло является



экологически безопасным материалом, его использование позволяет отказаться от экологически опасных теплоизоляционных материалов, таких как асбестосодержащие и экологически вредных и пожароопасных пенопластовых материалов [31-32].

Таблица 1.3

Сравнительные характеристики пеностекла и стандартных негорючих теплоизоляционных материалов

Свойства	Блочное пеностекло	теплоизоляционные материалы		
		керамзит	жесткая минвата	пенобетон (газобетон)
Объемная масса, кг/м <sup>3</sup>	100-250	500-600	300-400	400-800
Коэффициент теплопроводности, Вт/мК	0,06-0,085	0,15-0,2	0,07-0,098	0,15-0,23
Прочность при сжатии, МПа	0,8-3,0	1,0-2,0	0,1-0,5	0,6-2,5

Существенным недостатком блочного пеностекла является его достаточно высокая себестоимость производства, связанная с высокими затратами на его отжиг. В связи с этим в последнее время активно развивается технология производства гранулированного пеностекла в качестве легкого заполнителя. Однако возникает необходимость создания на его основе формованных изделий, для чего необходимо разработать оптимальные составы связующих.

### 1.3 СТРОЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Теплоизоляционный материал по своей сути представляет собой композит, матрица в котором может быть как органического, так и неорганического характера. Распределенный в матрице наполнитель, должен быть легким и пористым. Свойства композита зависят от свойств обоих компонентов. Таким образом, наиболее эффективные теплоизоляционные материалы могут быть получены на основе высокопористых матриц, наполненных легкими заполнителями. Важнейшей характеристикой теплоизоляционных материалов является их высокая пористость. Поровая структура (общий объем пор, их количественное распределение по размерам

и форма) во многом определяют области применения материалов как теплоизолирующих или звукоизолирующих [33-36].

Строение теплоизоляционных материалов в зависимости от вида пор может быть разными.

**Ячеистым строением** обладают пеностекла и ячеистые бетоны. Они отличается однородностью пор и равномерностью распределения пор в материале, при этом форма пор близко к сферической.

Сыпучие материалы (гранулированное пеностекло, керамзит и т.д.) имеют **зернистое строение**. Пористость слоя засыпки для них определяется гранулометрическим составом. Более однороднее по форме и размерам зерна, образуют засыпки большой пористости.

Минеральное волокно, асбест, стекловата, а также материалы с игольчатым строением (воластонит и муллит) обладают **волокнистым строением**.

**Пластинчатое строение** встречается у материалов, содержащих в своем составе листочки слюды [37].

### **1.3.1 Способы создания пористой структуры**

При производстве теплоизоляционных материалов применяют следующие способы получения высокой пористости.

*Способ измельчения* основан на тонком помоле твердых материалов, вследствие чего между частицами создаются поры.

*Способ повышенного водозатворения* состоит в употреблении большого количества воды при затворении формовочных масс, которая в процессе сушки замещается воздухом, благодаря чему в материале образуются поры. Этот способ широко применяется в производстве древесноволокнистых, торфяных, гипсовых и других материалов.

*Способ пенообразования* заключается в понижении поверхностного натяжения воды при добавке к ней особых пенообразователей, т.е. поверхностно-активных веществ, что позволяет получить пену, которую смешивают с поризуемым

материалом. Стабилизированные пузырьки пены и представляют собой воздушные поры теплоизоляционных материалов: пенобетонов, пенокерамики, и др.

*Способ газообразования* основан на выделении газа в материале путём добавки к основному виду сырья, из которого получается материал, специальных газообразователей. Выделение газов, создающих поры в материале, может происходить при комнатной температуре (газобетон) или при нагревании с целью расплавления или спекания материалов, в результате чего создается и закрепляется высокопористое строение (газонаполненные пластмассы, пеностекло, газосиликатный автоклавный бетон).

*Способ вспучивания* некоторых горных пород и шлаков (глин, трепелов, слюд и др.) при нагревании их до высоких температур, отчего в таком сырье происходит выделение газов ( $O_2$ ,  $CO_2$  и др.) или водяного пара. Этим путём создаётся пористость у вермикулита, перлита, керамзита и аналогичных материалов.

*Способ выгорающих добавок* применяют в производстве керамических теплоизоляционных изделий. По этому способу к керамическому сырью (диатомиту, трепелу и др.) добавляют органические вещества, которые, выгорая при обжиге изделий, образуют в них поры [37].

Метод вспенивания не требует температурной обработки и в технологическом плане достаточно прост, поэтому выбран нами в качестве основного.

### ***1.3.2 Структура пен и механизмы пенообразования***

Пена — это дисперсная система с газовой дисперсной фазой и жидкой или твёрдой дисперсионной средой. При избытке газовой фазы отдельные пузырьки газа слипаются и теряют сферическую форму, превращаясь в полиэдрические ячейки, стенки которых состоят из довольно тонких пленок дисперсной среды. Такая структура называется ячеистой или сотообразной.

На рис.1.1 показано:

- а) образование единичного пузырька газа в жидкости и на поверхности;
- б) образование единичного пузырька газа на воздухе
- в) схема строения пузырька ячеистой пены.

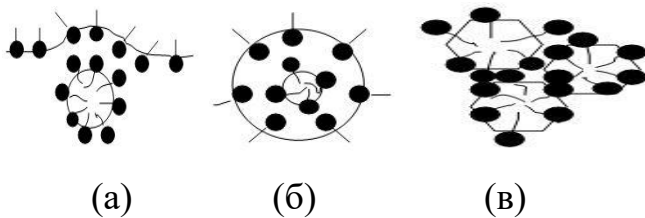


Рис.1.1 Структура пены

Воздушно-механические пены (ВМП) имеют ячеистую структуру, в которой отдельные пузырьки разделены пленками вещества. Некоторые растворы сами способны в той или иной степени вспениваться при использовании пеногенераторов. К таковым относятся и жидкие стекла. Однако зачастую для получения пены необходимо введение пенообразователей, которые при взаимодействии с газовой фазой воздуха формируют трехмерную пленочно-ячеистую структуру. Основными характеристиками пен являются их кратность и ее стабильность, то есть скорость разрушения (ГОСТ Р 50588-93).

На процесс вспенивания влияет комплекс физико-химических свойств вспениваемого раствора, скорость газовых струй, прогоняемых пеногенератором через слой жидкости и др. Стабильность пены с точки зрения состава раствора определяется в основном величиной поверхностного натяжения на границе «жидкость — газ», которая должна быть не высокой. Если исходная жидкость не отвечает этому требованию, то использование добавок поверхностно-активных веществ (ПАВ, пенообразователи) позволяет решить эту задачу [38].

Сочетание пен с различными наполнителями позволяет улучшить ряд качественных показателей продукции—: теплопроводность, прочность, водостойкость. Поризация осуществляется вначале путем захвата воздуха добавками, вводимыми в систему на стадии измельчения наполнителей или смешивания. Во время приготовления масса насыщается воздухом (пористость достигает 25-30%). Небольшие воздушные поры, образующиеся при вытяжке воздуха, характеризуются повышенной несущей способностью, что повышает стабильность пористой массы. В результате можно получить массивы с плотностью 180-200 кг / м<sup>3</sup> [39].

Поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) с энергетической (термодинамической) точки зрения можно определить как величину удельной работы увеличения поверхности

при её растяжении, то есть как величину работы, которая должна быть реализована для образования единицы новой поверхности раздела фаз. С механической точки зрения поверхностное натяжение — это сила, тангенциально действующая на единицу длины линии, которая ограничивает поверхность жидкости [40].

Структура пен зависит от соотношения объемов газовой и жидкой фаз. Сами ячейки пены могут иметь разную форму. Если объем газа больше объема жидкости менее 10-20 раз, то формируются в основном сферические ячейки, разделенные достаточно толстыми пленками. Если это соотношение  $\geq 20$ , то ячейки разделены тонкими пленками, а сами они имеют форму многогранников. Также при старении пен с шарообразной структурой ячеек наблюдается процесс их постепенного перехода в многогранную форму пузырьков [41].

При образовании пузырьков пены на поверхности раздела газообразной и жидкой фаз адсорбируются ионы ПАВ. [42].

Пены характеризуются следующими параметрами:

1. Пенообразующая способность раствора или вспениваемость представляет собой объем (в мл), образующееся из постоянного объема раствора в течение единицы времени.
2. Кратность пены представляет собой отношение объема пены к исходному объему раствора до вспенивания-  $\beta = V_{п} / V_{ж} = (V_{г} + V_{ж}) / V_{ж}$ , где  $V_{п}$  -объем газа в пене.
3. Способностью поддерживать общий объем, дисперсный состав и предотвращать течение жидкости (синерезис) определяют устойчивость пены (ее стабильность)
4. Средний размер пузырьков, распределение пузырьков по размерам определяют дисперсность пены (или поверхность раздела раствор-газ в единице объема пены).

### ***1.3.3 Пенообразователи***

Анионактивные ПАВ отличаются высокой пенообразующей способностью, так как, имеют высокую скорость образования адсорбированного слоя. Чаще всего используют натриевые или калиевые соли жирных кислот. При этом пенообразующая

способность растворов ПАВ зависит от структуры аниона, например, для натриевых солей жирных кислот нормальной структуры, она увеличивается с увеличением длины цепи углеводородного радикала [43]. Разветвлённая структура аниона ПАВ по сравнению с линейной способствует увеличению пенообразующей способности.

Алкилсульфонаты также являются хорошими пенообразователями. Для них в целом пенообразующая способность увеличивается с увеличением длины углеводородного радикала, однако при этом падает их растворимость в воде. Отмечается, что высокую пенообразующую способность при концентрациях около 0,5 г / л имеют гомологи с  $C_{11}$ — $C_{15}$ , для высокомолекулярных алкилсульфонатов она снижается. Тип катиона также влияет на пенообразующую способность растворов ПАВ. Натриевые и калиевые соли сульфонафтеновых кислот обладают лучшими пенообразующими свойствами по сравнению с солями аммония, что связано с сольватацией катиона.

Неионные ПАВ обладают средней пенообразующей способностью, поскольку уступают ионоактивным ПАВ в скорости образования адсорбционного слоя. Для них пенообразующая способность зависит от длины гидрофобной цепи и от числа групп  $CH_2CN_2O-$ . Так, ряду оксиэтилированных жирных спиртов пенообразующая способность увеличивается от  $C_4$  до  $C_{10}$ - $C_{12}$ , а затем уменьшается. С увеличением количества оксиэтиленовых группы это свойство сначала увеличивается, а затем практически не изменяется [44].

С ростом концентрации ПАВ пенообразующая способность растворов увеличивается до максимального значения, затем перестает изменяться. С увеличением длины молекул этого типа пенообразователя концентрация, соответствующая максимальному пенообразованию, уменьшается.

Поскольку большинство минеральных вяжущих систем относятся к материалам, имеющим ярко выраженный щелочной характер, то важным вопросом является рассмотрение проблемы эффективности пенообразователей в зависимости от рН среды. Жирные кислоты и их щелочные соли практически не образуют пены в кислой среде. Для них максимальная пенообразующая способность встречается при рН = 8-9. При этом лучшим образом проявляют себя ПАВ с большой длиной

гидрофобной цепи, поскольку в ряду натриевых солей насыщенных жирных кислот максимальная пенообразующая способность смещается в сторону увеличения pH. Алкилбензолсульфонаты не рекомендуются использовать для растворов с pH >12, особенно для соединений с длинной углеводородной цепью. Пенообразование неионогенных ПАВ не зависит от pH в интервале 3-9[45].

В работе [45] была приведена следующая классификация ПАВ в зависимости от их способности образовывать устойчивые пены:

1. Низшие спирты, кислоты, анилины, крезолы, которые находятся в молекулярно-дисперсном состоянии в объеме раствора и в адсорбционном слое. Пены на их основе быстро распадаются в результате истечения пленочной жидкости. Однако стабильность пены можно увеличить при увеличении концентрации до достижения насыщения адсорбционного слоя.

2. Мыла, синтетические ПАВ образуют в воде коллоидные системы, пены которых имеют высокая устойчивость. Истечение пленочной жидкости в таких структурах прекращается через некоторое время, и в отсутствии разрушительного воздействия внешних факторов она достаточно устойчива.

*Стабильность пен* определяется стабильностью пленок пенообразователя. Последняя зависит от следующих факторов [46]:

- o Кинетический фактор — зависит от скорости процесса уменьшения толщины пленок. Чем меньше эта скорость, тем устойчивее пена. увеличением
- o Структурно-механические свойства адсорбционно-сольватных слоев.
- o Термодинамический фактор — давление расклинивания.

Стабильность пен может быть повышена за счет дополнительного введения в состав растворов стабилизаторов, которые, увеличивая вязкость раствора и пленок и помогают замедлить поток жидкости из пены. Стабилизаторы вызывают значительное снижение критической концентрации мицеллообразования (ККМ) раствора ПАВ.

### ***1.3.4 Устойчивость наполненных трехфазных пен***

При взаимодействии пены с различными твердыми тонкодисперсными наполнителями наблюдается повышение устойчивости трехфазных пен по сравнению с двухфазными составами. Иногда пены образуют жесткий каркас, способный сохраняться длительное время. Однако некоторые тонкодисперсные вещества могут также способствовать разрушению пены.

Введение в пену твердых частиц снижает скорость истечения жидкости из пленок, что и обуславливает стабилизацию трехфазных пен. Влияние твердой фазы на стабильность пены зависит от концентрации пенообразователя. При содержании ПАВ на уровне 0,1% наличие твердого наполнителя приводит к значительному повышению упругости пены, но одновременно ускоряется скорость истечения пленочной жидкости. При этих условиях большая часть ПАВ адсорбируется на поверхности твердой частицы, тем самым снижается концентрация пенообразователя в растворе, а значит увеличивается величина  $\sigma$ , что влечет за собой ускорение потока жидкости из пен.

Если концентрация ПАВ находится на уровне 1% влияние твердой фазы уже не столь существенно. При этом заметно повышается ККМ и доля вещества, адсорбированного твердой фазой, незаметна по сравнению с общим содержанием ПАВ в растворе.

Пены обладают избыточной поверхностной энергией, следовательно, являются метастабильными и агрегативно неустойчивыми системами. Разрушению пен может являться следствием следующих процессов:

- о Синерезис, проявляющийся в истечении междупленочной жидкости;
- о диффузия газа между пузырьками;
- о разрыв индивидуальных пленок пены, например в результате внешнего воздействия или оседания наполнителя.

В устойчивых пенах, разрыв пленок не происходит в течение первых 10-20 мин. В пенах на основе вязких жидкостей, к которым относятся и промышленные жидкие стекла процесс истечения также идет медленно, но диффузия газа в таких системах



может привести к частичному разрушению пены. Пены могут разрушаться только из-за скорости двух конкурирующих процессов - потока жидкости и разрыва пленок.

Время жизни пленки обратно пропорционально ее площади поверхности, поэтому чем мелкие пузырьки более устойчивы. Для оценки пенообразования можно использовать критерий  $q = H_{\Pi} \tau_{ж} / \tau_{\Pi}$ , где  $H_{\Pi}$  - высота подъема пены за время  $\tau_{\Pi}$ ;  $\tau_{ж}$  - время жизни пены [47]. Пены могут разрушаться из-за того, что сама межпоровая пленка стремится к минимизации свободной энергии за счет уменьшения ее поверхности. Как и свободная жидкость, пенные пленки имеют тенденцию собираться в капли, поэтому поверхностное натяжение и межмолекулярные силы создают тенденцию коалесцировать поры.

### ***1.3.5 Теплопередача в пенах***

Теплообмен в пене происходит через газовые пузырьки и через жидкие или твердые слои между этими ними. Коэффициент теплопроводности пены  $\lambda_{\Pi}$  определяется уравнением [41]:

$$\lambda_{\Pi} = (2\alpha\lambda_{ж} / 3) + (1 - \alpha)\lambda_{в}; \quad (1)$$

где  $\lambda_{ж}$ ,  $\lambda_{в}$  - коэффициенты теплопроводности жидкой (твердой) фазы и воздуха соответственно;  $\alpha$  - степень заполнения пены жидкой или твердой фазой.

Приняв, что  $\alpha = 1/\beta$  для пен кратность  $\beta \geq 50$  получим:

$$\lambda_{\Pi} = (2\lambda_{ж} / 3\beta) + \lambda_{в} \quad (2)$$

Уравнение (2) показывает, что коэффициент теплопроводности пен высокой кратности ( $\beta > 100$ ) очень близок к  $\lambda_{в} = 2,38 \cdot 10^{-2}$  Вт/(м•К). При уменьшении  $\beta$  коэффициент теплопроводности пены возрастает и в отсутствии воздуха ( $\beta = 1$ ) полностью определяется теплофизическими свойствами раствора (сплошного каркаса).

Теплопроводность твердых пен существенно зависит от степени газонаполнения материала [48]: если плотность пенопласта повышается, то способность провозждения тепла увеличивается. Однако из-за того, что теплопроводность пластиков намного меньше, чем у водных растворов,  $\lambda$  пены таких систем при той же величине  $\beta$ , меньше, чем  $\lambda$  водной пены.

## 1.4 ЛЕГКИЕ НАПОЛНИТЕЛИ ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для получения теплоизоляционных материалов с высокой степенью эффективности в отношении теплового сопротивления необходимо, чтобы и наполнитель, и сама матрица композита обладали низкими истинными плотностями, но в то же время изделия должны иметь удовлетворительные значения прочности, быть водостойкими, устойчивыми по отношению к коррозионным и температурным воздействиям.

Выбор природных и искусственных легких наполнителей достаточно широк, каждый из которых имеет свои теплофизические и механические характеристики и области применения.

Неорганические легкие наполнители — мелкопористые зернистые материалы, а также пористые гранулы. Природными пористыми заполнителями являются пески с насыпной плотностью менее  $1400 \text{ кг/м}^3$ , полученные дроблением с последующим рассевом пористых (легких) изверженных и осадочных горных пород. К пескам вулканического происхождения относятся пески пемзовые, туфовые, из вулканических шлаков и лавы.

*Вспученный перлит* (ГОСТ 10832—91) — пористый материал в виде песка или щебня, получаемый термической обработкой дробленых вулканических стекол — перлитов и обсидианов. Основными компонентами вспученного перлитового песка являются:  $\text{SiO}_2$  (65-75 %),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10-16 %),  $\text{K}_2\text{O}$  (до 5 %),  $\text{Na}_2\text{O}$  (до 4 %),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (до 3 %),  $\text{MgO}$  (до 1 %),  $\text{CaO}$  (до 2 %),  $\text{H}_2\text{O}$  (2-6 %) [49, 50]. Для перлита характерна мелкая концентрически-скорлуповатая отдельность (перлитовая структура), по которой он распадается на округлые ядра (перлы), напоминающие жемчужины с характерным блеском. Среди других вулканических пород перлит отличается наличием конституционной воды (более 1%). Пористость может составлять 8-40%. Его свойства отражены в табл. 1.4.

Температура применения — от минус 200 до  $900^\circ \text{C}$ . Обладает тепло- и звукоизолирующими свойствами, высокой впитывающей способностью: способен

впитать жидкости до 400% собственного веса. Биологически стойкий, химически инертный и экологически чистый материал.

Таблица 1.4.

Свойства вспученного перлитового песка

Показатели	Доля вспученного перлитового песка, применяемого		
	для засыпной теплоизоляции	при изготовлении тепло-изоляционных изделий	при изготовлении теплоизоляционных бетонов и штукатурок
Объемный вес в засыпке в кг/м <sup>3</sup> *	150	200	250
Зерновой состав. Полные остатки в % по весу на ситах в мм			
2,4	До 3	До 5	До 15
1,2	От 5 до 10	От 10 до 30	От 10 до 45
0,6	>25 » 55	» 30 » 65	» 30 » 65
0,3	>40 » 85	> 40 » 85	» 40 » 85
0,15	>60 » 100	» 80 » 100	» 80 » 100
Коэффициент теплопроводности	0,045	—	—

Его получают обжигом природного перлита и других дробленых вулканических стекол (обсиданов), содержащих связанную воду. При обжиге, когда стекло размягчается, вода испаряется, при этом гранулы перлита вспучиваются, увеличиваясь в объеме в 10...20 раз; в результате получают перлитовый щебень и песок. Температура вспучивания перлита зависит от его природных свойств и находится в пределах от 850 до 1250 °С. Размер зерен песка не более 1,2 мм, насыпная плотность 75—250 кг/м<sup>3</sup>[51].

Вспученный перлитовый песок в зависимости от размера зерен подразделяется на фракции: рядовой — зерна фракций размером <5 мм; крупный — зерна с размером 1,25—5 мм; средний — 0,16 — 2,5 мм; мелкий — зерна 0,16—1,25 мм; пудра — зернами <0,16 мм.

Вспученный перлитовый песок подразделяется на марки 75, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500, которые определяются по насыпной плотности. Теплопроводность материала в зависимости от марки изменяется от 0,047 до 0,093 Вт/(м·К). В основном

для получения теплоизоляционных изделий применяют марок 75 и 100, для производства легких бетонов — марок 150 и 200 [52].

Изделия на основе вспученного перлита получают с использованием самых разных вяжущих веществ — портландцемента, глины, жидкого стекла, органических связующих. Безусловно от типа связующего зависят и свойства, и сама технология производства изделий.

С точки зрения особенностей технологического процесса изготавливают три типа изделий на основе вспученного перлита: 1) без обжига; 2) с температурой до 600 °С; 3) с температурой обжига до 900 °С [53].

*Вспученный вермикулит* [54] представляет собой пластинчатые и округлые золотистые гранулы с объемной плотностью 100...200 кг/м<sup>3</sup>. Их получают из вермикулита — слюды, содержащей между слоями воду, — при нагревании до 350...400°С. При этом также в результате парообразования вермикулит вспучивается, увеличиваясь в объеме в 20.—25 раз. В результате расщепляются частицы вермикулита и образуются очень тонкие чешуйки, которые только в определенных точках сохраняют адгезию друг к другу.

Твёрдость вспученного вермикулита по шкале Мооса составляет 1—1,5; плотность:— 0,065-0,130 г/см<sup>3</sup>; температура плавления — 1350°С; температура применения: от -260 °С до +1200 °С; величина рН: около 7,0; теплопроводность: 0,05—0,09 Вт/м·К (зависит от удельного веса); устойчив к истиранию и похож на графит по своим смазочным свойствам.

Химический состав вермикулита (табл. 1.5) отвечает приблизительной формуле  $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(AlSi)_4O_{10}] \cdot (OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Однако вермикулит редко отвечает общей формуле и обычно содержит примеси. Минерал обладает повышенным уровнем тепло- и звукоизоляции и отличной впитывающей способностью. Он может впитать до 500% жидкости из расчета собственного веса. Благодаря слабой гигроскопичности он не поглощает влагу из окружающей среды. При 100% влажности воздуха его влажность не достигает и 10%. Материал биологически устойчив и экологически чист. Химическая инертность минерала объясняется его нейтральностью к воздействию различных кислот и щелочей. Он обладает нейтральным рН. Он не поддается

истиранию, а по смазочным свойствам похож на графит, устойчив до температуры 1100°C.

Таблица 1.5

Химический состав вермикулита

SiO <sub>2</sub>	38,0 – 49,0 %	TiO <sub>2</sub>	1,5 %
MgO	20,0 – 23,5 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0 – 17,5 %	MnO	0,1 – 0,3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4 – 9,3 %	Cl	0 – 0,5 %
FeO	0 – 1,2 %	CO <sub>2</sub>	0 – 0,6 %
K <sub>2</sub> O	5,2 – 7,9 %	S	0 – 0,2 %
Na <sub>2</sub> O	0 – 0,8 %	H <sub>2</sub> O	5,2 – 11,5 %
CaO	0,7 – 1,5 %		

Вермикулитовые изделия формируют из смеси вспученного вермикулита и хризотил-асбеста с добавками в качестве вяжущих битумобентонитовой или битумодиатомитовой паст, синтетических смол, крахмала, жидкого стекла и др. Особо эффективным противопожарным огнезащитным материалом являются конструкционно-отделочные изделия (плиты) на основе вермикулита и неорганического связующего. Вермикулитовые плиты используются для предохранения от огня железобетонных, стальных и деревянных конструкций, а также кабельных трасс. В качестве термозащиты они используются при постройке печей и каминов. Наряду с вермикулитовыми засыпками, в строительстве эффективно применяются сухие строительные смеси и строительные растворы, наполнителем которых является вермикулит, а вяжущими – цемент или гипс. Такие материалы обладают огнезащитными свойствами.

Огнезащитная эффективность вермикулитовых растворов в 4 раза выше, чем песчаных. Предел огнестойкости покрытий и перекрытий, равный 1,5 ч, обеспечивается при толщине слоя вермикулитового раствора 8 мм. Вермикулитовые штукатурные растворы применяются для внутренней и наружной отделки

Очень легкие теплоизоляционные изделия из вспученного вермикулита изготавливают с применением в качестве вяжущего материала синтетических смол, битумов, стекла жидкого и т.п. [45-46].

*Диатомиты, опоки, трепела* широко распространены и относятся к высококремнеземистым горным породам. Они состоят главным образом из опала и халцедона и могут иметь биогенное, химическое и смешанное происхождение [49, 50]. Опал –  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – обычно аморфный, содержание воды в котором, как правило, составляет от 4 до 9%, может достигать 20%. По мере его повышения уменьшаются удельный вес и показатель преломления. Хотя опал, по существу, аморфен, все же доказано, что он имеет упорядоченную структуру. Она не является в строгом смысле кристаллической структурой, в которой атомы имеют регулярное трехмерное расположение в пространстве, а построена плотноупакованными шариками кремнезема, расположенными по гексагональной и (или) кубической плотнейшей упаковке. Пустоты между шариками занимают воздух или вода. Частицы опала имеют сферическую форму с диаметром от 1500 до 3000Å. Биогенные породы (диатомиты и радиоляриты) состоят из мельчайших скелетных остатков диатомовых водорослей и радиолярий, склеенных опаловым цементом [49].

*Диатомиты* — это легкие тонкопористые породы, состоящие из мельчайших опалесцирующих листьев диатомовых водорослей [55-56]. Они относятся к осадочным породам и содержат до 60% растворимого и до 90% общего  $\text{SiO}_2$  [57]. Диатомит можно отнести к наноматериалам, поскольку поры и стенки пор диатомовых водорослей часто обладают наноразмерными размерами. Диатомит в этой породе имеет упорядоченную микро- и нанопористую структуру, которая и обеспечивает низкую плотность диатомита и, как следствие, его высокие теплоизоляционные характеристики. Теплоизоляционные материалы на основе диатомитов могут использоваться вплоть до температур 900 - 1000 °С.

В диатомитовых породах помимо аморфного кремнезема часто присутствуют силикаты разного состава, глинистые и цеолитовые минералы и кристаллический, кварц. Объемный вес диатомитов и их химический состав влияет на комплекс их свойств. Самая низкая насыпная плотность обычно наблюдается у диатомитов без примеси глинистого вещества. Песчано-глинистые примеси, содержание оксида железа и органические вещества представляют собой факторы, ухудшающие качество сырья. В опоках и трепелах объемный вес увеличивается до 1,8 г/см<sup>3</sup>.

Теплопроводность молотого диатомита составляет 0,05-0,1 Вт/м•К, объемная масса у чистых диатомитов —200-350 кг/м<sup>3</sup>, наличие примесей приводит к увеличению насыпной плотности до 600 кг/м<sup>3</sup>. На основе композиции молотого диатомита и асбестового волокна (15-30%) изготавливают теплоизоляционные мастики [55,58]. Пористость достигает 92 %, содержание SiO<sub>2</sub> меньше, либо равно 88 %. Высокая пористость и большое содержание опалового кремнезема в диатомите обуславливают специфические свойства этого минерала и изделий из него. Они имеют низкую тепло- и звукопроводность [59].

*Трепелы* - состоят из зерен опала, связкой служит опаловый цемент. Макроскопически неотличимы от диатомитов [60-61].

*Опоки* — это твердые породы белого, серого до черного цвета с раковистым изломом. Объемная масса опок больше, чем у трепелов и составляет 1,1-1,82 г/см<sup>3</sup>.

*Пемзовый песок* имеет плотность 500.—.600 кг/м<sup>3</sup>, обладает закрытой пористостью, слабо впитывает воду, обеспечивает получение легких, жаропрочных и морозостойких материалов. Изделия на основе таких песков, растворы получаются мало прочными и неморозостойкими, чем на песках, которые производят из изверженных пород. Для изготовления искусственных пористых заполнителей для растворов в качестве исходных материалов могут использовать вспученные перлит и вермикулит, металлургические шлаки, керамзит, аглопорит, и т. п.

Из металлургических и топливных шлаков производят *шлаковые пески*. Быстрый режим охлаждения позволяет получать гранулированные шлаки и шлаковую пемзу, зерна которых имеют низкую пористость. Шлаковая пемза получается путем вспучивания водой или паром шлаковых расплавов. Путем дробления и просеивания шлаковой пемзы получают пористый щебень и пористый легкий песок.

*Керамзитовый песок* получают дроблением керамзитового гравия или рассевом керамзита. Керамзит — искусственный керамический пористый материал в виде округлых красно-коричневых зерен, получаемых быстрым обжигом гранул из плавких вспучивающихся глин. Размер гранул 5...40 мм. Плотность зерен керамзитового песка — 500...1000 кг/м<sup>3</sup>. На керамзитовом песке получают прочные, морозостойкие и теплоизоляционные растворы.

*Аглопоритовый песок* — пористый наполнитель высокого качества. Аглопорит может получить путем агломерации кремнистых опаловых пород, песчано-глинистых и глинистых пород, топливных шлаков и зол, и горючих сланцев. Перед агломерацией сырья измельчают, смешивают с глиной с молоком, а затем спекают на агломерационной решетке для спекания. Охлажденный агломерат измельчается и диспергируется в крупный (щебень) и мелкий наполнитель. Марки аглопоритового песка характеризуются по насыпной плотности (кг/м<sup>3</sup>): 600, 700, 800, 900, 1000 и 1100.

*Стеклопор* — пористые округлые гранулы, получаемые из жидкого стекла. Плотность крупнозернистого стеклопора (гранулы размером 5...30 мм) — 20...100 кг/м<sup>3</sup>, мелкозернистого (гранулы размером 0,2...1,2 мм) — 20...75 кг/м<sup>3</sup>. Стеклопор — эффективный наполнитель для теплоизоляционных и акустических штукатурок, а также теплоизоляционных изделий.

#### *Гранулированное пеностекло [62]*

Такой материал изготавливается в виде гранул различных фракций со средней плотностью от 100 — 200 кг/м<sup>3</sup>. С увеличением диаметра гранул можно снизить плотность до 80 кг/м<sup>3</sup>. Гранулы пеностекла отличаются упорядоченной структурой и низким водопоглощением. Наиболее простой способ применения гранулированного пеностекла является использование его в виде теплоизоляционных засыпок в промежутки между стенами в полостях панелей из различных материалов. Гранулы из пеностекла могут быть также легко соединены между собой связующими материалами и образовывать элементы любой формы. В последнее время на территории РФ были организованы производства по выпуску гранулированного пеностекла, которое существенно дешевле и обладает хорошим комплексом технологических свойств, позволяющим использовать его в качестве наполнителя в композиционных материалах. В табл. 1.6 приведены характеристики гранул пеностекла некоторых производителей.

*Микрокремнезем* — техногенный отход при производстве ферросплавов (ферросилициев) и силицирования металлов (получения силицидов и далее керметов). Одновременно с этим идет процесс извлечения микросилики (microsilica), представляющей собой аморфные, стекловидные, сферические частицы кремнезема



(SiO<sub>2</sub>), которые в виде пылеобразного облака или дыма (fume) извлекаются путем конденсации.

Таблица 1. 6

Сравнительная характеристика гранулированного пеностекла

Производитель	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Прочность, МПа	Теплопроводность, Вт/м•К	Размер гранул, мм	Огнестойкость	Цвет гранул
PENOSTЕК	0,1-0,19	0,45-0,55	0,06-0,061	0,1-20	+	Серый
SAiTAX	0,1-0,5	0,23-0,33	0,05-0,1	0,1-20	+	Белый, серый
Рыбинский завод	0,15-0,35	0,7-1,3	0,048-0,059	0,1-40	+	Серый
BAUGRAN	0,1-0,28	0,3-0,6	0,055-0,077	0,1-45	+	Белый, серый
ПСК (г.Омск)	0,345	0,5-1,1	0,06-0,068	5-40	+	Серый

Microsilica (микрокремнезем, Silica Fume) представляет собой ультрадисперсный материал, состоящий из частиц сферической формы, получаемый в процессе газоочистки печей при производстве кремнийсодержащих сплавов. Частицы имеют сферическую форму, обычно около 100 нм в диаметре и состоят большей частью из стекла. Удельная поверхность 21,8 м<sup>2</sup>/г; рН 7,9[63].

В заключение необходимо отметить, что в зависимости от требований к комплексу свойств, предъявляемых к конкретным изделиям, можно использовать смешанные наполнители после проведения исследований по оптимизации составов.

## 1.5 ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА В КАЧЕСТВЕ МИНЕРАЛЬНОГО ВЯЖУЩЕГО

Задача создания *огнестойких* минеральных теплоизоляционных материалов является весьма актуальной [2,3,64]. К этому классу теплоизоляции можно отнести пеностекло, маты из минеральных волокон с органическим связующим, газо- и пенобетоны, пористую керамику. Каждый из этих типов материалов имеет свои недостатки и, следовательно, ограничения в областях применения.

Матрицу теплоизоляционного минерального композита формирует минеральное вяжущее вещество и от него во многом зависят технологические свойства материала. Высокое тепловое сопротивление в материале достигается в

основном за счет возникновения при его синтезе высокопористой структуры матрицы которую можно обеспечить либо за счет термической обработки или химической реакции между компонентами смеси, либо за счет механического вспенивания массы [65]. Распределенный в матрице наполнитель, должен быть легким и пористым. Поровая структура во многом определяют области применения материалов как теплоизолирующих или звукоизолирующих [66-69].

Материалы на основе портландцемента и других вяжущих гидратационного твердения обладают такими свойствами, но они при своей высокой прочности все же имеют слишком высокие коэффициенты теплопроводности и относятся скорее к конструкционным теплоизоляционным материалам. Кроме того, они не могут быть использованы для изоляции труб и агрегатов, работающих при повышенных температурах, так как в этих условиях в них развиваются деструктивные процессы, связанные с дегидратацией гидросиликатов кальция [70].

Жидкие стекла при отверждении обладают хорошими связующими и клеящими способностями. На их основе изготавливают кислотостойкие и жаропрочные материалы. Они отличаются высокой когезионной прочностью, экологичностью, доступностью и низкой стоимостью [71]. Теплоизоляционные материалы, получаемые на основе жидкого стекла становятся все более популярными. В отличие от органических материалов они не горючи, не дают усадку при эксплуатации и более долговечны. Технология изготовления теплоизоляционного материала из натриевого жидкого стекла достаточно простая и не требует сложного оборудования [72]. В качестве вяжущего вещества для наших теплоизоляционных материалах использовали натриевое жидкое стекло. Введение в состав массы отвердителей приводит в ходе химической реакции к образованию связующего – ксерогеля кремневой кислоты, при этом материал приобретает водостойкость. Такая матрица имеет низкую теплопроводность и развитую микропористость, однако в отсутствие наполнителей сама связка является крайне хрупкой и мало прочной [73].

Для повышения общей пористости и, как следствие, улучшения теплоизоляционных свойств предлагается дополнительная поризация связующего за счет механического вспенивания с применением ПАВ [65].

### 1.5.1. Жидкое стекло и его свойства

Жидкое стекло активно используется в качестве связующего во многих композиционных материалах — кислотоупорных цементах и мертелях, теплоизоляционных изделиях, огнестойких материалах. Их механическая прочность в разных материалах изменяется в пределах 200 – 600 кг/см<sup>2</sup>, они имеют повышенное водопоглощение (15 – 20 %) в следствие относительно высокой пористости (до 30 %). Жидкостекольные композиты (ЖСК) помимо раствора силиката щелочного металла содержат также наполнители, а также добавки, повышающие технологические свойства материала. Как и для любого композиционного материала общая его механическая прочность зависит от многих факторов — состава раствора силиката, прочности наполнителя, их соотношения в массе, а также прочностью адгезионных контактов между наполнителем и связующим, что, в свою очередь, во многом зависит от природы наполнителя. После отверждения жидкое стекло образует гель кремневой кислоты. Которые при высыхании превращается в ксерогель, который, собственно, и является связкой в ЖСК. Он обладает высокопористой коагуляционно-конденсационной структурой и хрупкостью, что обуславливает относительно которая низкие механические свойства жидкостекольного композита, однако, с точки зрения теплоизоляционных свойств, такой материал достаточно перспективен.

Жидкое стекло (ЖС) как натриевое, так и калиевое, применяемое для приготовления силикатных масс, представляет собой водный раствор силикатов натрия, калия, лития, аммония. Состав ЖС описывается формулой  $R_2O \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$ , где  $n$  – водосодержание, а  $m$  — отношение числа грамм-молекул кремнезема к числу грамм-молекул окиси натрия или калия, называемое кремнеземистым модулем или модулем жидкого стекла [74].

$$M_{н.ст.} = \frac{A}{B_n} \cdot 1,032 = \frac{A}{0,97 \cdot B_n} \qquad M_{к.ст.} = \frac{A}{B_k} \cdot 1,568 = \frac{A}{0,64 \cdot B_k}$$

где  $A$  — весовое процентное содержание  $SiO_2$ .

$B_n$  — весовое процентное содержание  $Na_2O$ .  $B_k$  — то же для  $K_2O$ .

Величина модуля в товарных жидких стеклах обычно колеблется от 2,5 до 3. Удельный вес жидкого стекла определяется содержанием воды в растворе (или, с

другой стороны, концентрацией силиката). В товарных сортах он, как правило, изменяется от 1,35 до 1,5 г/см<sup>3</sup>. Жидкие стекла могут производить двумя способами: первый способ (двухстадийный) основан на автоклавном растворении стеклообразной силикат-глыбы (или силикат-гранулята) при избыточном давлении 0,4—0,8 Мпа; второй способ — это одностадийный или «мокрый» способ, заключающийся в гидротермальном (автоклавном при давлении 1,0—2,5 МПа.) взаимодействии материалов на основе более реакционноспособного аморфного SiO<sub>2</sub> с водным раствором щелочи.

Считается, что жидкое стекло представляет собой в зависимости от силикатного модуля и концентрации силиката (степени разбавления) коллоидный или истинный водный раствор. При растворении щелочного силиката в воде происходит полная диссоциация на катионы натрия или калия и сложные по составу неорганические анионные комплексы, состав которых может изменяться от мономеров, до олиго- и полимеров, которые находятся в состоянии концентрационного равновесия. Для натриевого жидкого стекла характерна форма коллоидного раствора. Основные свойства натриевых жидких стекол, называемых содовыми, согласно приведены в таблице 1.7.

Таблица 1.7

Влияние соотношения кремнезема и щелочных окислов на модуль жидкого стекла

Стекло	Уд. вес, г /см <sup>3</sup>	Модуль	Состав, %		
			SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O
Жидкое	1,34	3,3	26,5	7,0	65,6
Жидкое	1,41	3,3	29,0	8,9	62,1
Густое	1,58	2,6	35,0	13,5	51,5
Вязкое	1,71	2,1	37,0	18,0	45,0
Очень вязкое	1,92	1,6	37,0	23,0	40,0
Жидкое	1,27	3,6	21,0	7,4	70,4

Растворы жидкого стекла могут смешиваться с водой во всех произвольных отношениях. В зависимости от количества воды в растворах последние отличаются друг от друга по удельному весу и большей или меньшей степени вязкости.

Изменение вязкости растворов жидкого стекла находится в зависимости не только от концентрации жидкости, но и от содержания кремнезема и от температуры. Вязкость растворов жидкого стекла с повышением концентрации неуклонно растет. Состав продающихся сортов жидкого стекла приведен в табл. 1.8.

Таблица 1.8

Основные свойства натриевых ЖС

Внешний вид	Густая жидкость желтого или серого цвета без механических включений и примесей, видимых невооруженным глазом
Состав	Мас. доля, %:
SiO <sub>2</sub>	30,8—31,9
Na <sub>2</sub> O	11,0—12,1
Сумма Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> и Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<0,25
CaO	<0,20
SO <sub>3</sub>	<0,15
Силикатный модуль, М	2,6-3,0
Плотность ρ, г/см <sup>3</sup>	1,47—1,52

Растворы жидкого стекла обладают большой клейкостью или липкостью, выражающейся не только в способности склеивать поверхности различных предметов, но и в образовании тонких нитей при растягивании капли жидкости между пальцами. Липкость жидкого стекла изменяется в широких границах в зависимости от его состава и концентрации. Чем большей липкостью обладает жидкое стекло, тем больше длина образующихся при растягивании нитей [75].

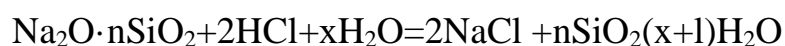
Однако клейкость растворов ЖС не находится в непосредственной зависимости от их вяжущих свойств и, по-видимому, зависит от способности оказывать сопротивление изменению объема и формы поверхностного натяжения. Вообще липкие жидкости обладают высокой силой сцепления и небольшим поверхностным натяжением, они хорошо смачивают поверхности многих предметов, на которые наносятся. Этими же свойствами обладают и клейкие растворы жидкого стекла. Для подбора особо клейкого раствора необходимо предварительно установить наиболее оптимальную концентрацию для каждого модуля. Например, четырехмодульное жидкое стекло обладает особенно значительной клеящей способностью при удельном весе 1,34; растворы этой концентрации обладают также и большой вязкостью.

Клеящую способность жидкого стекла можно повысить введением в его состав различных добавок. Так, добавка мочевины увеличивает клеящую способность жидкого стекла на 25% без изменения вязкости, что является весьма существенным в практическом отношении.

Жидкое стекло обладает разнообразными *химическими свойствами*. При взаимодействии его со многими веществами происходят сложные реакции, результаты которых могут представлять как практический, так и теоретический интерес. Коллоидная природа растворов жидкого стекла оказывает большое влияние на образование промежуточных и конечных продуктов реакций.

Гидролиз имеет большое значение в реакциях жидкого стекла, получающихся новообразований, их коллоидная природа, сильно развитая адсорбционная способность и ряд других факторов, затрудняющих возможность точно установить течение происходящих реакций.

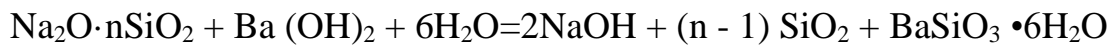
Щелочные силикаты являются солями очень слабой кремниевой кислоты. Поэтому из всех своих солей она должна вытесняться всеми водорастворимыми минеральными и органическими кислотами. Эта базовая позиция должна определять отношение растворов жидкого стекла к растворам всех сильных и слабых кислот. Реакция между растворами ЖС и кислотами, например с соляной кислотой, протекает по следующему уравнению:



В действительности же эта реакция протекает гораздо сложнее и имеет ряд промежуточных стадий.

Разные кислоты оказывают неодинаковое действие на процесс коагуляции жидкого стекла. Соляная кислота, например, обладает способностью большей стабилизации золя  $\text{SiO}_2$ , и выделение геля в солянокислом растворе происходит значительно медленнее, чем в сернокислой среде. Но кипячением можно значительно ускорить выпадение скоагулированного кремнегеля [76]. Коагуляции можно добиться только некоторым концентрированием жидкости. Коагуляцию растворов ЖС может спровоцировать добавление в раствор неорганических и органических кислот, как сильных, так и слабых.

Реакция жидкого стекла с растворами гидроксидов щелочноземельных металлов происходит очень быстро и легко, как в разбавленных растворах, при этом происходит мгновенное осаждение объемных коллоидных белых осадков. Итак, взаимодействие жидкого стекла с  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  протекает по уравнению:



Очень малорастворимые в воде гидроокиси алюминия, железа и хрома при продолжительном соприкосновении с раствором жидкого стекла, особенно в тонкодисперсном состоянии, вызывают постепенное образование коллоидных осадков, не переходящих, по-видимому, в кристаллическое состояние. Состав получающихся образований является очень сложным, подверженным ряду изменений и не поддается точному количественному.

Жидкое стекло также может быть коагулировано растворимыми солями щелочных металлов и относительно слабых кислот, например ацетатов. В результате образуются коллоидные белые осадки, количество которых зависит от степени концентрации жидкого стекла и его модуля. Нитраты и сульфаты калия и натрия обладают примерно одинаковым эффектом. Но при коагулировании жидкого стекла уксуснокислым натрием нагревание смеси оказывает отрицательное действие, и осадка не образуется.

Общее положение: если концентрация жидкого стекла повышается, то оно легче коагулирует при прибавлении разных электролитов: хлоридов, бромидов, карбонатов, сульфатов и т. д. Коагуляция и выпадение осадка увеличиваются с повышением температуры и с увеличением содержания  $\text{SiO}_2$  в растворе силиката. Быстрое образование кремнегеля вызывают соли щелочных металлов фосфорной и мышьяковой кислот.

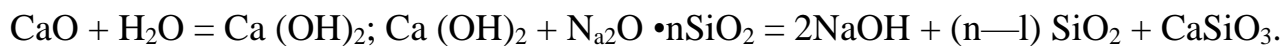
Механизм коагуляции ЖС при взаимодействии с растворами солей щелочных металлов до конца не изучен, и разные авторы дают разные его интерпретации. Состав коагулята в зависимости от степени прохождения реакции нейтрализации может состоять почти из одного аморфного кремнезема или дополнительно содержать силикаты с повышенным силикатным модулем в случае по тем или иным причинам

неполной нейтрализации. В любом случае коагулят представлен твердыми или тестообразными белыми массами.

Совершенно иначе происходит взаимодействие жидкого стекла с кремнефторидом натрия. При прибавлении насыщенного раствора  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (примерно около 0,6%) к раствору жидкого стекла относительно невысокой концентрации происходит выпадение коллоидного белого осадка. Чем концентрированнее жидкое стекло и чем выше в нем содержание кремнезема, тем легче и обильнее происходит выделение коллоидного осадка. При замешивании трехмодульного жидкого стекла удельного веса 1,31 с тонкоизмельченным кремнефторидом натрия получающаяся вначале пастообразная масса через некоторое время схватывается и затвердевает, становится механически прочной и довольно твердой. Если оба компонента замешать в соответствующих количествах, то в затвердевшем продукте не удастся обнаружить щелочной реакции по фенолфталеину [76]. На этом основании необходимо допустить, что реакция между жидким стеклом и  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  должна протекать по следующему уравнению:



Окислы щелочноземельных металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{SrO}$ ,  $\text{MgO}$ ) при замешивании с жидким стеклом (особенно с окислами в тонкоизмельченном состоянии) вызывают довольно быстрое затвердевание смеси. Химизм подобных реакций можно привести на примере извести:



Очень быстрое твердение наблюдается при смешивании высокомодульного жидкого стекла с порошком окиси цинка при обыкновенной температуре. Эта реакция происходит после предварительного образования гидроокиси цинка и перехода последней в раствор.

Жидкое стекло образует постепенно твердеющие массы с  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и прокаленной глиной, в которой в большом количестве присутствуют эти оба окисла.

К этому же классу реакций жидкого стекла можно отнести взаимодействие растворов щелочных силикатов разной модульности с основными доменными шлаками и портландцементом. Известь, образующаяся при гидролизе силикатных



соединений в портландцементе, взаимодействует с щелочными силикатами жидкого стекла, в результате чего образуются гидросиликаты кальция. Взаимодействие жидкого стекла с основными доменными шлаками обуславливается реакциями между щелочными силикатами и основными окислами, входящими в состав шлаков, в частности CaO. На интенсивность процессов схватывания и твердения жидкого стекла и шлаков, помимо концентрации растворов и модульности жидкого стекла, оказывают большое влияние также состав шлаков и степень дисперсности их частиц.

Твердеющие массы получают и при смешивании ЖС с сульфатами металлов второй группы.

Жидкое стекло может коагулироваться и многими органическими веществами: ацетоном, альдегидами, фенолом, хлоралгидратом, креозотом, яичным белком и т. п. Однако имеется большое число органических веществ, которые не способны вызывать коагуляцию жидкого стекла; к таким веществам относятся: тростниковый сахар, глюкоза, декстрин, глицерин, щелочные резинаты, клей мездровый и столярный, битум и т. п. Эти вещества не коагулируют жидкое стекло, если в них отсутствуют примеси растворимых минеральных солей [76].

### ***1.5.2 Отверждение жидкого стекла***

Структурообразование (твердение) в ЖС включает стадии:

- полимеризации мономера с образованием на базе иона-октамера коллоидных частиц;
- роста сферических коллоидных частиц вследствие осаждения на их отрицательно заряженной поверхности ионов-мономеров;
- связывания коллоидных частиц сначала в разветвленные цепочки, затем в сетки, распространяющиеся на всю жидкую среду и уплотняющие ее в гель.

Жидкое стекло отверждается путем формирования жесткой сетки из ксерогеля аморфного кремнезема и стеклообразных гидросиликатов. Это может происходить либо самопроизвольно (в результате высыхания), когда образуются в основном легкорастворимые гидросиликаты щелочных металлов и материал не обладает водостойкостью, либо они могут инициироваться химическими веществами, то есть

отвердителями. Технология производства жидкотекучих композитов различного назначения использует контролируемое отверждение отвердителями. При химическом отверждении кремнезем жидкого стекла переходит в состав силикагеля, гидросиликатов и других продуктов [78 - 79]. При этом могут быть реализованы разные механизмы.

- кислотно-основное взаимодействие (реакции нейтрализации) с понижением рН раствора до значений, когда ЖС становится неустойчивым и кремнезем коагулирует;
- образование силикатов образование гетерополимеров;
- перераспределение гидратационной воды;
- увеличение концентрации жидкого стекла и увеличение степени полимерности силикатных анионов;
- сшивание кремнекислородных анионов с олиго-и полимерным составом органическими реагентами;
- увеличение концентрации силикатных ионов в растворе и увеличение силикатного модуля

В зависимости от требований, предъявляемым к различным материалам по их свойствам (прочность, водостойкость и т. д.), а также от особенностей самой технологии получения материала или изделий (быстрое или медленное твердение и т.д.) выбирают те или иные прекурсоры, которые имеют разные механизмы отверждения (табл. 1.9). Из вышеперечисленных составов удовлетворительными показателями по прочности и кислотостойкости обладает материал, в котором функцию отвердителя выполняет антипирен из нефелина. Однако, применение композиции ограничивается низкой водостойкостью, недостаточным временем для проведения формовочных работ [80]. В качестве отвердителя жидкостекольных композитов, могут быть использованы фосфорсодержащие соединения, например полифосфат натрия. Композиты на их основе обладают высокими технологическими свойствами, но большим их недостатком является слишком быстрое твердение, что ограничивает время живучести смеси, а, следовательно, создает неудобства при приготовлении смеси и формовании. Органические прекурсоры часто являются высокотоксичными и довольно дорогими.

## Отвердители жидкого стекла

Отвердитель	Модуль ЖС	Область применения, особенности технологии	Механизм отверждения
1	2	3	4
Диоксид углерода (газ CO <sub>2</sub> )	2,0 ÷ 2,5	Формовочные литейные смеси. Предел прочности при сжатии ≈ 2 МПа, неводостойки.	$\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{aq} + \text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{Si}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
Сложные эфиры, способные к гидролизу в щелочной среде (жидкости, R—O—R')	2,3 ÷ 2,5	Литейное дело, получение формовочных смесей. Живучесть ≈ 40 мин. Предел прочности при сжатии ≈ 1,5 МПа, неводостойки.	$\text{R—O—R}' + \text{HOH} \rightarrow \text{HR} + \text{R}'\text{OH}$ $\text{HR} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaR} + \text{HOH}$ Повышение модуля за счет связывания щелочи
Жидкие полиизоционаты (OCN—R—NCO)	2,1	Содержание отвердителя не менее 20 – 30%. Практического значения не получили из-за малой доступности и высокой токсичности	$(\text{OCN—R—NCO}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{N—R—NH}_2 + 2\text{CO}_2 \uparrow$
Тетроэтоксисилан (SiO(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ) и силоксаны + катализатор (амин)	2,0 ÷ 3,0	Литейное дело. Основной недостаток – резкий запах и токсичность аминных катализаторов	Щелочной гидролиз силоксанов в присутствии катализатора; отверждение за счет повышения модуля жидкого стекла
Материалы, содержащие C <sub>3</sub> S (трехкальцевый силикат), C <sub>2</sub> S (двухкальцевый силикат) и C <sub>3</sub> A (трехкальцевый алюминат), Ca(OH) <sub>2</sub>	2,0 ÷ 3,0	Портландцемент вызывает слишком быстрое схватывание. Глиноземистые цементы малодоступны, а промышленный выпуск C <sub>3</sub> A – не налажен	Первой стадией отверждения является гидратация отвердителя с выделением Ca(OH) <sub>2</sub> , который активно взаимодействует с жидким стеклом с образованием смешанных кальций-натриевых силикатов.
Хлорид кальция (CaCl <sub>2</sub> )	2,0 ÷ 2,2	Применяется мало в результате низкой живучести смеси (менее 15 мин)	Гидролиз CaCl <sub>2</sub> с образованием Ca(OH) <sub>2</sub> и ее взаимодействие с ЖС, продукты: смешанные силикаты Ca, Na.
Аммонизированный алюмоферрифосфат (антипирен из нефелина), общее содержание P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> не менее 48%	2,0 ÷ 3,0	формовочные самотвердеющие смеси в литейном производстве. Расход 20 ÷ 25 % от массы жидкого стекла.	Отбор из силиката Na <sub>2</sub> O, который расходуется на замещение в антиперене аммонийного иона, который выделяется в виде аммиака.
Гексакремнефторид натрия (Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> ) или H <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (8%-ный раствор),	2,0 ÷ 3,5	Кислотоупорные и огнезащитные составы	$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaF} + 4\text{HF} + \text{Si}(\text{OH})_4$ ; (1) $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + m\text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$ ; (2) $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$

1	2	3	4
Металлический кремний, FeSi, SiCa	2,0 ÷ 2,2	Литейное дело. Выделение водорода создает взрывоопасность, не получили широкого распространения	$2\text{NaOH} + \text{FeSi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_3 + \text{Fe} + 2\text{H}_2\uparrow$ . Экзотермичность реакции способствует дегидратации жидкого стекла
Гексакремнефторид натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) или кремнефтористоводородная кислота (8%-ный раствор)	2,0 ÷ 3,5	Кислотоупорные и огнезащитные составы	$\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaF} + 4\text{HF} + \text{Si}(\text{OH})_4$ ; (1) $\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NaOH} + m\text{SiO}_2 \cdot (n-1)\text{H}_2\text{O}$ ; (2) $\text{NaOH} + \text{HF} \rightarrow \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$
Кремний, ферросилиций (FeSi), силикокальций (SiCa)	2,0 ÷ 2,2	Литейное дело. Выделение $\text{H}_2$ создает взрывоопасность, процесс не получил широкого	$2\text{NaOH} + \text{FeSi} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{Si}_3 + \text{Fe} + 2\text{H}_2\uparrow$ . Экзотермичность реакции способствует дегидратации жидкого стекла
Алюминий, цинк	1 ÷ 2	низкое время живучести смеси и взрывоопасности	Образование алюминатов и цинкатов натрия, кремнекислоты с выделением водорода
Карбид кальция ( $\text{Ca}_2\text{C}$ )	2,0 ÷ 2,2	20 – 30 % от массы ЖС	$\text{Ca}_2\text{C} + \text{NaOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{O} + \text{CO} + 3\text{H}_2\uparrow$
Оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ) и оксиды свинца ( $\text{PbO}$ , $\text{Pb}_3\text{O}_4$ )	2,6 ÷ 3,0	Получение силикатных красок	

Для получения конструкционных материалов по литейной технологии оптимальным отвердителем является тонкодисперсный отход суперфосфата - технический  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  (ТУ 113-08-587-86). Эта соль при взаимодействии с водой постепенно ступенчато гидролизуется, причем скорость этого процесса не очень высока, что и обеспечивает хорошую живучесть смеси. В зависимости от температурных условий масса начинает терять литейную консистенцию не ранее 30-40 мин., что является вполне приемлемым при использовании в производстве конструкционных материалов и изделий. Кроме того, такой отвердитель позволяет получать водо- и кислотостойкий материал с довольно высокими прочностными характеристиками [81–88].

## 1.6 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА

В работе [89] представлены результаты исследований зернистого теплоизоляционного материала, полученного путем вспучивания гранул из жидкостекольной композиции на основе микрокремнезема и щелочного водного

раствора и получен материал со средней плотностью 70–120 кг/м<sup>3</sup> и теплопроводностью 0,06–0,07 Вт / (м·°С). В работе [90] исследования показали, что жидкое стекло может применять для производства теплоизоляционных материалов, благодаря тому что, у него высокая адсорбционная способность и низкая температура вспучиваемости. Кроме того, в качестве сырьевых материалов для ЖСК можно использовать не только природные сырьевые материалы, но и техногенные отходы.

Чтобы происходило увеличение материала в объеме при термообработке, сопровождающийся образованием высокопористой внутренней структуры с преобладанием закрытых пор, существует метод вспучивания, который используется для получения эффективных зернистых теплоизоляционных материалов [91]. Температура вспучивания зернистых теплоизоляций из жидкого стекла или жидкостекольных композиций значительно различается по температуре термообработки теплоизоляционных материалов на основе различного сырья. Само жидкое стекло содержит значительное количество воды и, соответственно, вспучивание материалов на его основе происходит при относительно низкой температуре [92]. Когда жидкое стекло нагревают, сначала удаляется несвязанная вода, что приводит к повышению концентрации силиката в растворе и повышению вязкости. В этих условиях высвобождающиеся пары воды начинают удерживаться в такой высоковязкой массе, образуя пузырьки, и происходит процесс вспучивания. Сам процесс подобен вспучиванию размягчённой стекломассы газообразователями при производстве пеностекла. Такой материал обладает высокой пористостью и низкой плотностью, и является очень эффективным теплоизоляционным материалом. Однако его водостойкость крайне низка. Для повышения комплекса технологических свойств рекомендуется применять модифицирующие добавки, влияющие на реологию сырьевой, прочностные свойства продукта и его водостойкость [93].

Пористость такого материала и сама структура пор, образующихся при вспучивании, зависит от количества удерживаемого массой газообразного компонента. Для успешной поризации массы должны иметь способность необратимо деформироваться без нарушения непрерывности. В этом процессе необходимо контролировать основные реологические характеристики пластично вязкого

состояния — вязкость, предельное напряжение сдвига, текучесть, пластическая прочность, поверхностное натяжение [94].

В работе [95] было показано, что эффективность использования высокопористых материалов в качестве теплоизоляции зависит от распределения в них пор, а изделия на основе жидкостекольных композиций имеют наибольшую пористость. Их основные структурообразующие элементы представляют собой продукты термического или химического расширения гидратированных щелочных силикатов [96,97]. Пористость материала на основе жидкого стекла составляет в среднем 90–95%, и макроструктура является ячеистой [98].

В работе [99] приводятся результаты исследований теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла. Исследовались материалы, полученные химическим, механическим вспениванием, а также монолитные материалы. Таким образом, исследования были разработаны и отработаны три рецепта производства теплоизоляционного материала на основе неорганического полимера. В ходе работы было изучено влияние различных типов наполнителей и модифицирующих добавок на свойства полученных материалов. Перспективы использования полученного теплоизоляционного материала в качестве наружной теплоизоляции жилых и производственных помещений, так как эта теплоизоляция является негорючей, поэтому безопаснее обычно использовать теплоизоляцию на основе полистирола и карбамидоформальдегидных смол.

В [100], исследователи показали свойства блочных теплоизоляционных материалов, которые производят на основе гранулированного наполнителя и жидкостекольного связующего, полученных путем холодного вспенивания с помощью различных газообразующих агентов. Связующее состоит из натриевого жидкого стекла, наполнителя, отвердителя, поверхностно - активного вещества и газообразующего агента. Было изучено влияние газообразующих агентов и различного соотношения гранулированного наполнителя к связующему на свойства вспененных блоков. Определены оптимальный газообразующий агент и оптимальное соотношение гранулированного наполнителя к связующему для получения прочных теплоизоляционных материалов.

В работе [101] предложен способ получения таких материалов на основе механически вспененного натриевого ЖС и наполнителей. Авторы варьировали величину коэффициента вспенивания, а также вид и количество минеральных лёгких наполнителей. Удалось получить теплоизоляцию с теплопроводностью 0,1 — 0,25 Вт/м·К.

**В заключение** необходимо отметить, что спектр негорючих теплоизоляционных материалов на основе только минеральных веществ не столь широк, как для материалов органического характера. Большинство из них имеют достаточно высокие коэффициенты теплопроводности при относительно высокой прочности и относятся скорее к теплоизоляционно-конструкционным материалам. Промежуточное положение занимает пеностекло, но блочные изделия из него имеют высокую себестоимость. В этой связи получение новых дешевых, негорючих, эффективных теплоизолирующих материалов и изделий является актуальной задачей, и потребители в разных областях экономики испытывают потребность в них. Использование вспененного и объемно отвержденного жидкого стекла, содержащего также легкие минеральные наполнители, позволит получать теплоэффективные материалы. Однако в литературе этот вопрос освещен в крайне ограниченном объеме, а производственный опыт подобных технологий отсутствует.

## 2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ПРИМЕНЯЕМЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В этой главе будут даны обоснования выбора сырьевых материалов для изготовления образцов теплоизоляции и приведены их характеристики, а также описана методология приготовления образцов и методы их исследования.

### 2.1 СЫРЬЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В работе использовали *натриевое жидкое стекло* разного состава с модулем от 2,29 до 2,93 и плотностью от 1,24 до 1,49 г/см<sup>3</sup>, выпускаемое по ГОСТ 13078-81 различными российскими производителями. Характеристики этого компонента приведены в табл. 2.1

Таблица 2.1

Характеристики натриевого жидкого стекла

№	Модуль, М	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	2,29	1,451
2	2,29	1,485
3	2,55	1,269
4	2,39	1,240
5	2,62	1,355
6	2,93	1,240
7	2,93	1,385
8	2,93	1,400
9	2,93	1,485

Однако связующее на основе ЖС после высыхания образует растворимое гидратированное натриево-силикатное стекло, поэтому для перевода матрицы в разряд водостойких материалов необходимо использовать *отвердители*, спектр которых достаточно широк (табл. 1.9). В предварительных исследованиях (см. разд. 3.1) была сделана попытка использовать разные отвердители. Однако каждый из них имел свои недостатки — либо слишком быстрое схватывание, либо слишком медленное схватывание, либо матрица имела невысокую прочность, либо истинная плотность оказывалась слишком высокой.

Анализ этих экспериментов позволил выбрать оптимальный со всех точек зрения отвердитель — традиционный кремнефтористый натрий (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>), который,



взаимодействуя с ЖС, образует собственно связующее — гель кремневой кислоты. В основных экспериментах использовался именно этот отвердитель в — технический кремнефтористый натрий, ОАО «Балаклавские Минудобрения» (ТУ 113-08-587-86), его характеристики приведены в таблице 2.2.

Таблице 2.2

Характеристика отвердителя —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$

Состав	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ не менее, масс. %	$\text{HCl}$ , не более , масс. %	$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , не более , масс %	$\text{H}_2\text{O}$ , не боле е, масс. %	As, не более, масс %	Тяжелые металлы, не более, масс. %	Нераствор имый остаток, не более, масс. %	Остаток на сите № 0063, не более, масс. %
Высший сорт	98	0,1	0,1	0,5	0,003	0,05	1,0	40
Факт.	99,2	0,04	0,01	0,2	0,0001	0,0001	0,9	-

В качестве *пенообразователей* на предварительном этапе использовались составы: «Пионер-118», «ПБ-2000» и «ПБ-Люкс», применяемые для поризации цементных растворов и являющихся эффективными в щелочной среде. Они представляют собой анионоактивные ПАВ из класса сульфонатов и алкилсульфонатов со стабилизирующими и функциональными добавками от разных производителей.

«ПБ-2000»- - однородная прозрачная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета, количество которого для всех составов составляло 3%. Плотность пенообразователя при 20С составляла 1000-2000 кг/м<sup>3</sup>, водородный показатель (рН) 7,0-10,0, кратность пены рабочего раствора с объемом долей 4% не менее 7,0, устойчивость пены не менее 360с.

При предварительных испытаниях был выбран пенообразователь «ПБ-Люкс» (табл. 2.3) являющийся синтетическим углеводородным ПАВ, с мощной, устойчивой ко всем применяемым в пенобетоне реагентам, формулой. Он легко растворим в воде, не опасен по степени воздействия на организм человека. Степень биоразложения ПБ-Люкс превышает 90%. Расход добавки на один м<sup>3</sup> пенобетона составляет 300-600 грамм, в зависимости от плотности. Стойкость пены в цементном тесте превышает 95%.

## Характеристика пенообразователя ПБ-Люкс

Внешний вид	Однородная жидкость светло-желтого цвета.
Запах	Специфический, присущий продукту
Плотность при 20°C, кг/см <sup>3</sup>	1040 - 1100
Водородный показатель (рН) продукта	8,0 - 10,5
Кратность пены рабочего раствора с объемной долей продукта 4%, не менее	7,0
Устойчивость пены в технологической среде %, не более	Выдерживает испытания
Технические условия	ТУ 2481-004-59586231-2005

*Легкие наполнители*

Распределенный в поризованной матрице наполнитель, должен быть легким и пористым и поэтому мы использовали такие материалы как трепел, вспученный вермикулит, вспученный перлит, их характеристики приведены в таб. 2.4-2.8.

В работе в качестве легкого наполнителя был использован **цеолитезированный трепел Хотынецкого месторождения**, состав которого приведен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

Минеральный состав цеолитсодержащего трепела Хотынецкого месторождения.

Минерал	Содержание, %
Клиноптиллолит	40,0
Опал- кристобалит- тридимит	27,0
Кварц	10,0
Слюда	7,0
Полевой шпат	3,0
Монтмориллонит+глауконит	12,0
Примеси	1,0

После сушки материала при температуре 120°C до остаточной влажности 2%



порода была размолота до удельной поверхности 3650 г/см<sup>2</sup>.

Рис. 2.1 Внешний вид вспученного вермикулита

**Вермикулит вспученный** — сыпучий пористый материал в виде чешуйчатых частиц (рис.2.1). Вермикулит вспученный имеет своеобразную пластинчатую пористость, что обуславливает низкую теплопроводность и вместе с тем упругость зерен, благодаря чему он не оседает в теплоизоляционных засыпных конструкциях. Выпускается по ГОСТ 12865-67. Химический состав вермикулита отвечает приблизительной формуле  $(Mg^{+2}, Fe^{+2}, Fe^{+3})_3 [(AlSi)_4O_{10}] (OH)_2 \cdot 4H_2O$ .

Таблица 2.5

Химический состав вспученного вермикулита

SiO <sub>2</sub>	38,0 – 49,0 %	TiO <sub>2</sub>	1,5 %
MgO	20,0 – 23,5 %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0 - 0,5%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,0 – 17,5 %	MnO	0,1 – 0,3 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,4 – 9,3 %	Cl	0 – 0,5 %
FeO	0 – 1,2 %	CO <sub>2</sub>	0 – 0,6 %
K <sub>2</sub> O	5,2 – 7,9 %	S	0 – 0,2 %
Na <sub>2</sub> O	0 – 0,8 %	H <sub>2</sub> O	5,2 – 11,5 %
CaO	0,7 – 1,5 %		

Таблица 2.6

Физические свойства вспученного вермикулита

<i>Свойство</i>	<i>Единица измерения</i>	<i>Характеристика</i>
Размер частиц	мм	1-2
объемный вес	кг/м <sup>3</sup>	150
твёрдость по минералогической шкале	-	1—1,5
плотность	г/см <sup>3</sup>	0,065-0,130
температура плавления	°С	1350
температура применения	°С	-260 +1200
величина рН	-	7,0
теплопроводность		0,051



В работе был использован **вспученный перлит** в виде фильтровального порошка группы А (ГОСТ 30566-98) и песка фракции М100 (ГОСТ 10832-2009). По внешнему виду представляет собой песок имел белый цвет (рис.2.2).

Рис. 2.2 Внешний вид вспученного вермикулита

Вспученный перлит производится различного фракционного состава: от перлитовой пудры (менее 0,14 мм) до перлитового щебня (10 - 20 мм). Насыпная плотность перлитового песка колеблется от 45 до 200 кг/м<sup>3</sup>, у порошка 80-120 кг/м<sup>3</sup>. Удельный вес вспученного перлита 1,61-2,02 г/см<sup>3</sup>, коэффициент теплопроводности в сухом состоянии при температуре 25±5° 0,002-0,06 ккал/м·ч·град, водопоглощение (за сутки) 32,5-52%, истинная пористость доходит до 85-90%, количество открытых пор 3-20%. Влажность песка — не более 2%, у порошка — 0,4-1,0 %. Морозостойкость — после 15 циклов попеременного замораживания и оттаивания должен иметь потерю в весе не более 10%. Химический состав и некоторые физические свойства перлитовых продуктов приведены в табл. 2.7- 2.8. соответственно.

Таблица 2.7

Химический состав вспученного перлита

Оксид	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
Содержание, масс. %	71,78	12,77	4,1	3,0	1,54	1,31	0,6	0,9

Таблица 2.8

Некоторые свойства перлитового порошка и песка

Свойство	Перлитовый порошок	Перлитовый песок
Массовая доля остатка на сите с размером ячеек 0,14 мм	не более 5%	
насыпная плотность фильтрованного перлитового порошка группы А	от 80 до 120 кг/м <sup>3</sup>	75-100 кг/м <sup>3</sup>
влажность	до 1,0 % по массе	до 2,0 % по массе
Теплопроводность при (25 ± 5) °С	0.058 Вт/(м·°С)	0,052 Вт/(м·°С)

***Тонкодисперсные и волокнистые (игольчатые) минеральные наполнители***

В работе были использованы наполнители, которые нельзя отнести к классу легких, но которые в силу малых размеров частиц и игольчатой формы кристаллов могут, значительно не повышая теплопроводность, повысить прочностные свойства теплоизоляционного материала. При этом применяли маршалит (пылевидный кварц), волластонит и синтетический муллит.

***Маршалит*** представляет собой бело-серую муку, основной которой является кварц (SiO<sub>2</sub>), его более 97%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не более 0,01%. Маршалит использовали, как

правило, в сочетаниях с другими легкими наполнителями. Применяли продукт, выпускаемый по ГОСТ 9077-82. Его характеристики приведены в табл. 2.9.

Таблица 2.9

Химический состав и свойства маршалита (пылевидного кварца)

Химический состав, %							Свойства				
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Фракция менее 0,05 мм (50 микрон), %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Удельная поверхность, см <sup>2</sup> /г	Потери при прокаливании (1100 град.) -	Влажность, %
97,5	1,54	0,03	0,01	0,00	0,14	0,01	> 79	2,55	1685	0,4%	< 5

В этой работе был использован *воластонит* разных марок от разных производителей. В РФ для воластонита единого ГОСТа не существует, он выпускается производителями по своим ТУ.

В качестве заполнителя использовались марки воластонита: ВК-2 и ВК-3 от производителя ООО «Нева Инжиниринг» (Санкт-Петербург) (ТУ 5726-001-45555540-99). Производитель заявляет следующие свойства, (табл.2.10-2.11).

Табл.2.10

Свойства воластонитового концентрата марки ВК

Свойства	Марка воластонитового концентрата	
	ВК –2	ВК - 3
Содержание воластонита	Не менее 90%	Не менее 90%
Содержание кальцита	Не более 3 %	Не более 2 %
Содержание граната	Не более 2 %	Не более 2 %
Содержание кварца	Не более 5 %	Не более 3 %
Массовая доля остатка на сите № 0063, %, не более	10	-
Массовая доля остатка на сите № 004, %, не более	-	10
Крупность, мкм	63	40

Образцы ВК-2 и ВК-3 являются рентгеновски чистыми воластонитами, но на микрофотографиях присутствуют изометрические кристаллы, по-видимому, гранатов.

## Свойства волластонитового концентрата марки ВК

ХАРАКТЕРИСТИКА	МАРКИ ВОЛЛАСТОНИТА	
	ВК-2	ВК-3
<i>Лазерная гранулометрия</i>		
Средний размер частиц по объему,	57,7	23,2
Средний размер частиц по площади,	13,6	6,2
<i>Размер частиц по длине, не более (лазерный анализатор)</i>		
10%	0,4	0,4
50%	0,7	0,9
90%	2,6	3,5
<i>Оптический анализ</i>		
Средняя длина, мкм	37	15
Соотношение L/D	6	5
Фракция, мкм	<i>Содержание фракции по длине, %</i>	
500 – 315	0	0
315 – 200	1,4	0
200 – 100	8,3	0,7
100 – 71	4,1	3,7
71 – 45	5,5	3,7
45 – 20	50,3	30,9
20 – 10	17,3	13,2
10 – 5	13,1	14,7
5 – 0	0	33,1
Уд. поверхность по ПСХ-2, м <sup>2</sup> /кг	195.7	393.7
Уд. поверхность по лазерн.гранулометру, м <sup>2</sup> /кг	151.3	334.8

Также использовали продукт, производимый фирмой NYCO Minerals (США) марки М325, который имеет характеристики, приведенные в табл. 2.12.

Табл.2.12

## Свойства волластонита марки М 325

Показатель, единица измерения	Значение
Белизна	87
Тонина помола	3
Насыпной вес, г/см <sup>3</sup>	0,75
Плотность, г/см <sup>3</sup>	1,3
Средний размер частиц, мкм	12
Просев через сито 325 mesh, %	99
Массовая доля водорастворимых веществ, %	0,12

В качестве наполнителя применяли также **синтетический муллит**  $Al_8[(O,OH,F)(Si,Al)O_4]_4$ , который имеет высокие прочностные и огнеупорные свойства и плотность его составляет 3 — 3,1 г/см<sup>2</sup>. Использовали продукт производства Чехии марки М70 М 0,5.

Табл.2.13

Свойства синтетического муллита марки М70 М 0,5

Химический состав, %							Размер частиц
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Менее 50 мк
28,64	68,48	0,117	0,3320	0,50	0,396	0,53	79%

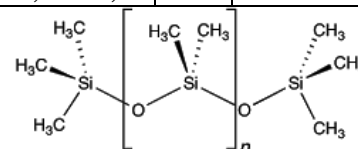
### Модификаторы жидкого стекла

Для модифицирования жидкого стекла использовались следующие добавки:

1. эпоксидная смола марки ЭД 20 (ТУ 2385-024-75678843-2010), пластифицированная ДБФ (дибутилфталат, ГОСТ 8728-88) в комплексе с отвердителем ПЭПА (полиэтиленполиамин, ТУ 2413-357-00203447-99).
2. полиметилсилоксан ПМС 50, характеристики которого приведены в таблице 2.14.

Табл.2.14 Свойства ПМС 50

Агрегатное состояние	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Кинематическая вязкость, сСт	Температура застывания, °С	Температура вспышки, °С	Массовая доля кремния, %	Массовая доля воды, %	Поверхностное натяжение	рН водной вытяжки	Вязкость при 25°С, мм <sup>2</sup> /с	Коефф. преломления
жидкое	0,96	45 - 55	65	308	37–38,5	<0,004	20,8	6,0 - 7,0	50	1.4015



**Полиметилсилоксан** имеет структурную формулу

и выпускается по ГОСТ 13032-77 В качестве модификатора была использована марка ПМС 50, выпускаемая концерном Wacker.

## 2.2 МЕТОДИКА ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

В работе оценивалась возможность использования различных природных и искусственно получаемых материалов с целью получения легкого теплоизоляционного материала. Методика приготовления теплоизоляционного материала отражена на схеме (рис.2.3).

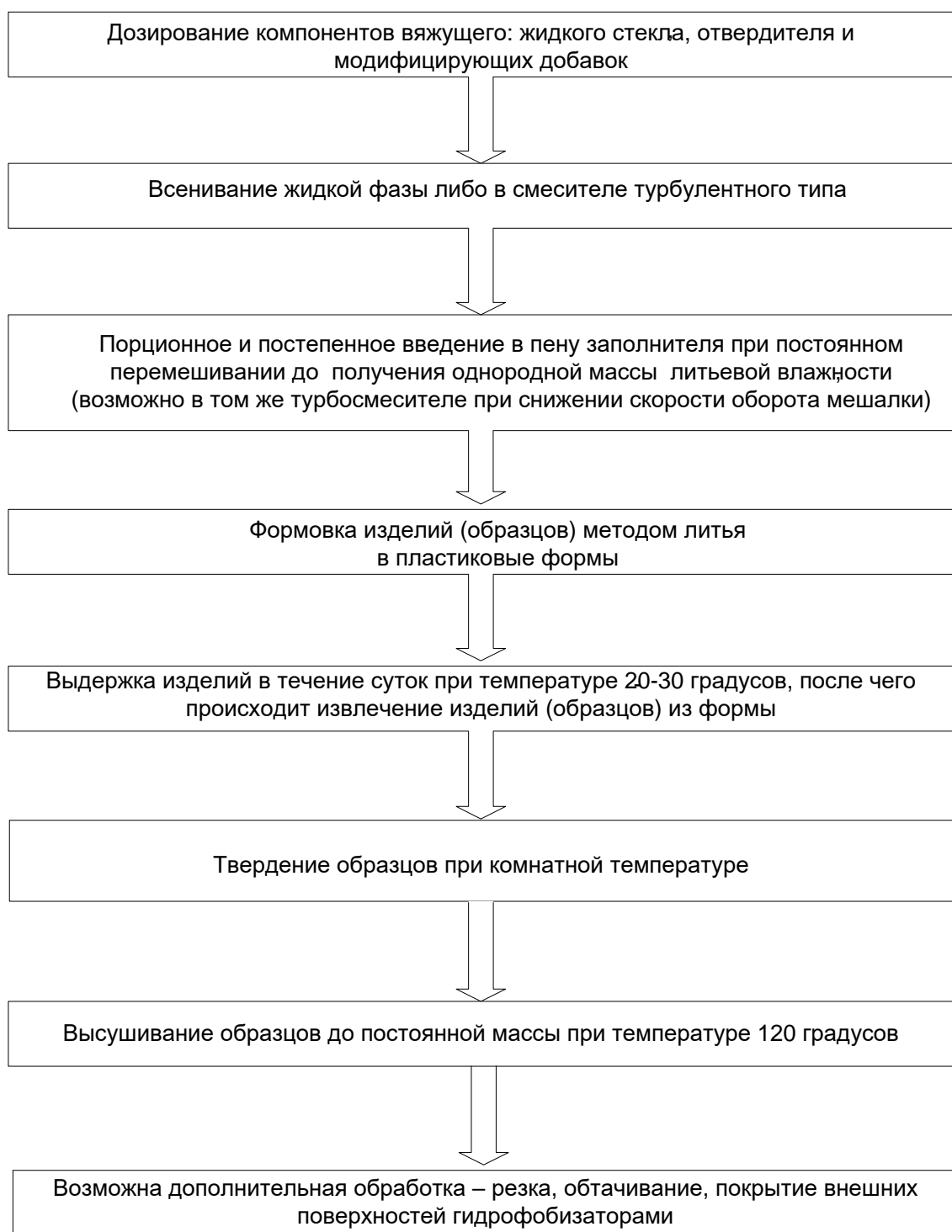


Рис. 2.3 Принципиальная схема приготовления образцов теплоизоляционного материала



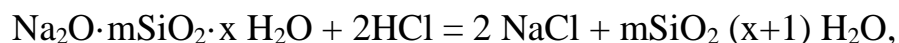
Она предполагает дозирование в жидкое стекло отвердителя, пенообразователя и модифицирующих добавок (при необходимости). Затем эта масса интенсивно взбивалась с помощью миксера. После получения устойчивой пены в нее постепенно вмешивали наполнитель, следя за тем, чтобы не происходило снижения объема пены и расслаивания массы.

Приготовленную литьевую массу заливали в формы. В силу высокой адгезии массы к металлам рекомендуется использовать пластиковые формы, а в случае сложной конфигурации изделий необходимо применение разборных форм. Через сутки твердения при комнатной температуре образцы извлекали из форм и далее выдерживали при комнатной температуре и влажности в течение 3, 7, 14 и 28 суток. Перед испытаниями образцы высушивали при температуре 120 °С до постоянной массы.

## 2.3 МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

### *Анализ жидкого стекла*

Определение *модуля* жидкого стекла и сумму силикатов растворе определяли методом прямого и обратного титрования в соответствии с ГОСТ 13078-81. Экспресс-метод определения модуля жидкого стекла заключается в двойном титровании аликвотной части анализируемого раствора. При этом, при первом титровании определяется концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$ , а при втором -  $\text{SiO}_2$ . Согласно этому методу, содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидком стекле определяется при титровании анализируемого раствора соляной кислотой при этом идет реакция;



При этом в качестве кислотно-основного индикатора используют метиловый красный. Затем в нейтрализованный раствор добавляется избыточное количество фтористого натрия и индикатор бромтимоловый синий. При титровании этого раствора соляной кислотой идет реакции;



Это позволяет рассчитать концентрацию кремнезема в анализируемом растворе.

Концентрация  $\text{Na}_2\text{O}$  в жидком стекле ( $C_{\text{Na}_2\text{O}}$ ) рассчитывается по формуле:

$$C_{Na2O} = \frac{3.10.500.T1.0.2}{20.E} \%$$

Где: 500 – объем мерной колбы, мл; 0,2 - нормальность соляной кислоты; T<sub>1</sub> - объем соляной кислоты, пошедшей на первое титрование, мл; 20 - объем аликвотной части, мл; 3,10 - коэффициент пересчета; E - навеска жидкого стекла, г

Концентрация SiO<sub>2</sub> в жидком стекле в процентах вычисляется по формуле:

$$C_{SiO2} = \frac{1.5.500.T2.0.8}{20.E} \%$$

Где: 1,50 - коэффициент пересчета; T<sub>2</sub> - объем 0,8 н соляной кислоты, пошедшей на второе титрование, мл; 0,8 - нормальность раствора соляной кислоты

Концентрация H<sub>2</sub>O находится по разности:

$$C_{H2O} = 100 - C_{Na2O} - C_{SiO2} (\%)$$

Модуль жидкого стекла вычисляется по формуле:

$$M = \frac{C_{SiO2}}{C_{Na2O}} \times 1.0323,$$

где 1,0323 - коэффициент пересчета отношения концентраций в мольное отношение [102-104].

**Плотность жидкого стекла** измеряли ареометрами (АОН-1). Если объем образца был менее 100 мл, то плотность определяли пикнометрическим методом.

Определение **поверхностного натяжения** на границе «жидкость-газ» —  $\sigma_{ж-г}$  на кварцевой подложке проводилось методом «сидячей» капли при помощи катетометра с ценой деления 1/20 мм при увеличении x2 [105]. Определение величины поверхностного натяжения проводилось в соответствии с уравнением Квинке:

$$\sigma_{жг} = 1000 \cdot \frac{g\rho h^2}{2(1 + \cos\theta)}, \text{ где } \sigma_{жг} - \text{поверхностное натяжение на границе раздела жидкость}$$

– газ, мН/м; g – ускорение силы тяжести – 9,81 см/с<sup>2</sup>; ρ – плотность жидкого стекла, кг/м<sup>3</sup>; cosθ – косинус краевого угла смачивания; h – высота капли от основания до вершины, м.

Определение величины косинуса краевого угла проводили по уравнению:  $\cos\theta = ((0,5d)^2 - h^2) / ((0,5d)^2 + h^2)$ . где d – диаметр капли, м; h – высота капли, м.

Определение *динамической вязкости*[106] проводили на вибровискозиметре SV-10. Принцип действия вибровискозиметра основан на зависимости мощности, которая затрачивается на возбуждение вибрации двух тонких сенсорных пластин с частотой 30 Гц и постоянной амплитудой около 1 мм, от произведения динамической вязкости на плотность жидкости. Для перевода динамической вязкости в кинематическую использовали уравнение:  $\eta_m = \eta_d / \rho$  (3), где  $\eta_m$  – абсолютная величина вязкости, мПа·с;  $\eta_d$  – измеренная динамическая вязкость, мПа·с;  $\rho$  – плотность исследуемого жидкого стекла, г/см<sup>3</sup>. Измерение проводилось при температуре 20 °С.

Чтобы оценить структуру раствора жидкого стекла, его анионный состав играет важную роль. Его можно оценить по степени полимеризации кремнекислородных анионов (ККА). В работе использован *фотоколориметрический кинетический молибдатный анализ* чтобы оценить степень полимеризации кремнекислородных анионов. Основные принципы этого метода изложены в работах [107-108]. В его основе лежит реакция взаимодействия монокремневой кислоты (с мономерными анионами) с реактивом Айлера, основным компонентом которого является молибденовая кислота:



В ходе этой реакции образуется окрашенная в желтый цвет  $\beta$ -форма кремнемолибденовая кислота. Таким образом, для кинетических исследований можно использовать фотоколориметрический метод

Прежде чем вступить в эту реакцию в условиях кислой среды кремниевые кислоты с более полимеризованными кремнекислородными анионами (ККА), деполимеризуются в анионной части до состояния моноформы аниона. По сути, в этом методе измеряется константа скорости деполимеризации более высокополимерных ККА, чем мономерная форма аниона. А эта константа при прочих равных условиях пропорциональна степени полимеризации ККА. Константы скорости реакции ( $K_{\text{нм}}$ ) для силикатов и гидросиликатов с разной структурой и степенью полимеризации ККА измерены авторами работ [109–110], что использовали в дальнейшем для расчета степеней полимеризации ККА анализируемых растворов

по кинетическим кривым. Средневзвешенная степень полимеризации ККА "n" связана с  $K_{HM}$  уравнением:  $K_{HM} = n^{-1,1}$ .

В работе [111] предложен способ расчета масс-молекулярного распределения ККА для растворов со сложным анионным составом.

«Молибдатные» кривые снимали на фотоколориметре Spekol-211 предназначенном для кинетических исследований, который снабжен термостатирующим блоком охлаждения кюветы с анализируемой пробой, что важно при длительной съемке, поскольку константа скорости существенно зависит от температуры. Само приготовление анализируемой пробы и ход анализа проводили по методике, изложенной Айлером в работе [112].

### ***Определение минералогического состава***

Для определения состава сырьевых материалов и продуктов использовали рентгенофазовый анализ (ДРОН-3) и дифференциально-термический анализ (ДТА) (дериватограф "F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey Q-1500"). Обработка данных ДТА проводили с использованием программы «Экохром».

### ***Определение дисперсности порошков наполнителей***

Гранулометрический состав определяют методом ситового анализа. Удельную поверхность порошков определяли по методу воздухопроводности на приборе ПСХ-2.

### ***Методы исследований образцов теплоизоляционных материалов***

Определение *кажущейся плотности* образцов проводили в соответствии с ГОСТ--17177-94. Образцы представляли собой балочки размером 40x40x160 мм.

Отобранные для испытаний образцы взвешивали с погрешностью не более 0,5 %, затем измеряли размеры изделия или образца (длину, ширину, толщину, диаметр) и рассчитывали его объем. Плотность  $\rho$  в килограммах на кубический метр вычисляют по формуле:  $\rho = \frac{m}{V}$ , где  $m$  — масса высушенного образца, кг;  $V$  - объем изделия, м<sup>3</sup> [113].

Определение *истинной плотности* ( $\gamma, \text{г/см}^3$ ) материала проводили с помощью автоматического пикнометра АссуРус 1340. В основе принципа его работы лежит вытеснение газа. Прибор собирает данные, производит вычисления и отображает результаты без вмешательства оператора. Уникальная функция пикнометра АссуРус

1340 выполнения анализа с заданной точностью и позволяет выводить отчет по результатам пяти последовательных циклов измерений, выполненных с заданной пользователем погрешностью. Пикнометр АссуРус 1340 состоит из модуля управления со встроенной клавиатурой, дисплея и модуля анализа. Пикнометр АссуРус 1340 определяет истинную плотность ( $\gamma$ , г/см<sup>3</sup>) и объем, измеряя изменение давления гелия в калиброванных объемах. Прибор по очереди показывает текущие значения давления и температуры в камере. При анализе измеряется объем образца, из которого по введенной массе автоматически вычисляется плотность. Кроме этого определяется открытая пористость ( $\Pi_0$ ).

#### ***Расчет пористости [114]***

На основании измерения кажущейся и истинной пористости рассчитывали **относительную плотность**  $K = \rho/\gamma$ . Эта безразмерная величина, иногда называемая **коэффициентом упаковки**, характеризует долю объема, занятую в системе твердым веществом.

**Истинная пористость  $\Pi$** , % - отношение суммарного ( $\Pi_0 + \Pi_3$ ) объема пор к общему объему образца. Истинная пористость может быть также определена по выражению  $\Pi = (1 - K) \times 100$ . Величину **закрытой пористости** определяли как разность  $\Pi_3 = \Pi - \Pi_0$ .

**Коэффициент теплопроводности** ( $\lambda$ , Вт/м•К) измеряли на приборе ИТП-МГ4«100» на образцах-параллелепипедах размером 100x100x (16-20) мм. В основе работы прибора лежит принцип прохождения перпендикулярно направленного к лицевым граням образца стационарного теплового потока. Измерениям подвергают толщину образца, плотности теплового потока и температуры противоположных лицевых граней. Перед испытанием измеряли толщину образца  $H$  (м) и в зависимости от нее и ожидаемой величине теплопроводности устанавливали температуру горячей лицевой грани образца ( $T_H$ ) и температуру холодной лицевой грани испытываемого образца ( $T_X$ ). Вычисление коэффициента теплопроводности  $\lambda$  (эффективной теплопроводности) и термического сопротивления  $R$  производится вычислительным устройством прибора по формулам:

$$\lambda = \frac{H \cdot q}{T_H - T_H} \qquad R_n = \frac{(T_H - T_H) \cdot 2 \cdot R_k}{q}$$

где:  $\lambda$  - коэффициент теплопроводности (Вт/м·К);  $R_n$  - термическое сопротивление, м<sup>2</sup>·К/Вт;  $R_k$  - термическое сопротивление между лицевой гранью образца и рабочей поверхностью плиты прибора, м<sup>2</sup>·К/Вт;  $q$  - плотность стационарного теплового потока (Вт/м<sup>2</sup>); Значение  $R_k$  учитывается при калибровке прибора [115-116].

Определение *прочности образцов на сжатие* осуществляли с помощью ручного пресса гидравлического ПРГ-1. Испытанию подвергали образцы-балочки размерами 40x40x160 мм и 10x10x30 мм твердевшие в течение 3, 7, 14 и 28 суток в воздушно-сухих условиях при комнатной температуре.

Прочность образца в МПа рассчитывается по формуле:  $R=P \cdot 10/S$ , где  $P$  – максимальная нагрузка разрушения образца, кН;  $R$  – площадь образца, см<sup>2</sup>[117-118].

*Микроструктура* образцов оценивалась по данной электронной микроскопии, которая проводилась на растровом сканирующем микроскопе JSM-6510LV[119].

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При планировании исследований в соответствие с поставленной целью работы предполагалось, что должен быть разработан эффективный теплоизоляционный материал с коэффициентом теплопроводности не выше 0,25 Вт/м·К и с удовлетворительной прочностью (не менее 0,5-1, МПа). При этом он должен быть экологичным, водостойким и не только абсолютно негорючим, но и выдерживать воздействие высоких температур. Технология получения материала и изделий из него должна быть простой, а стоимость сырьевых материалов относительно не высокой, что позволит ему конкурировать с другими теплоизоляционными материалами. В связи с этим мы ориентировались на минеральное сырье, литьевой способ формования, что позволяет получать изделия самой разной конфигурации и безобжиговые технологии.

Важной задачей являлось выбор минерального вяжущего, которое бы удовлетворяло поставленной цели. Вяжущие гидратационного твердения при своей высокой прочности все же имеют слишком высокие коэффициенты теплопроводности. Даже при дополнительной поризации матрицы на их основе могут быть получены скорее конструкционные теплоизоляционные материалы. Кроме того, они не могут быть использованы для изоляции труб и агрегатов, работающих при повышенных температурах, так как в этих условиях в них развиваются деструктивные процессы, связанные с дегидратацией продуктов твердения.

Как связующие компоненты в композиционных материалах натриевые и калиевые жидкие стекла во многом отвечают предъявленным требованиям. Они достаточно широко применяются для изготовления жаростойких и кислотоупорных материалов. Теплоизоляционные материалы, получаемые на основе жидкого стекла становятся все более популярными. Они экологичны, долговечны, не горючи, при воздействии огня не выделяют вредных веществ в отличие от органических материалов. Технология изготовления теплоизоляционного материала из натриевого жидкого стекла достаточно простая и не требует сложного оборудования.

Материал матрицы, который должен обладать возможностью образовывать устойчивую пену, быстро затвердевать при комнатной температуре с образованием

достаточно прочного каркаса. В качестве вяжущего вещества для наших теплоизоляционных материалов использовали натриевое жидкое стекло, которое при его объемном отверждении с помощью добавок-отвердителей и после высыхания превращается в ксерогель кремневой кислоты, при этом материал становится водостойким. Такая матрица имеет низкую теплопроводность и развитую микропористость, однако в отсутствие наполнителей сама связка является крайне хрупкой и мало прочной.

Выбор отвердителя для жидкого стекла должен быть основан на том, что превращение раствора жидкого стекла в гель кремневой кислоты должен происходить максимально полно и достаточно быстро. Однако начало схватывания должно быть не менее 30 — 45 мин. Немаловажным фактором при выборе являлись такие критерии как доступность и стоимость этого сырья на рынке.

В работе предполагается дополнительная поризация жидкого стекла путем холодного механического вспенивания, поэтому необходимо рассмотреть вопросы пенообразования — подобрать эффективные пенообразователи, их концентрации, состав масс и режим вспенивания.

Наполнители в этой системе во многом определяют конечный комплекс свойств теплоизоляционного материала. Необходимо было рассмотреть возможность использования для этой цели достаточно широкого спектра минерального сырья. При этом оптимальная структура теплоизоляции может быть получена не только на основе легких и высокопористых наполнителей, но и на основе более тяжелых материалов с игольчатой и волокнистой формой кристаллов.

Все эти аспекты будут последовательно изложены в соответствующих главах этой работы.



### 3.1 ОТВЕРЖДЕНИЕ ЖИДКОГО СТЕКЛА И ЕГО ВСПЕНИВАНИЕ

#### 3.1.1 Исследование анионного состава натриевого жидкого стекла

Как указывалось в разделе 1, промышленное натриевое ЖС представляет собой раствор, полностью диссоциированный на катионы натрия и ККА, для которого характерна форма коллоидного раствора в следствие наличия в нем олиго-и полимерный анионов.

В используемых натриевых жидких стеклах было определено масс-молекулярное распределение кремнекислородных анионов (ММР ККА) с помощью кинетического молибдатного анализа, а также определена величина средневзвешенной степени полимеризации  $N_{cp}$ . Результаты приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Масс-молекулярное распределение кремнекислородных анионов в натриевых жидких стеклах

ММР ККА	Характеристики жидкого стекла – модуль (М) и плотность ( $\rho$ , г/см <sup>3</sup> )									
	М=2,39; $\rho = 1,240$		М=2,55; $\rho = 1,269$		М=2,93; $\rho = 1,385$		М=2,93; $\rho = 1,40$		М=2,93; $\rho = 1,485$	
	n	%	n	%	n	%	n	%	n	%
мономеры	1	0	1	1,25	1	0	1	1,27	1	0,77
димеры	2	0	2	0	2	0	2	1,35	2	0
олигомеры	15,92	49,23	11,95	48,56	13,07	21,30	10,92	18,5	12,93	19,74
полимеры	41,87	50,77	62,03	50,19	41,62	78,70	45,01	78,88	72,75	79,49
$N_{cp}$	29,10		36,95		35,12		37,56		60,39	

Из приведенных данных следует, что анионы в растворе натриевого жидкого стекла представлены в основном олигомерной и полимерными фракциями ККА, мономерные анионы либо вообще отсутствуют, либо их количество крайне мало. Димеры в исследованных стеклах не встречаются. Олигомерная составляющая представлена анионами, состоящими из 10-15 кремнекислородных тетраэдров, полимерные анионы содержат примерно от 40 до 80 кремнекислородных тетраэдров. Средневзвешенная степень полимеризации ККА зависит как от модуля жидкого стекла, так и от плотности (степени разбавления раствора), увеличиваясь с ростом этих факторов. При этом именно плотность оказывает более существенное

влияние на анионный состав, особенно для высококомодульного стекла. Анионная структура имеет определяющее значение для таких свойств стекла как вяжущая способность, вязкость и поверхностное натяжение, которые все вместе позволяют получать пеномассы, которые при затвердевании образуют пористую матрицу с некоторой прочностью.

### ***3.1.2 Выбор отвердителя***

Жидкое стекло способно само отверждаться за счет его высыхания и взаимодействия с  $\text{CO}_2$  воздуха, но это происходит достаточно быстро только в тонких пленках. При этом образуются стекловидные массы гидратированных силикатов щелочных металлов, которые не обладают абсолютной водостойкостью. Для объемного и быстрого отверждения необходимо вводить прекурсоры-отвердители, к которым предъявляются определенные требования по растворимости и скорости растворения в щелочном водном растворе и по свойствам получаемого продукта. В первой главе рассмотрен спектр таких добавок, их преимущества и недостатки, а также механизмы отверждения. Состав твердой фазы также зависит от типа отвердителя, но при этом все они обеспечивают удовлетворительную водостойкость.

В работе была исследована возможность применения для отверждения натриевого ЖС следующих неорганических материалов: хлористый кальций ( $\text{CaCl}_2$ ), оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), моноалюминат кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), трехкальциевый силикат ( $\text{C}_3\text{S}$ ) и кремнефтористый натрий ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ). Выбор этих отвердителей был сделан на основе анализа данных табл. 1.9.

Вначале смешивали жидкие стекла с порошкообразными отвердителями без использования наполнителей и определяли примерное время до начала схватывания и время перехода в хрупкое состояние и визуально оценивали качество получаемого продукта, результаты этого эксперимента приведены в табл. 3.2.

Введение хлористого кальция в количестве 6-7 % от массы жидкого стекла обеспечивает приемлемое технологическое время до начала схватывания, но материал обладает хрупкостью и низкой прочностью.

Использование моноалюмината кальция также не обеспечивает удобных сроков схватывания, твердение происходит крайне медленно и материал не обладает достаточной прочностью.  $C_3S$  при введении в жидкое стекло до 15% в качестве отвердителя в не наполненной системе работает плохо – медленно схватывается и твердеет. Увеличении количества трехкальцевого силиката до 20-30% приводит к достаточно активному схватыванию и твердению. При этом даже в не наполненной системе проявляется значительная прочность, но это уже связано с гидратацией самого  $C_3S$ . Такое его большое количество нельзя считать добавкой-отвердителем, такой состав уже следует отнести к смешанным вяжущим.

Таблица 3.2

Результаты эксперимента по выбору отвердителя

Отвердитель	М жс	$\rho$ жс, г/см <sup>3</sup>	% от-верд. от мас-сы ЖС	Начало схватывания	~ Конец схватывания	Вид продукта
$CaCl_2$	2,62	1,335	10	1 мин 39 сек	2мин	хрупкий
			8	8 мин 50 сек	9 мин	хрупкий
			7	14 мин 30 сек	15 мин	хрупкий
			6	25 мин	30 мин	хрупкий
			5	>30мин	> 1 сут	Низкая прочность
$CaO \cdot Al_2O_3$	2,62	1,335	10	>30	> 1 сут	Низкая прочность
			15	>30	> 1 сут	Низкая прочность
			20	>30	> 1 сут	Низкая прочность
			20	>30	> 1 сут	Низкая прочность
	2,55	1,269	25	>30	> 1 сут	Низкая прочность
			30	>30	>1 сут	Низкая прочность
$C_3S$	2,55	1,269	3	1 сут.	>1 сут	Низкая прочность
			5	1 сут.	1 сут	Низкая прочность
			10	1 сут.	1 сут	Низкая прочность
			15	1 сут.	1 сут	Низкая прочность
			20	>30 мин	1 сут	Низкая прочность
			25	25	1 сут	$R_{сж}=30$ МПа
			30	18	1 сут	$R_{сж}= 24$ МПа
$ZnO$	2,55	1,269	3	~2 сут.	—	Хрупкий, непрочный
			5	~2 сут	—	Хрупкий, непрочный
			10	~2 сут	—	Хрупкий, непрочный
			15	~2 сут	—	Хрупкий, непрочный
			20	~2 сут	—	Хрупкий, непрочный
			25	~1 сут	—	Хрупкий, непрочный
			30	>30 мин	—	Хрупкий, непрочный

При введении в состав наполнителя результаты по срокам схватывания и твердения, а также по прочностным показателям могут измениться. Поэтому был поставлен эксперимент для системы с наполнителем, в качестве которого был использован маршалит (пылевидный кварц). При этом соотношение между жидким стеклом ( $M - 2,55$  и  $\rho - 1,269 \text{ г/см}^3$ ) и наполнителем оставалось постоянным — 40% от массы жидкого стекла. На основе анализа предыдущего опыта были выбраны  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{ZnO}$ , действие которых сравнивали с традиционным отвердителем —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Из приготовленных масс формовали образцы-балочки размером  $1 \times 1 \times 3$  см, которые твердели 7, 14 и 28 суток в воздушно-сухих условиях при комнатной температуре, которые затем испытывали на прочность при сжатии. Результаты этого эксперимента приведены в табл. 3.3.

Использование в качестве отвердителя порошкообразного хлорида кальция позволяет получать быстротвердеющие композиции, но в отдаленные сроки твердения получается менее прочный материал, нежели для составов с применением кремнефтористого натрия или оксида цинка.

Таблица 3.3

Результаты эксперимента по выбору отвердителя в системе  
«жидкое стекло — отвердитель — маршалит»

Состав, %				Прочность при сжатии, МПа		
Жидкое стекло	Наполнитель (маршалит)	Вид отвердителя	Количество отвердителя, % от массы ЖС	7 сут	14 сут	28 сут
60	40	$\text{CaCl}_2$	3	4,6	4,26	1,83
57	43	$\text{CaCl}_2$	5	4,3	2,3	1,17
60	40	$\text{CaCl}_2$	6	0	0	0
60	40	$\text{CaCl}_2$	7	0	0	0
60	40	$\text{ZnO}$	5	5,83	6,4	7,43
60	40	$\text{ZnO}$	10	1,53	6,26	7,1
60	40	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	10	1,83	4,4	5,67
60	40	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$	15	3,8	4,0	7,37

$\text{CaCl}_2$  в количестве 3-5% позволяет затвердеть жидкому стеклу. Но прочность материала оказалась не высокой. Увеличение его количества приводит к тому, что твердения не происходит. Оксид цинка, введенный в количестве 5-10% от массы стекла, позволяет получить достаточно прочную и быстротвердеющую

композицию, однако в силу его высокой дисперсности и не очень хорошей смачиваемости жидким стеклом такие массы трудно перемешивались и гомогенизировались. Кроме того такой отвердитель достаточно дорог.

Исходя из выше сказанного, оптимальным отвердителем является традиционный  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , который обеспечивает удовлетворительные сроки схватывания, прочность, удобоукладываемость масс и является сравнительно недорогим и доступным компонентом. Поэтому в дальнейших экспериментах использовался только он.

### ***3.1.3 Вспенивание жидкого стекла***

Ксерогель кремневой кислоты сам по себе обладает тонкопористой структурой и небольшой объемной массой, что является преимуществом для теплоизоляционных материалов. Однако теплозащитные свойства могут быть дополнительно повышены в результате механического вспенивания массы. Пластично – вязкое состояние смеси позволяет эффективно поризовать ее в процессе приготовления. Это достигается введением водного раствора поверхностно-активных веществ (ПАВ) в оптимальной дозировке. Процесс насыщения воздухом минеральной суспензии микрокремнезема в жидком стекле обусловлен снижением поверхностного натяжения на границе раздела жидкость – газ при введении в систему ПАВ. Эффективность вспенивания и поровая структура определяются следующими факторами — модулем и водосодержанием самого жидкого стекла, которые определяют его плотность, вязкость и поверхностное натяжение, видом и концентрацией пенообразователя, а также режимом вспенивания (скоростью, интенсивностью и длительностью перемешивания).

Необходимо отметить, что само жидкое стекло является неорганическим ПАВ и при взбивании бытовым миксером с мощностью 150 Вт само способно образовывать пену. Но пена является крупнопористой и неустойчивой, в результате чего ее «несущая» способность при введении в нее порошков наполнителя мала, и масса существенно уплотняется, то есть эффект вспенивания почти исчезает. Именно поэтому для получения мелкопористых, устойчивых пен с хорошей несущей способностью в жидкое стекло вводили пенообразователи. Их эффективность оценивали по коэффициенту вспенивания ( $K_v$ ), определяемому по

отношению высоты столба массы в мерном цилиндре после вспенивания миксером в течение 2 минут ( $h_2$ ) к высоте столба в цилиндре исходного жидкого стекла ( $h_1$ ). При этом визуально оценивали качество пены по ее устойчивости и размеру пузырьков, добиваясь приближения ее к виду мусса.

На разных этапах работы в качестве пенообразователей использовались марки «Пионер-118», «ПБ-2000» и «ПБ-Люкс», выпускаемые российскими производителями для поризации цементных растворов и бетонов. Все они относятся к одному классу анионоактивных ПАВ алкилсульфонатов и применимы для масс с высоким значением pH. Все они позволяют получать пену с достаточно высоким коэффициентом вспенивания ( $K_v$ ), однако «Пионер-118» несколько уступает двум остальным по устойчивости в системе жидкого стекла. Разницы между «ПБ-2000» и «ПБ-Люкс» замечено не было. Поэтому основная часть эксперимента проводилась именно на них.

Поскольку эффективность вспенивания и качество пены при прочих равных условиях зависит от модуля и плотности стекла, то есть от состава раствора, а значит, от его структуры. Все это влияет на величину поверхностного натяжения, а именно поверхностные силы и формируют пену. В связи с этим интересно определить зависимости этой величины от анионной структуры раствора, состава жидкого стекла и концентрации пенообразователя.

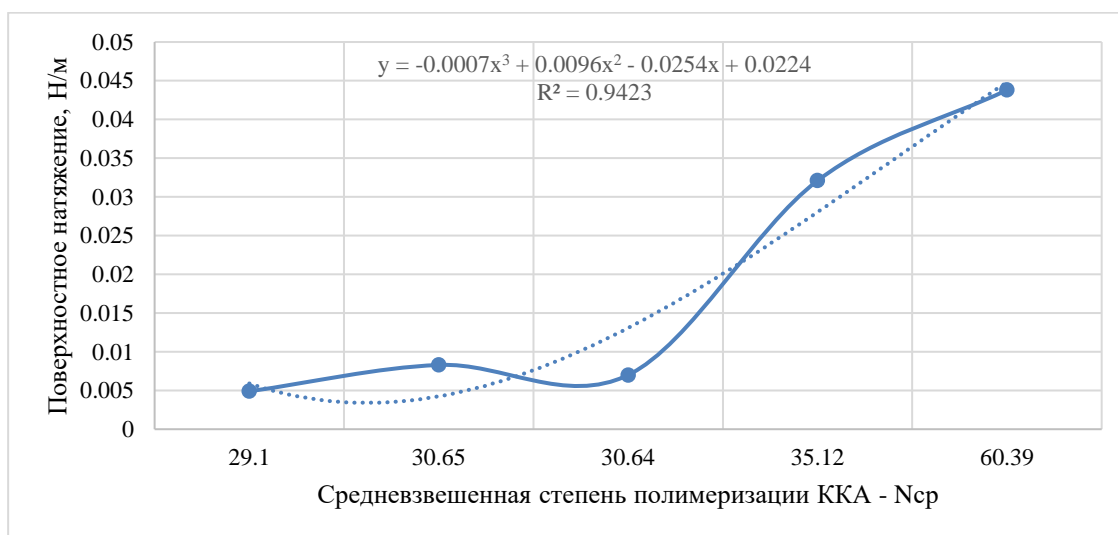


Рис. 3.1 Влияние средневзвешенной степени полимеризации кремнекислородных анионов  $N_{cp}$  в растворах натриевого жидкого стекла на поверхностное натяжение

Величину поверхностного натяжения определяли по методу сидячей капли, подложкой при этом служила пластина из оконного стекла. Для жидких стекол,

характеристики которых приведены в табл. 3.1 измерены значения поверхностного натяжения и установлена зависимость этой характеристики от величины средневзвешенной степени полимеризации ККА (рис. 3.1). В измеренном диапазоне составов следует отметить, что пока величина средневзвешенной степени полимеризации не превышает примерно 30 единиц (то есть пока доля олигомерных и полимерных фракций ККА находится на уровне 40-50%) влияние структуры ККА на поверхностное натяжение не существенно. Однако при существенном увеличении доли полимерной фракции до 70% и выше рост  $N_{ср}$  приводит к резкому возрастанию поверхностного натяжения раствора жидкого стекла. Этот факт необходимо учитывать при выборе жидкого стекла, поскольку при слишком высоких значениях  $\sigma$  добиться высоких коэффициентов вспенивания можно только при использовании мощных пеногенераторов.

Для снижения поверхностного натяжения используют различные ПАВ. В этом эксперименте использовали пенообразователь «ПБ-Люкс», результаты приведены в табл. 3.4.

Таблица 3.4

Влияние добавки ПБ-Люкс, плотности и модуля жидкого стекла на поверхностное натяжение

Бездобавочное жидкое стекло			Жидкое стекло с добавкой пенообразователя ПБ-Люкс	
Плотность $\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	М – модуль	Поверхностное натяжение, Н/м	Количество ПБ-Люкс, % от массы жидкого стекла	Поверхностное натяжение, Н/м
1240	2,39	0,0049	5,6	0,0015
1240	2,93	0,0083	5,1	0,0015
1269	2,55	0,0070	5,6	0,0021
1385	2,93	0,0321	5,3	0,0045
1485	2,93	0,0438	5,0	0,0203

На основе массива экспериментальных данных было рассчитано уравнение регрессии по методу наименьших квадратов, связывающее величину поверхностного натяжения жидкого стекла –  $\sigma$  (Н/м) с его модулем – М и его плотностью –  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>):

$$\sigma = -0.2028 + 0.00999 M + 0.147 \rho \quad 3.1$$

Коэффициент множественной корреляции уравнения составляет 0,995, а коэффициент детерминации -  $R^2 = 0,99$ . Частный коэффициент эластичности для

модуля  $|E_1|=1,428 > 1$ . Следовательно, он существенно влияет на результирующий признак  $\sigma$ . Еще большее влияние оказывает плотность, поскольку частный коэффициент эластичности  $|E_2|=10,123$ . Коэффициенты раздельной детерминации:  $d^2_1= 0.0994$ .  $d^2_2 = 0.89$ . По максимальному коэффициенту  $\beta_2=0.901$  можно сказать, что наибольшее влияние на поверхностное натяжение оказывает фактор  $\rho$  – плотность, которая при одинаковом модуле зависит только от степени разбавления жидкого стекла.

Установлено, что величины плотности и поверхностного натяжения должны оптимальными. При слишком низких значениях этих характеристик при взбивании пена получается крупнопористой, неустойчивой и с невысокой несущей способностью, то есть легко разрушается при введении наполнителей. При слишком высоких значениях — пенообразование затруднено. Так, при плотности стекла выше  $1,49 \text{ г/см}^3$  даже в присутствии пенообразователя не удается добиться высоких значений коэффициента вспенивания — Кв..

ПБ-Люкс, в среде жидкого стекла оказался эффективен, поскольку понижает поверхностное натяжение в среднем 3-5 раз при концентрации 5-6%.

Уравнение:

$$\sigma = -0.1319 + 0.00218 M + 0.1096 \rho - 0.00244 C_{\text{ПАВ}} \quad 3.2$$

связывает величину поверхностного натяжения жидкого стекла –  $\sigma$  (Н/м) с его модулем –  $M$ , плотностью –  $\rho$  ( $\text{кг/м}^3$ ) и концентрацией ПАВ —  $C_{\text{ПАВ}}$  (% от массы жидкого стекла). Для него коэффициент детерминации  $R^2= 0.8505$ . Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. Установлено, что в исследуемой ситуации 85.05% общей вариабельности  $\sigma$  объясняется изменением этих факторов. Установлено также, что параметры модели статистически значимы. Судя по значениям  $\beta_1= 0.0361$ ;  $\beta_2= 0.76$ ;  $\beta_3= -0.467$  наибольшее влияние на поверхностное натяжение по-прежнему оказывает плотность раствора. На втором месте – концентрация пенообразователя, а затем модуль жидкого стекла.

Экспериментально установлено, что увеличение объема массы нарастало по мере взбивания пены в течение 2 минут, дальнейшее перемешивание не целесообразно.



Коэффициент вспенивания зависит также от концентрации вспенивающей добавки (рис. 3.2-3.3)

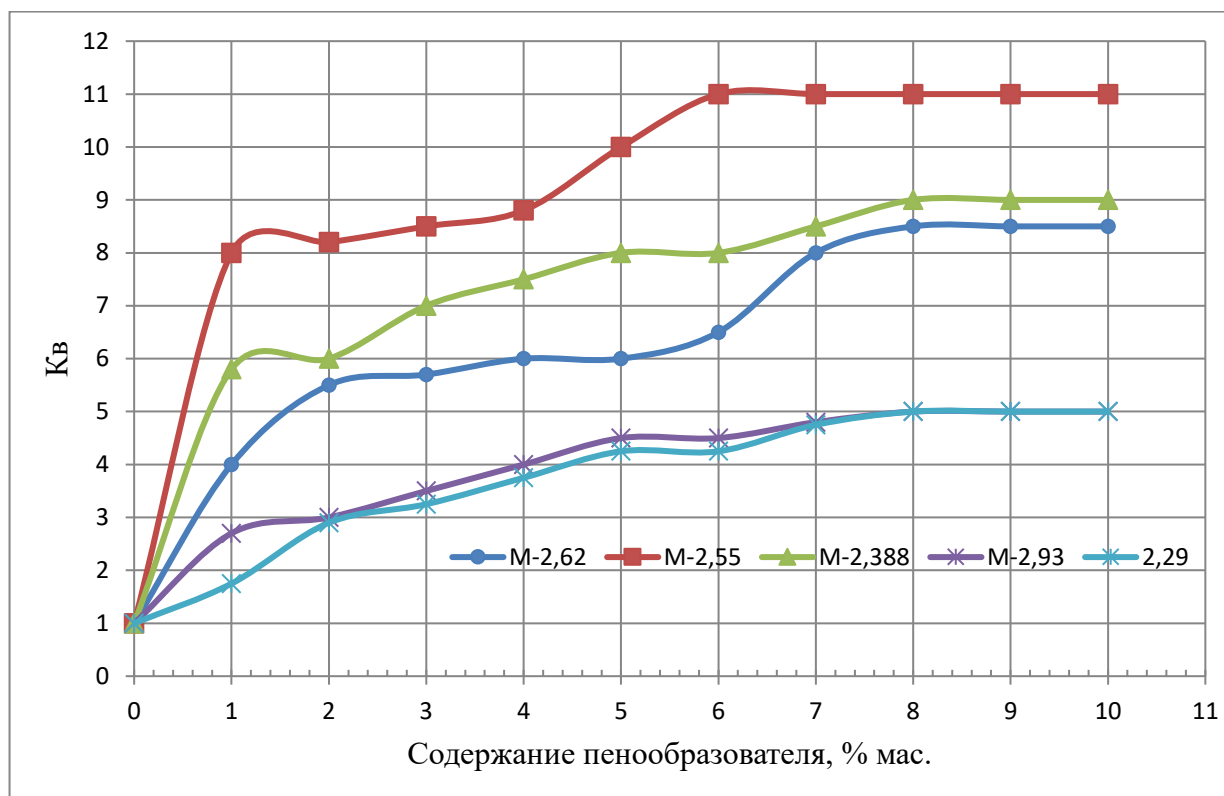


Рис.3.2. Зависимость коэффициента вспенивания от концентрации пенообразователя для стекол с разным модулем и сходной плотностью: а- модуль 2,62 и плотность 1,335 г/см<sup>3</sup>, б- модуль 2,55 и плотность 1,269 г/см<sup>3</sup>, в - модуль 2,388 и плотность 1,240 г/см<sup>3</sup>, модуль 2,93 и плотность 1,385 г/см<sup>3</sup>

Из приведенных данных следует, что увеличение концентрации пенообразователя до 8% величина  $K_v$  возрастает, а затем прирост величины замедляется и выходит на «плато».

Кроме того, слишком плотное стекло даже при высоких концентрациях пенообразователя не образует пены с кратностью выше 2-3. Для получения пенomассы с достаточно высокой пористостью плотность должна быть ниже 1,38 г/см<sup>3</sup>. Но, с другой стороны, слишком разбавленное жидкое стекло с плотностью ниже 1,25 г/см<sup>3</sup> не обеспечит удовлетворительной прочности материала.

На основе всего массива экспериментальных данных (88 экспериментов) было рассчитано уравнение регрессии по методу наименьших квадратов, связывающее величину коэффициента вспенивания –  $K_v$  с модулем жидкого стекла –  $M$ , его плотностью –  $\rho$  (кг/м<sup>3</sup>) и концентрацию пенообразователя —  $C_{по}$  (% от массы жидкого стекла) :

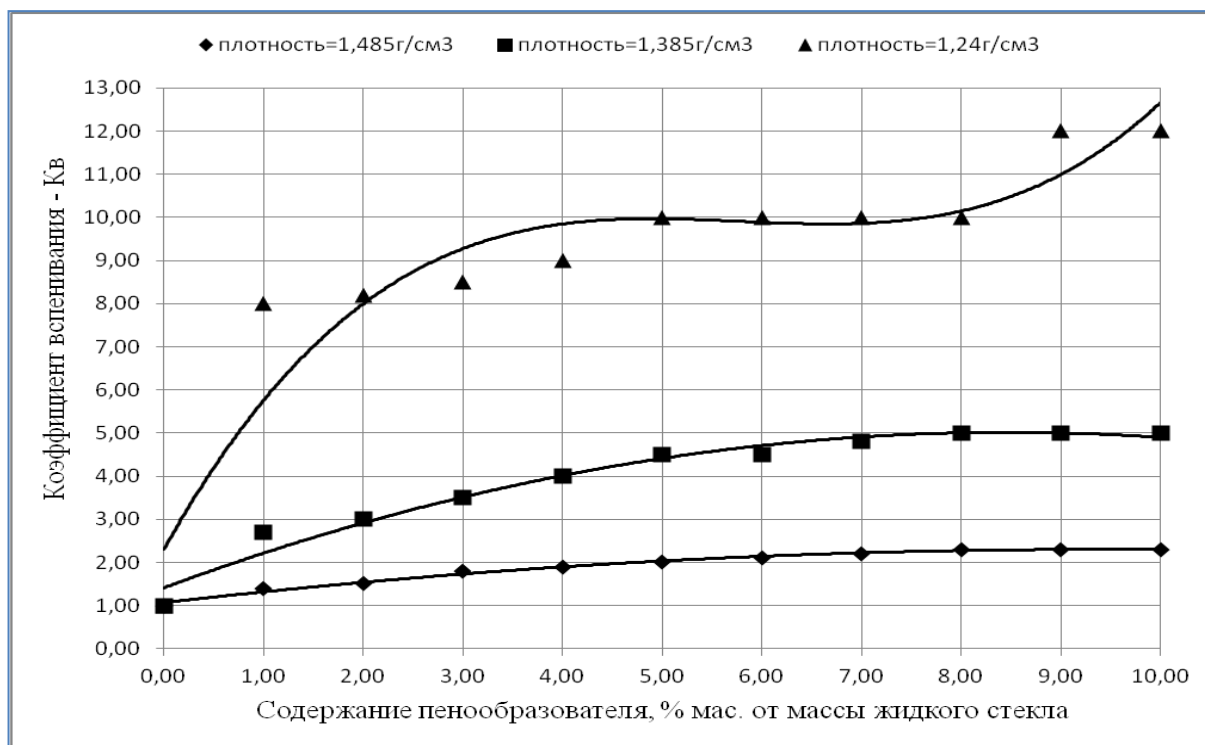


Рис.3.3. Зависимость коэффициента вспенивания от концентрации пенообразователя для стекол с модулем 2,93 и разной плотностью

Влияние каждого из факторов на величину  $K_v$  оценивали по частным коэффициентам эластичности, которые показывают, насколько процентов в среднем изменяется результат  $K_v$  с увеличением факторов на 1% от своего среднего уровня при фиксированном положении других факторов модели.

$$E_1 = -0.176 \cdot \frac{2.694}{5.32} = -0.363$$

Частный коэффициент эластичности такого фактора, как величина  $M$   $|E_1| < 1$ . Следовательно, его влияние модуля на  $K_v$  незначительно.

$$E_2 = -26.414 \cdot \frac{1.364}{5.32} = -6.778$$

Частный коэффициент эластичности для плотности жидкого стекла  $|E_2| > 1$ . Следовательно, именно плотность существенно влияет на коэффициент вспенивания.

$$E_3 = 0.447 \cdot \frac{5}{5.32} = 0.421$$

Частный коэффициент эластичности концентрации пенообразователя  $|E_3| < 1$ . Следовательно, его влияние этого фактора на результирующий признак  $K_v$  незначительно.

Долю каждого фактора в общей вариации результативного признака определяют коэффициенты раздельной детерминации (отдельного определения):  
 $d^2_M = 0.0127$ ,  $d^2_\rho = 0.607$ ,  $d^2_{C_{\text{по}}} = 0.177$

Рассчитан критерий Фишера, который составил 110,247 при табличном значении 2, 68. Поскольку фактическое значение  $F > F_{\text{кр}}$ , то коэффициент детерминации статистически значим и уравнение регрессии статистически надежно. По максимальному коэффициенту  $\beta_3=0.421$  делаем вывод, что наибольшее влияние на результат Кв оказывает фактор  $C_{\text{по}}$ . Статистическая значимость уравнения проверена с помощью коэффициента детерминации и критерия Фишера. Установлено, что в исследуемой ситуации 79.75% общей вариабельности Кв объясняется изменением факторов.

Анализ приводит к выводу, что в *исследованном диапазоне факторов* вспенивание в основном определяется концентрацией пенообразователя и плотностью жидкого стекла, которая при данном модуле определяется концентрацией силиката натрия в составе жидкого стекла. При этом модуль в диапазоне его значений от 2,3-3,0 существенного влияния на вспенивание не оказывает. Мы ориентировались на растворы жидкого стекла, которые выпускаются массово промышленностью. Вполне вероятно, что для стекол с величиной М. выходящей за этот интервал, выводы могут быть иными.

В заключении следует сказать, что стремиться к максимальному вспениванию не стоит, поскольку такие рыхлые пены менее устойчивы и легко «салятся» при введении в нее наполнителя. Кроме того, слишком рыхлые пены в итоге дают мало прочный материал.

## **3.2 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ЛЕГКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА**

Для получения высокопористых и, следовательно, более эффективных теплоизоляционных материалов необходимо, чтобы и наполнитель был легким и пористым. Выбор таких материалов на рынке достаточно широк, но мы ограничились только сырьем минерального характера. Далее будут последовательно рассмотрены результаты экспериментов с использованием в композициях со вспененным жидким стеклом трепела, вермикулита и перлита.

### ***3.2.1 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и трепела***

На этом этапе работы была определена принципиальная возможность получения теплоизоляционных материалов на основе вспененного жидкого стекла, отвердителя и трепела Хотынецкого месторождения, поскольку он обладает сам по себе малой насыпной массой и является близким по составу к матрице – ксерогелю кремневой кислоты. Его характеристики приведены в табл. 2.4. В качестве пенообразователя использовался состав марки “Пионер-118”. Приготовление вспененной массы проводили по общей схеме (рис. 2.3). В эксперименте варьировалось соотношение трепел/жидкое стекло. При этом получалась достаточно мелкопоризованная, но не очень устойчивая пена. Поризованная масса заливалась в формы и твердела по двум режимам:

- 1 режим – обычный режим твердения при комнатной температуре в течение 7 суток (температура в помещении была на уровне 17-20°C, затем образцы досушивались перед испытанием на теплопроводность при температуре 100 °C,
- 2 режим – твердение с термообработкой в сушильном шкафу при температуре 70 - 100°C в течение первых 4 часов, а затем выдержка образцов в течение 4 часов при 200°C

В качестве первичных критериев оценки применимости такого способа получения трепел содержащих легких материалов были использованы: кажущаяся плотность материала ( $\rho_{\text{каж}}$ ), открытая пористость, определяемая по водопоглощению при 2-х-часовом кипячении образцов ( $P_0$ ), прочностные характеристики материала – пределы прочности на сжатие и изгиб ( $R_{\text{сж}}$  и  $R_{\text{изг}}$ ),

теплопроводность  $\lambda$ , коэффициент размягчения материала (Кр), являющийся характеристикой водостойкости и представляющий собой отношение предела прочности на сжатие водонасыщенного образца к пределу прочности на сжатие сухого образца. Составы образцов, режимы их твердения и характеристики материала приведены в табл.3.5.

Табл.3.5

Свойства теплоизоляционных материалов на основе трепела

Состав материала ЖС/Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> /Пенообразователь/трепел	Режим №	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Открытая пористость, П <sub>о</sub> ,%	Водопоглощение W,%	Ризг, МПа	Рсж, МПа	Кэфф. Размягчения Кр	Теплопроводность $\lambda$ , Вт/м <sup>3</sup>
47,3/7,1/38,5/7,1	1	1,33	36,33	24,84	1,70	3,68	0,44	0,250
47,3/7,1/38,5/7,1	2	1,25	43,83	37,03	1,81	3,48	0,43	0,279
61,2/9,2/20,4/9.2	1	1,01	48,49	55,52	0,89	3,29	0,51	0,232
61,2/9,2/20,4/9.2	2	0,78	48,45	57,87	0,75	1,63 усадка	0,69	0,270
55,6/8,3/27,8/8,3	1	0,912	48,63	59,1	0,84	0,79 усадка	0,5	0,225
55,6/8,3/27,8/8,3	2	0,83	48,36	60,2	0,81	2,63	0,58	0,215

Исходя из результатов этого эксперимента, можно сделать следующие выводы. На основании использованных составов масс по предложенной технологии удалось получить легкие материалы, которые в соответствии с ГОСТ 25485-89 можно отнести к конструктивно-теплоизоляционным по соотношению прочностных характеристик, плотности и теплопроводности. При этом коэффициент теплопроводности не слишком зависел от соотношения трепела и жидкого стекла и изменялся в пределах 0,21 – 0,27 Вт/м<sup>3</sup>. Предварительно термообработанные образцы были в большей степени высушены и показали более низкий коэффициент теплопроводности. Кажущаяся плотность материала достаточно сильно зависела от соотношения жидкого стекла и трепела, но в целом находилась в пределах 0,8 – 1,3г/см<sup>3</sup>. Для данной плотности и теплопроводности уровень прочностных характеристик оказался вполне достаточным: предел прочности на сжатие 2,6 – 3,7МПа, на изгиб 0,7 – 1,7МПа. Излишне высокой является водопоглощение этого

материала и может достигать до 60%, что вполне естественно для подобных лиофильных высокопористых систем на основе *цеолитизированного* трепела и высокопористого ксерогеля SiO<sub>2</sub>. Минимальное водопоглощение заметно для образца №1 – 25%, для которого доля трепела была самой маленькой. Все это свидетельствует о том, что в поровой структуре материала преобладают открытые и сообщающиеся поры, что негативно скажется при эксплуатации таких материалов в силу конденсации паров воды в таких порах и, как следствие, это будет приводить к повышению коэффициента теплопроводности.

Достаточно высокое значение имеет коэффициент размягчения, то есть материал достаточно устойчив к действию воды — даже при 4-х часовом кипячении не наблюдалось заметного растворения, грани и форма образцов практически не менялась, падение прочности в водонасыщенном состоянии по сравнению с сухим состоянием в лучших образцах не превышает 40%.

Теплопроводность, как основной показатель качества для достигнутых плотностей материала удовлетворительна, но все же есть основания полагать, что лучшие результаты будут достигнуты в случае создания пены большей кратности с преимущественно замкнутой пористостью. Было установлено, что на форму, размер и распределение пор в структуре материала оказывают влияние параметры вспенивания, свойства жидкого стекла и наполнителя, последовательность введения компонентов. На стадии получения пены изменяется ее дисперсность и структура с тонкими разделяющими пленками. При введении в полученные пены тонкодисперсных минеральных наполнителей происходит уплотнение и упрочнение пенных пленок, при этом однородность получаемой смеси повышается. С этой целью были исследованы пенообразователи “Пеностром” и “ПБ-2000” при этом в емкости путем турбулентного смешивания готовили пены разного содержания пенообразователя. Затем оценивали относительный объем вспенивания и устойчивость пены. Наилучшим образом проявил себя в системе с жидким стеклом пенообразователь “ПБ-2000”, который давал 3 – 5-кратное увеличение пены при его концентрации в жидком стекле 3%. Пена была устойчива в течение 1 часа, кроме того, не происходило существенного оседания массы. Далее был проведен эксперимент, в котором варьировалось соотношение жидкое стекло – трепел, исследования проводились на жидком стекле с различными плотностями.

В начале этого эксперимента прорабатывались составы с плотностью жидкого стекла  $1,20 - 1,25 \text{ г/см}^3$ , причем варьировалось только соотношение трепела к жидкому стеклу. Однако эти составы оказались недостаточно прочными, так как при распилке материала они рассыпались, были достаточно хрупкими.

Дальнейшее проведение эксперимента основывалось на плотности жидкого стекла  $1,30 - 1,35 \text{ г/см}^3$ . Массы сушили по двум режимам, как это было указано ранее, далее их расформовывали и придавали различную форму для дальнейших испытаний.

Коэффициент теплопроводности (рис.3.4) в исследуемом диапазоне мало изменялся в зависимости от соотношения «жидкое стекло-трепел» (от 0,1 до 0,14 Вт/мК) для жидкого стекла с плотностью  $1,30 \text{ г/см}^3$  и от 0,82 до 0,115 Вт/мК для стекла с плотностью  $\rho = 1,35 \text{ г/см}^3$ .

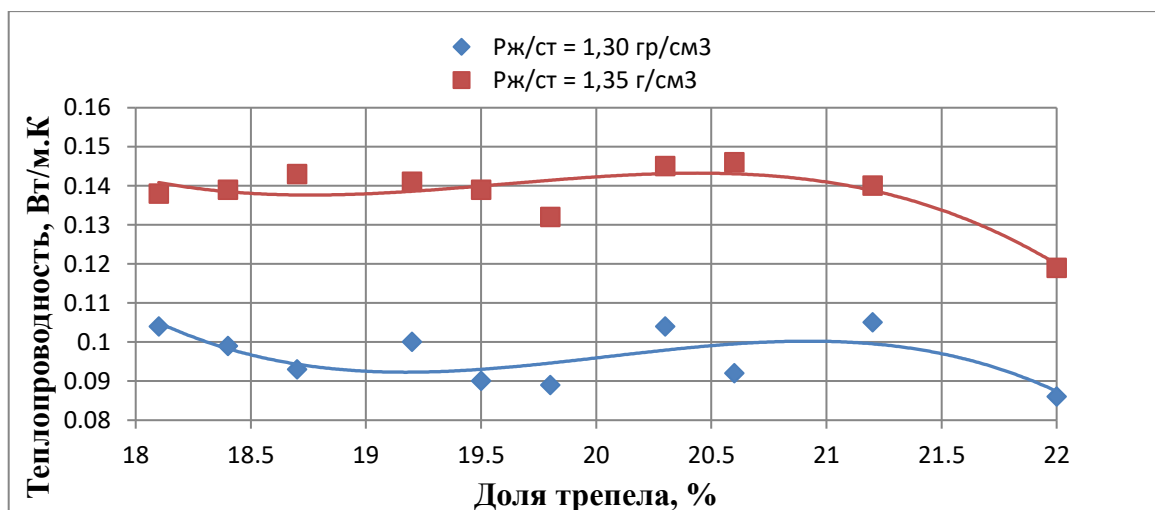


Рис.3.4 Зависимость теплопроводности от количества трепела при плотности жидкого стекла  $1,30 \text{ г/см}^3$  и  $1,35 \text{ г/см}^3$

Этот факт может быть объяснен следующим образом: по всей видимости, теплопроводность матрицы материала ксерогеля кремниевой кислоты и теплопроводность наполнителя (трепела) находятся приблизительно на одном уровне, поэтому от количественного соотношения стекла и наполнителя теплопроводность системы зависит не существенно. По химической природе оба материала являются крайне пористыми материалами. Более существенно влияет плотность жидкого стекла – очевидно, что использование разбавленного жидкого стекла приводит к повышению пористости затвердевшего и высушенного

материала и, соответственно, понижение теплопроводности, однако, как видно из рис.3.5-3.7, одновременно снижается и прочность образцов.

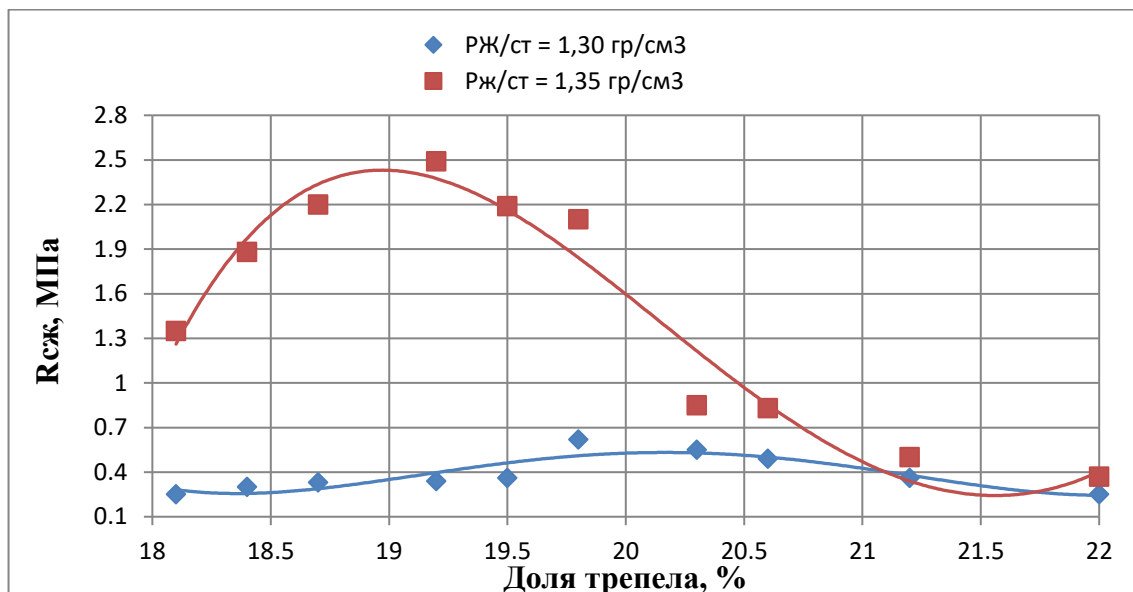


Рис.3.5 Зависимость прочности материала на сжатие от количества трепела

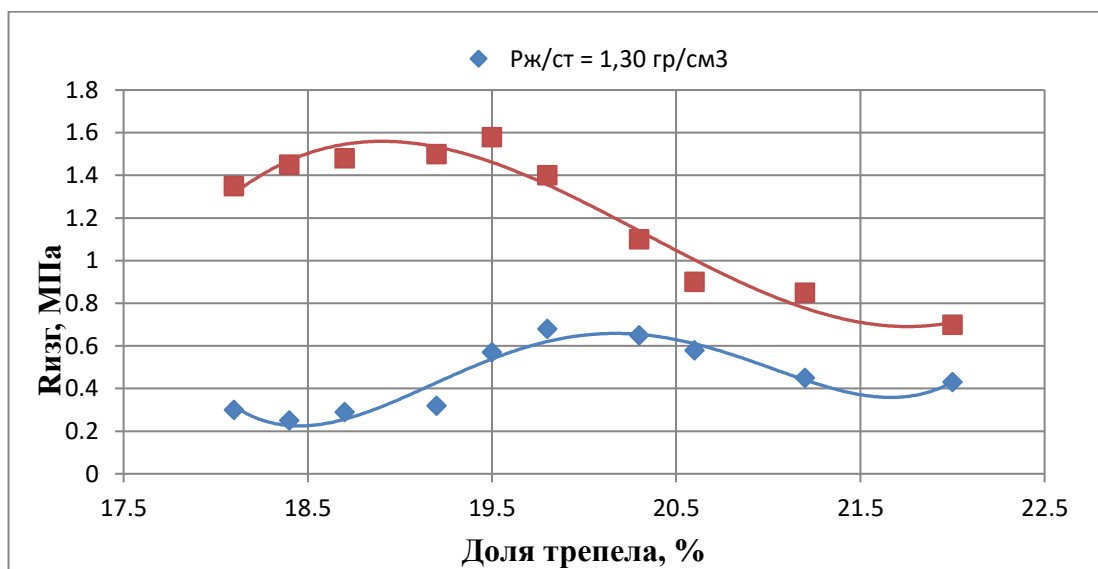


Рис.3.6 Зависимость прочности материала на изгиб от количества трепела

Для измерения прочности образцы готовились размером 1x1x3 см. Надо отметить, что соотношение прочности на изгиб и сжатие составляет, примерно, 50% от прочности на сжатие. В целом, с точки зрения прочностных показателей, наблюдается оптимальная область, лежащая в области составов, содержащих 19-20% трепела. При возрастании количества трепела свыше 20% идет снижение прочностных характеристик, что, вероятно, связано с недостаточным содержанием связующего и образованием более рыхлых материалов. Прочность на изгиб и прочность на сжатие также существенно зависят от плотности жидкого стекла. В



данном случае, чем выше плотность жидкого стекла, тем более прочными получаются образцы.

Зависимость кажущейся плотности от состава вспененной массы представлено на рис. 3.7. В исследованном диапазоне составов кажущаяся плотность изменялась от 0,47 до 0,74 г/см<sup>3</sup> для плотности стекла 1,35 г/см<sup>3</sup> и от 0,31 до 0,59 г/см<sup>3</sup> для плотности стекла 1,30 г/см<sup>3</sup>. Из приведенных данных следует, что с увеличением доли трепела в исследованном диапазоне монотонно снижается кажущаяся плотность материала при одном и том же режиме вспенивания. Это свидетельствует о том, что кажущаяся плотность цеолитезированного трепела несколько ниже, чем у силикатной связки.

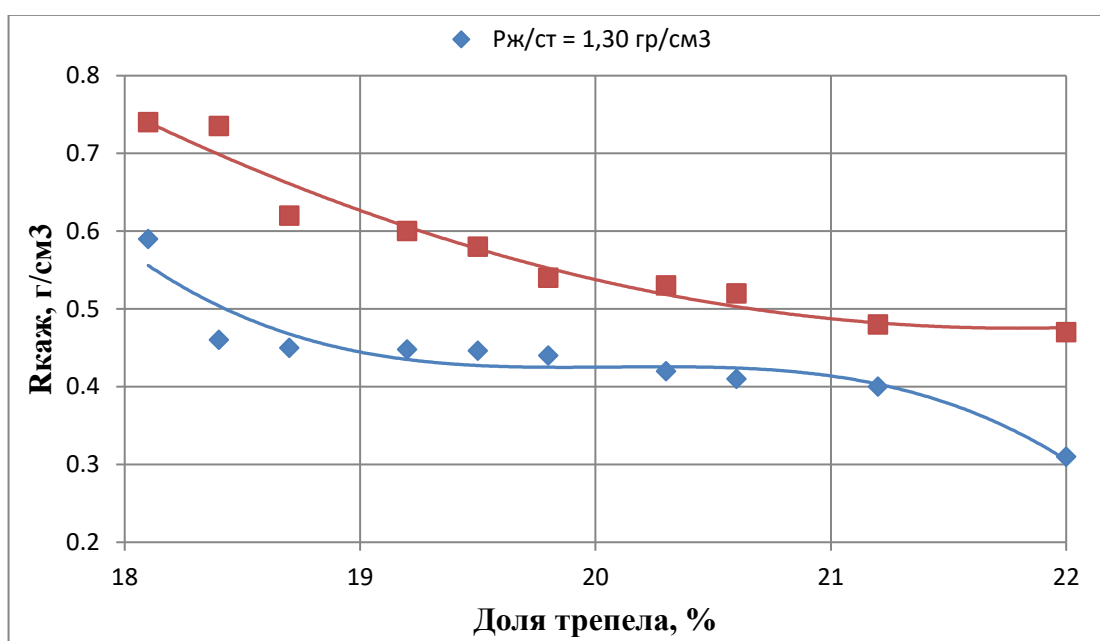


Рис. 3.7 Зависимость кажущейся плотности от количества трепела

Этот вывод подтверждается и данными по влиянию количества заполнителя на суммарную пористость - она возрастает именно с ростом более пористой фазы заполнителя (рис. 3.8).

Пористость систем в исследуемом диапазоне меняется не значительно, находится на уровне 78-88% для рж/ст=1,30г/см<sup>3</sup> и 69,5-81,5 для жидкого стекла с рж/ст=1,35г/см<sup>3</sup> с тенденцией небольшого роста при содержании трепела более 21%. Также, отмечается более существенная зависимость этой величины от плотности жидкого стекла — чем плотнее стекло, тем суммарная пористость в системе ниже. Необходимо отметить, что, судя по рис.3.8-3.9, в структуре в основном преобладают закрытые поры, что является положительным фактором,

поскольку открытая пористость  $\Pi_0$  для теплоизоляционного материала способна адсорбировать воду, что приводит к росту теплопроводности.

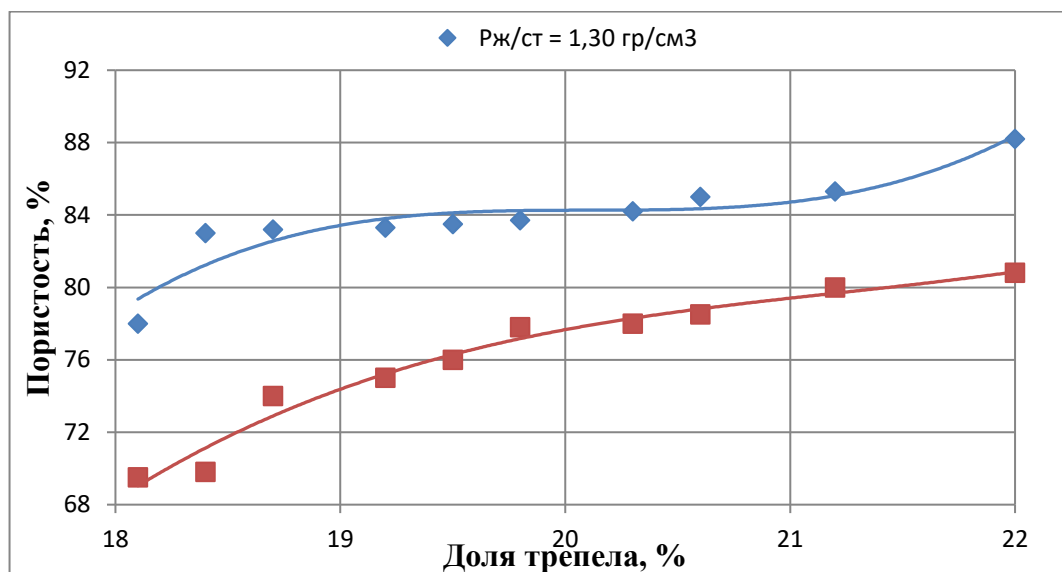


Рис. 3.8 Зависимость пористости материала от количества трепела

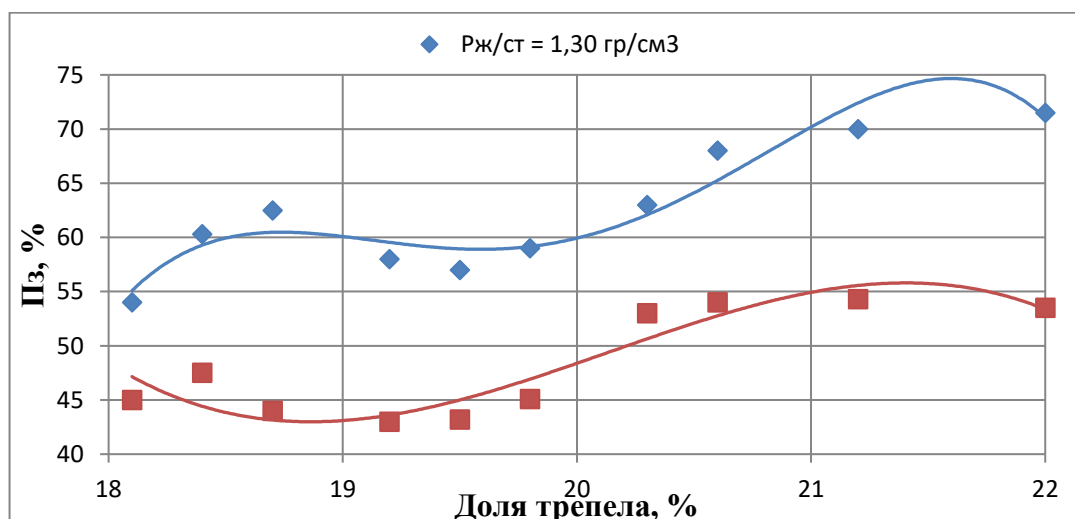


Рис.3.9 Влияние количества трепела на закрытую пористость

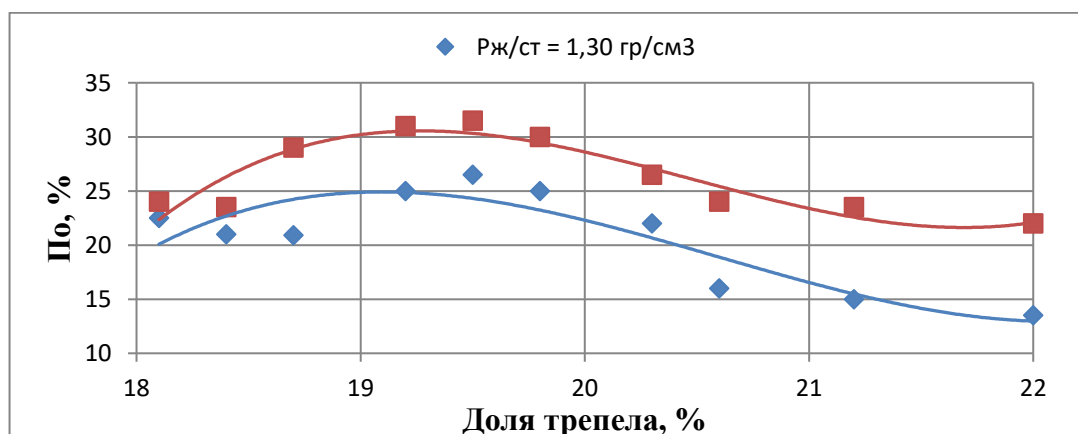


Рис.3.10 Влияние количества трепела на открытую пористость

Зависимость количества трепела на открытую пористость представлена на рис.3.10. Как видно из рисунка, в диапазоне 19-20% трепела (оптимальном по прочностным характеристикам) доля открытых пор повышена, а доля закрытых пор понижена. Заметно уменьшение сообщающихся между собой пор, это говорит о том, что в материале содержится большее преобладание замкнутых пор, что обеспечивает стабильную теплопроводность даже во влажных эксплуатационных условиях.

Таким образом, на основе полученных экспериментальных данных в этой части работы можно сделать следующие выводы:

- Предложенная технологическая схема при использовании в качестве наполнителя трепела Хотынецкого месторождения позволяет получать как теплоизоляционные, так и теплоизоляционно-конструкционные материалы, отвечающие ГОСТ 25485-89.
- В качестве пенообразователя рекомендуется использовать марку ПБ 2000 в количестве, при этом его оптимальная концентрация составляет 3% от массы ЖС. В качестве отвердителя рекомендуется технический  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в количестве 15% от массы ЖС.
- В зависимости от состава массы коэффициент теплопроводности варьировался от 0,27 до 0,085 Вт/м<sup>3</sup>. С точки зрения теплопроводности оптимальный состав должен иметь соотношение «жидкое стекло/трепел»= 2,3/1.
- Кажущаяся плотность материала при этом достаточно сильно зависела от вида жидкого стекла, его соотношения с наполнителем и вида наполнителя, но в целом находилась в пределах 0,31 – 1,3г/см<sup>3</sup>. Предел прочности на сжатие составил 0,2 – 3,7МПа, а на изгиб 0,33 – 2,7МПа. С точки зрения прочностных показателей, наблюдается оптимальная область, лежащая в области составов, содержащих 19-20% трепела. Прочность на изгиб и прочность на сжатие также существенно зависят от плотности жидкого стекла. В данном случае, чем выше плотность жидкого стекла, тем более прочными получаются образцы.

- Пористость систем в исследуемом диапазоне меняется не значительно, находится на уровне 78-88% для  $\rho_{ж/ст}=1,30\text{г/см}^3$  и 69,5-81,5 для жидкого стекла с  $\rho_{ж/ст}=1,35\text{г/см}^3$  с тенденцией небольшого роста при содержании трепела более 21%. Также, отмечается более существенная зависимость от плотности жидкого стекла: чем плотнее стекло, тем суммарная пористость в системе ниже.
- Предлагаемый материал имеет достаточно высокое значение коэффициента размягчения, то есть материал достаточно устойчив к действию воды.

### ***3.2.2 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и вспученного вермикулита***

При создании теплоизоляционных материалов вермикулит является традиционным легким наполнителем, который применяется в сочетании со многими минеральными вяжущими веществами. Он имеет прекрасные теплозащитные свойства, но обладает и рядом недостатков. В частности, это мягкий минерал с невысокими прочностными свойствами (табл. 2.6), при соприкосновении с водой и водными растворами может впитывать большое количество жидкой фазы, существенно набухая при этом.

В эксперименте был использован вермикулит фракции 1-2 мм. При этом, учитывая невысокие механические свойства этого наполнителя, изначально мы ориентировались на невысокие значения коэффициента вспенивания ( $K_v$ ), который изменялся от 2 до 5, для того, чтобы достичь приемлемой прочности конечного материала. Для того, чтобы достичь таких значений  $K_v$ , варьировали концентрацию пенообразователя ПБ-Люкс от 2 до 8 % от массы жидкого стекла и время взбивания пены от 15-20 секунд до 2 минут.

Сразу было замечено, чтобы достичь литевых свойств пеномассы, требовался повышенный расход жидкого стекла. Этот факт вполне объясним, поскольку чешуйки вермикулита активно впитывают силикатный раствор и формовочная влажность быстро снижается. С точки зрения себестоимости, такие составы являются менее конкурентными из-за относительно высокой стоимости вяжущего.

На рис. 3.11-3.12 приведены зависимости предела прочности на сжатие образцов с разным содержанием вермикулита в разные сроки воздушно-сухого твердения.

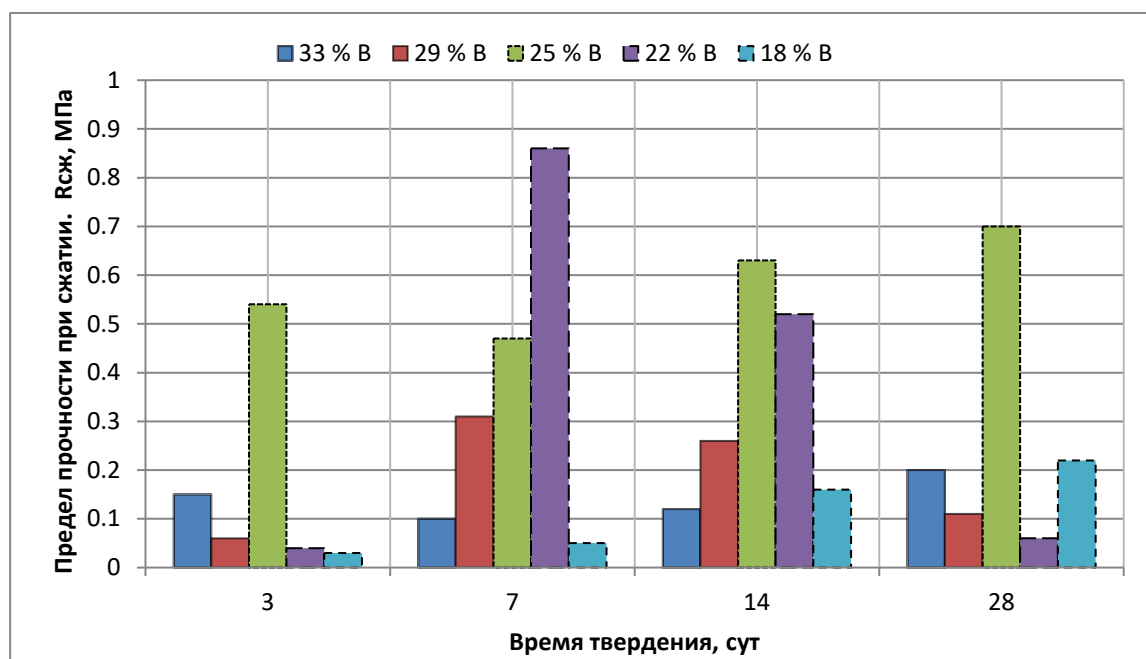


Рис. 3.11 Динамика предела прочности при сжатии для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M=2,29$  и плотностью  $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$ , вспененного до  $Kв=5$  (ПБ-Люкс. Спо=8%) для образцов с разным содержанием вермикулита (%В)

Из этих данных следует, что для плотных жидких стекол с невысоким значением силикатного модуля, вспененных в 5 раз, предел прочности на сжатие оказался ниже 1 МПа. Динамика набора прочности в целом отличалась тем, что такая композиция набирает прочность очень быстро в первые 3 дня, достигая максимума через неделю. При этом наилучшие результаты по прочности показали составы, содержащие 22-25 % вермикулита от суммы массы жидкого стекла и наполнителя. При увеличении времени твердения свыше 7 суток прочность либо практически не увеличивается, либо даже существенно снижается, что особенно характерно для составов с содержанием вермикулита более 22%, что связано с усыханием геля кремневой кислоты и трещинообразованием в теле связки. Таким образом, процессы, сопровождающие твердение композиций и высыхание образцов в отдаленные сроки имеют деструктивный характер и это связано именно с наполнителем и его содержанием.

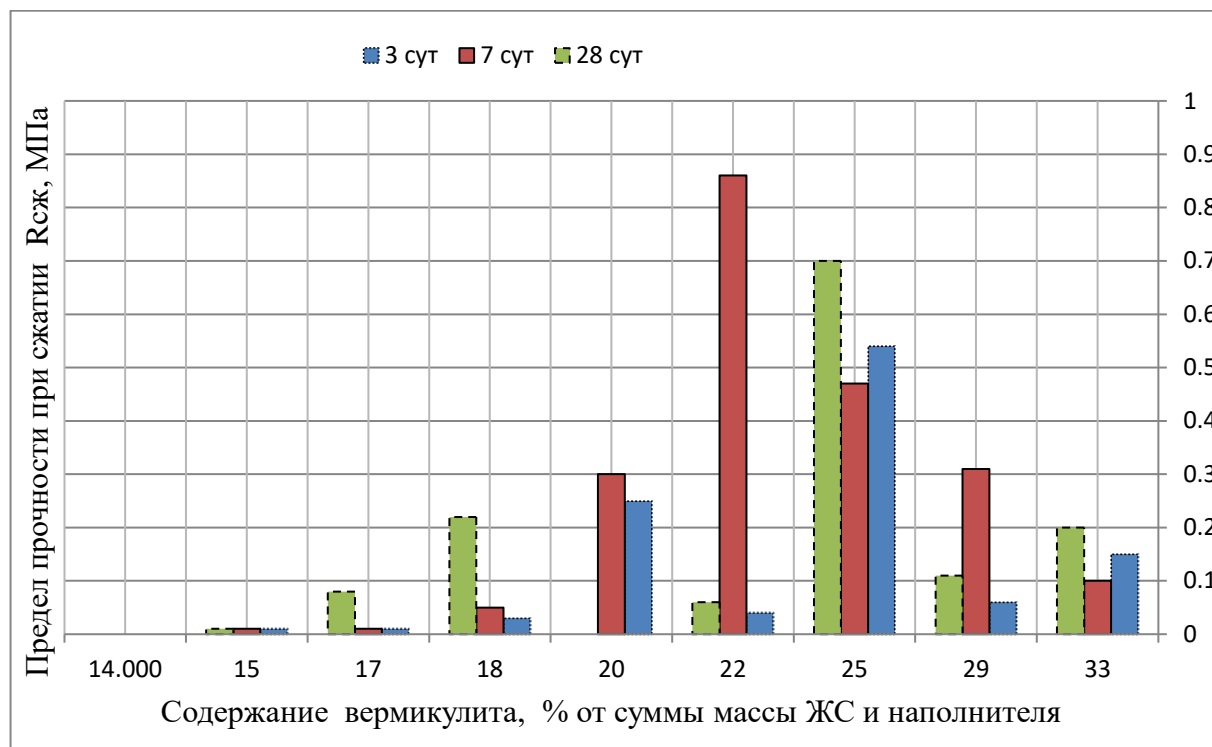


Рис. 3.12 Зависимость предела прочности при сжатии от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M=2,29$  и плотностью  $\rho = 1,452$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до  $K_v=5$  (ПБ-Люкс.  $C_{по}=8\%$ ).

Это можно объяснить следующим образом: снижение влажности при высыхании приводит к уменьшению размеров частичек наполнителя, которые при затворении раствором жидкого стекла существенно распухли. В такой ситуации в контактном слое между частицами вермикулита и гелем кремневой кислоты возникают механические напряжения растяжения, что ослабляет структуру и может в пределе привести к отрыву зерен наполнителя от матрицы.

С увеличением доли вермикулита свыше 22% закономерно повышаются кажущаяся плотность и коэффициент теплопроводности (рис. 3.13).

При данном коэффициенте вспенивания при содержании жидкого стекла до примерно 76% жидкого стекла его количество на все виды пористости влияет мало (рис. 3.14), при этом  $P_{общая}$  составляет около 80% и основной составляющей является открытая пористость. Однако при увеличении доли раствора силиката натрия возрастает доля закрытой пористости и снижается доля открытых пор. Это связано с тем, что в этом случае количество раствора достаточно для заполнения существенной доли пустот в зернах вермикулита.

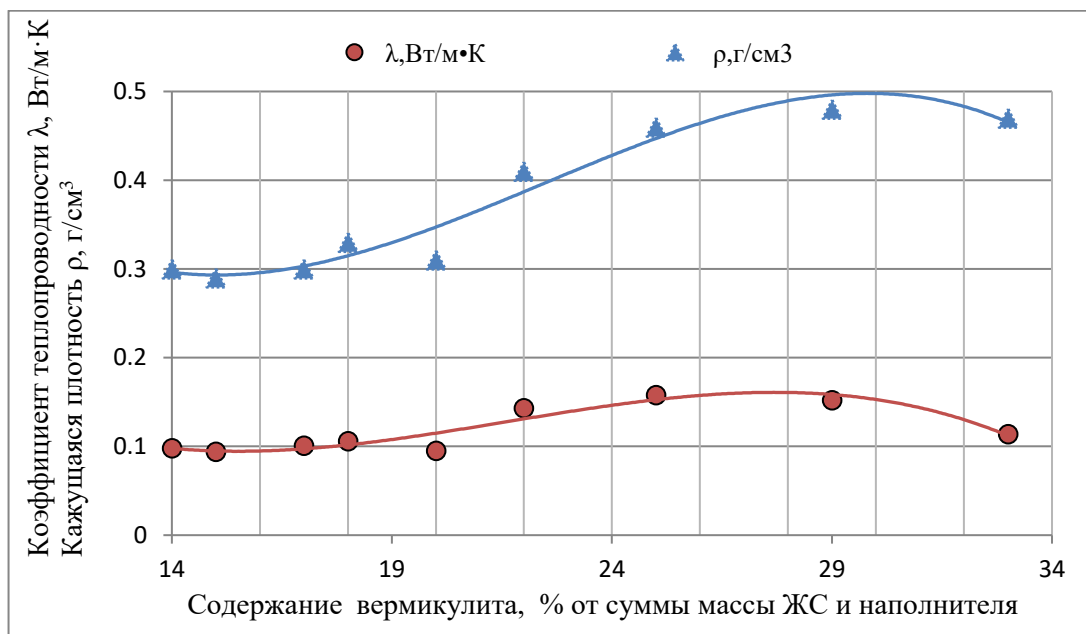


Рис. 3.13 Зависимости коэффициента теплопроводности и кажущейся плотности от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M=2,29$  и плотностью  $\rho = 1,452$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до  $K_v=5$  (ПБ-Люкс.  $C_{по}=8\%$ ).

С точки зрения теплозащитных свойств лучшим образом показывают себя составы, содержащие от 14 до 22% этого наполнителя. Если оптимизировать состав и по прочностным показателям, и по величине  $\lambda$ , то для стекла этого качества содержание в массе вермикулита должно находиться в очень узком диапазоне  $20\pm 2\%$ .

Пористость образцов имеет несколько составляющих — макропоры, образованные вовлеченным воздухом при механическом вспенивании связующего, гелиевые поры, возникшие при отверждении и жидкого стекла кремнефтористым натрием в результате коагуляции геля кремневой кислоты, а также поры зерен вермикулита.

Так как в случае применения высокоплотного и низко модульного жидкого стекла удобоукладываемость массы при формовании оказалась неудовлетворительной и прочностные показатели также были не столь высоки, был проведен эксперимент, в котором использовали раствор силиката натрия с модулем  $M=2,93$ , но более разбавленное ( $\rho= 1,385$  г/см<sup>3</sup>). Коэффициент вспенивания оставался тем же  $K_v=5$ . Достаточно легко формовались составы масс, отраженные в табл. 3.6. Все они оказались абсолютно непрочными и хрупкими.

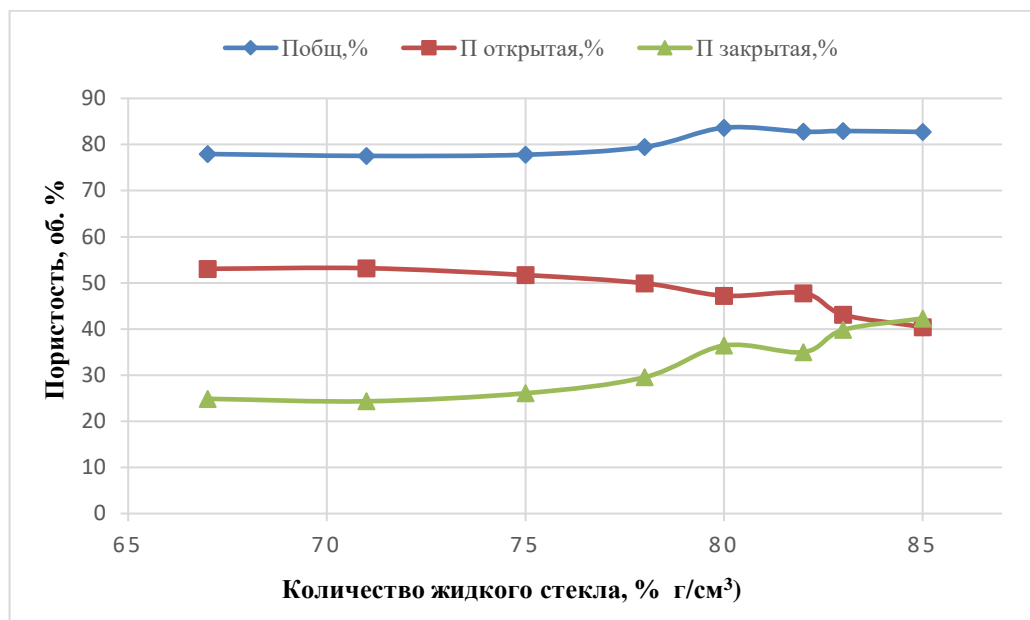


Рис. 3.14 Зависимости общей (П общ.) открытой (П открытая) и закрытой (П закрытая) пористости от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M = 2,29$  и плотностью  $\rho = 1,452 \text{ г/см}^3$ , вспененного до  $Kв = 5$  ( $C_{по} = 8\%$ ).

Таблица 3.6.

Составы пеномасс ( $Kв=5$ ) на основе жидкого стекла с  $M=2,93$  и плотностью  $\rho= 1,385 \text{ г/см}^3$  и вермикулита

Ж.С (%)	$\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , % от ЖС	ПБ-Люкс % от ЖС	Вермикулит % от суммы массы ЖС и наполнителя	Качество материала
57	15	8	43	Непрочный и хрупкий
60	15	8	40	Непрочный и хрупкий
63	15	8	37	Непрочный и хрупкий
67	15	8	33	Непрочный и хрупкий
69	15	8	31	Непрочный и хрупкий

Можно сделать вывод — даже для высокомодульных стекол разбавление может привести к потере прочности при разбавлении раствора силиката натрия. Кроме того, было замечено, что такая пена была крупнопористой и неустойчивой, а также легко «оседала» при введении вермикулита.

Однако мы не оставили попытки повысить прочность, и далее существенно снизили коэффициент вспенивания за счет снижения концентрации пенообразователя (табл. 3.7). Теплофизические свойства таких составов оказались очень свойства —  $\lambda$  оказался менее  $1 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ , и при количестве  $35\pm 2\%$  вермикулита



составило примерно 0,07 Вт/м•К. Прочность также была вполне удовлетворительной для таких легких материалов.

Таблица 3.7

Составы пеномасс (Кв=3) и свойства материала на основе жидкого стекла с М=2,93 и плотностью  $\rho = 1,385$  г/см<sup>3</sup> и вермикулита

Ж.С., %	Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (% от ж.с)	ПБ-Люкс (% от ж.с)	Вермикулит, %	Прочность, МПа	Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/м•К
60	15	2	40	0,9	0,516	0,094
63	15	2	37	0,7	0,350	0,067
67	15	2	33	0,6	0,282	0,068

Интересно было определить прочностные характеристики и коэффициент теплопроводности при максимальном снижении величины Кв до 2 и при использовании плотного и высокомодульного жидкого стекла (М=2,93,  $\rho = 1,481$  г/см<sup>3</sup>). Результаты этого эксперимента приведены на рис. 3.15-3.17.

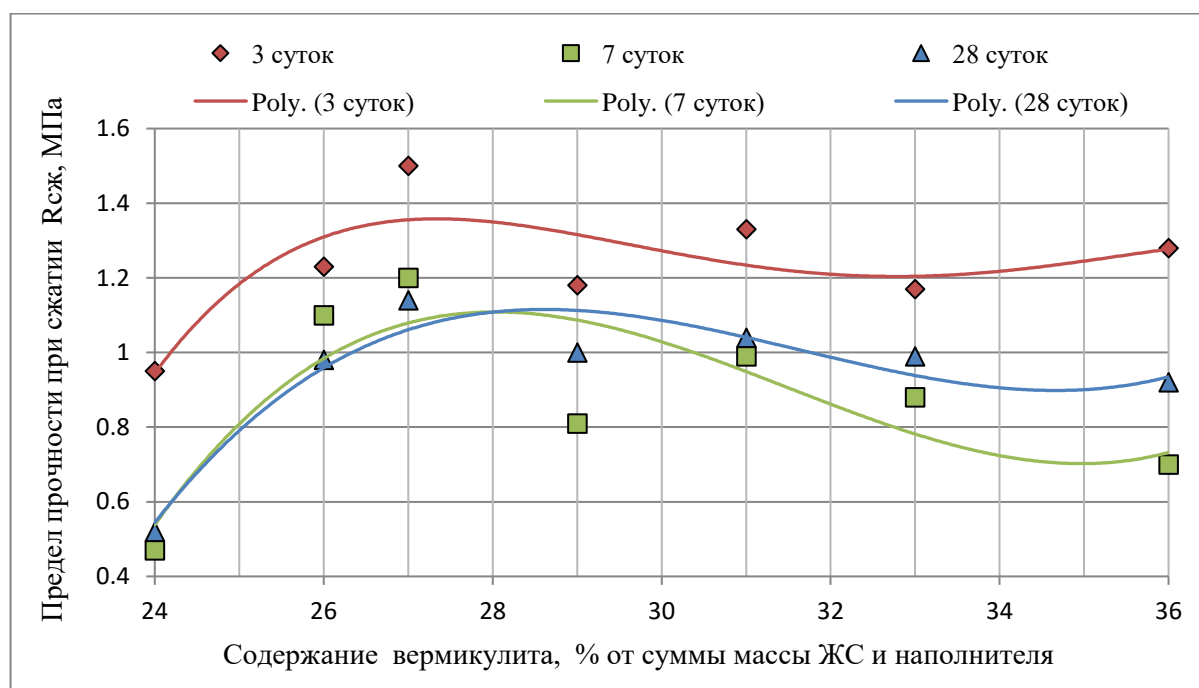


Рис. 3.15 Зависимость предела прочности при сжатии от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем М=2,93 и плотностью  $\rho = 1,481$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до Кв= 2 (ПБ-Люкс. Спо=7%).

Как следует из рис. 3.15 более высокие прочностные показатели в этом случае относятся к составу, содержащему 27% вермикулита, что примерно на треть больше, чем для низкомодульного с сопоставимой плотностью и более высоким коэффициентом вспенивания (Кв=5). Динамика изменения предела прочности на

сжатие при этом сохраняется — быстрое упрочнение на ранних сроках твердения. затем спад характеристики к 7 суткам и к 28 суткам ее стабилизация. Все это объясняется тем, что отверждаемое жидкое стекло относится к быстро твердеющим вяжущим, однако при высыхании геля кремневой кислоты и силикатизированного наполнителя происходит развитие усадочных напряжений, что ослабляет структуру.

На основе таких составов можно получать материал со сравнительно высокой прочностью на сжатие — порядка 1,2-1,4 МПа. Однако, одновременно существенно возрастают коэффициент теплопроводности и кажущаяся плотность материала, до значений 0,11-0,15 Вт/м·К и 0,5-0,6 г/см<sup>3</sup>, соответственно (рис. 3.16-3.17).

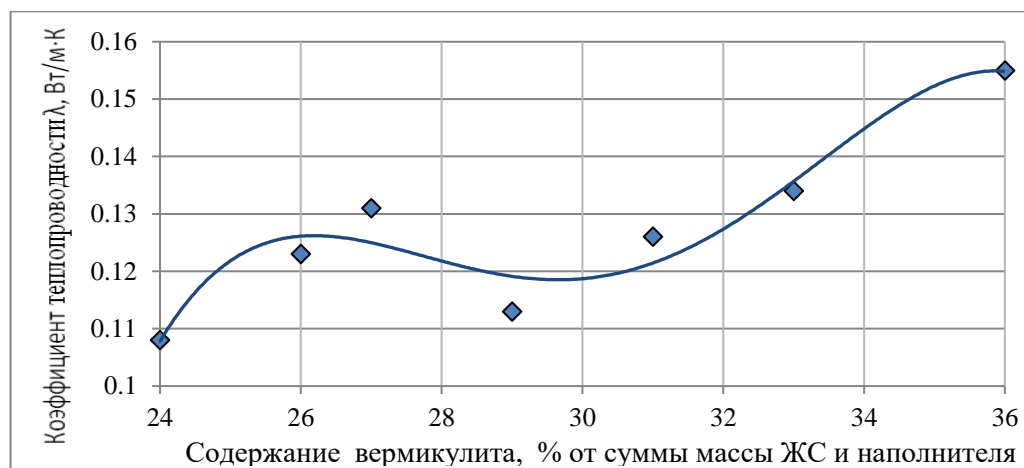


Рис. 3.16 Зависимости коэффициента теплопроводности и кажущейся плотности от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M=2,93$  и плотностью  $\rho = 1,481$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до  $K_v=2$  (ПБ-Люкс. Спо=7%).

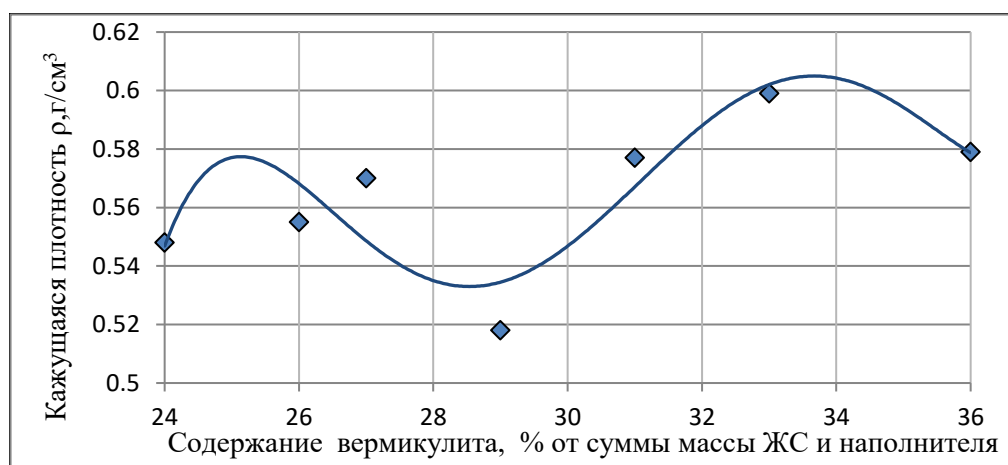
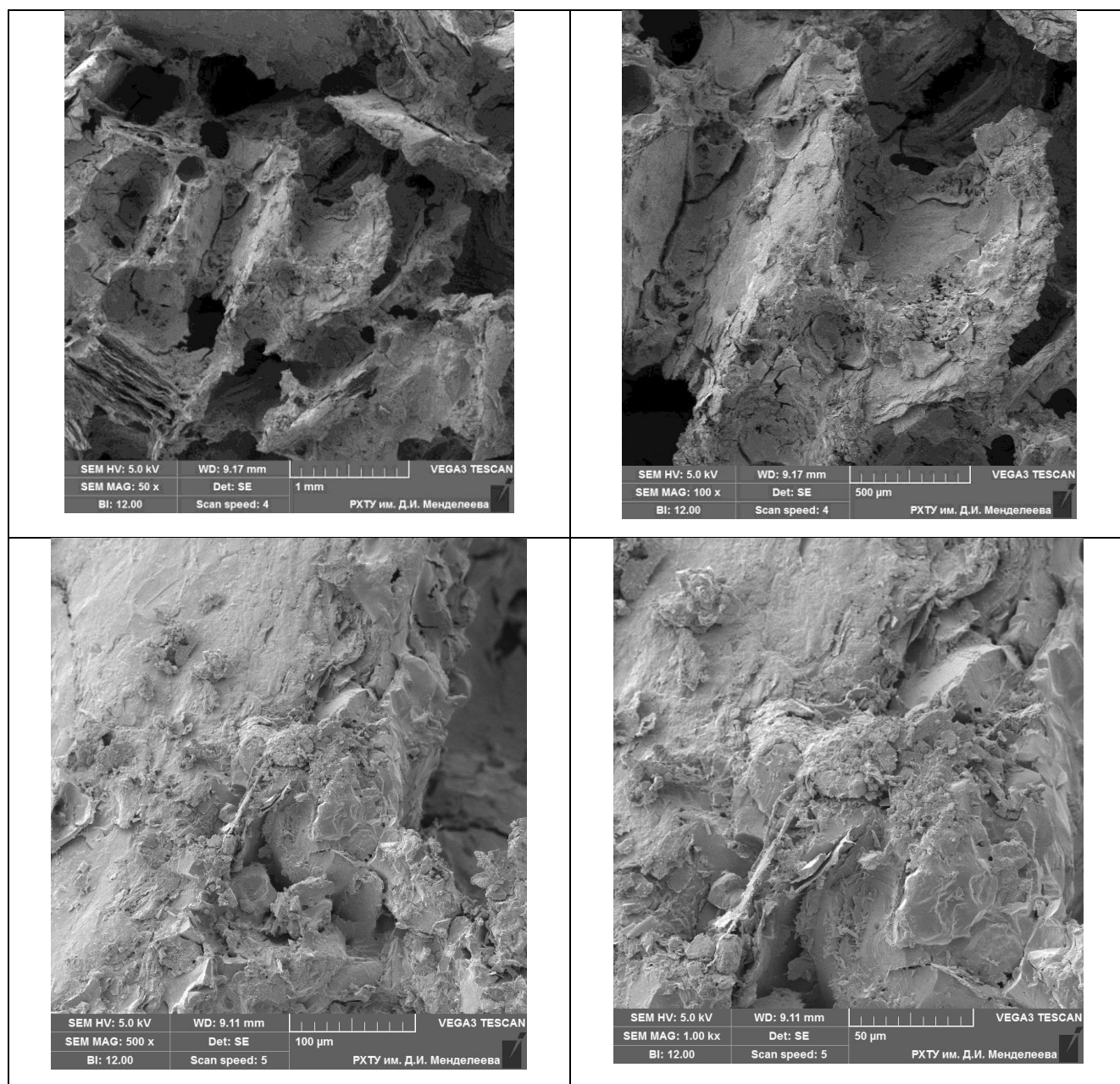


Рис. 3.17 Зависимости кажущейся плотности от содержания вермикулита для образцов на основе жидкого стекла с модулем  $M=2,93$  и плотностью  $\rho = 1,481$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до  $K_v=2$  (ПБ-Люкс. Спо=7%).

В этом эксперименте, по сути, полностью нивелирован прием повышения пористости за счет вспенивания, поскольку при изначальном увеличении объема в 2 раза при введении в систему достаточно крупных частиц вермикулита Кв пеномасса приближается к единице.

Интересным оказывается тот факт, что при изменении количества наполнителя в достаточно широких пределах все характеристики меняются крайне незначительно. Это может свидетельствовать о сопоставимости механических и теплофизических свойств вермикулита и силикатной матрицы.

Микроструктура этих образцов проиллюстрирована на рис. 3.18.



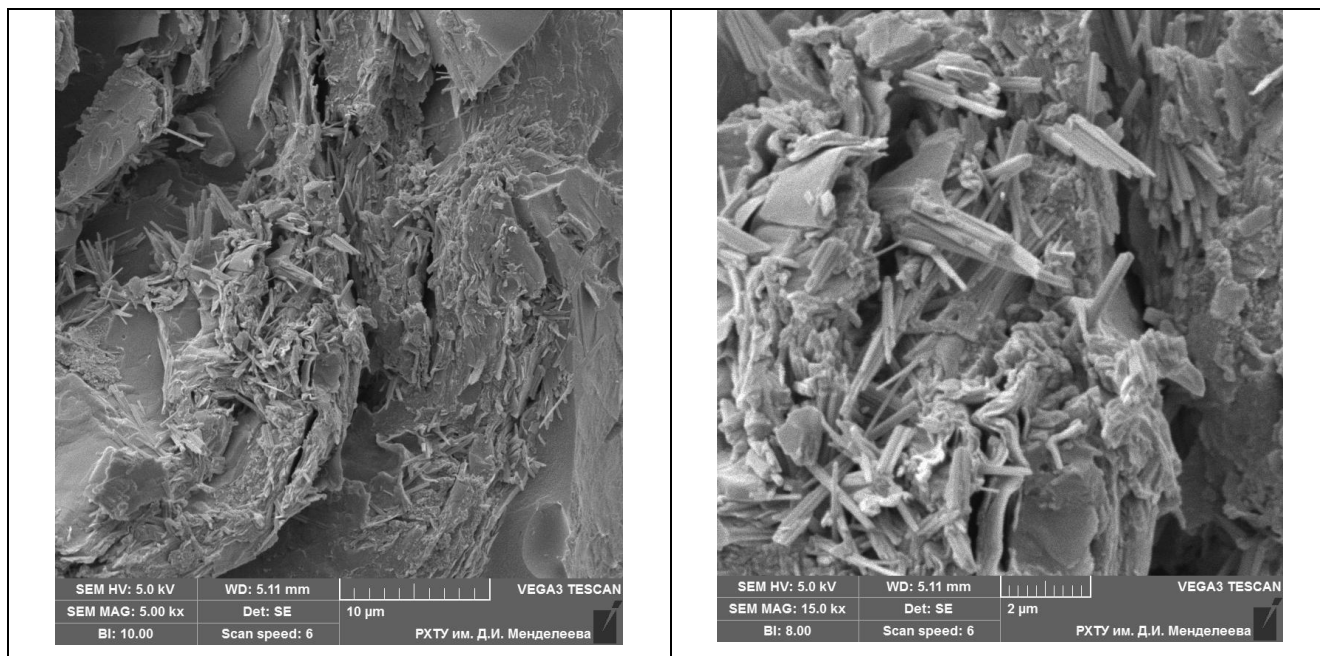


Рис. 3.18 Микроструктура теплоизоляционного материала на основе 27% вермикулита и 73 % жидкого стекла с модулем  $M=2,93$  и плотностью  $\rho = 1,481$  г/см<sup>3</sup>, вспененного до  $K_v=2$  (ПБ-Люкс. Спо=7%).

Поры, образованные за счет вспенивания массы, преимущественно имеют округлую форму и размер от нескольких долей до 1-2 мм при таком низком коэффициенте вспенивания. В целом структура материала достаточно плотная, большого количества микротрещин также не наблюдается.

В заключении этого раздела можно сделать следующие выводы:

- Использование вермикулита в качестве легкого наполнителя в сочетании со вспененным жидким стеклом при оптимизации состава и величины  $K_v$  позволяет получать теплоизоляционные материалы с приемлемым комплексом свойств;
- С повышением модуля при прочих равных условиях прочностные свойства увеличиваются, поэтому не стоит использовать растворы с модулем ниже 2,8-2,9;
- Разбавление жидкого стекла ведет к повышению хрупкости материала и снижению несущей способности самой пены по отношению к достаточно крупным частицам вермикулита. Вполне возможно, что использование более мелких фракций вермикулита сможет снизить этот отрицательный эффект.

### 3.2.3 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и вспученного перлита

Этот раздел посвящен оптимизации составов и исследованию свойств теплоизоляционного материала на основе вспененного натриевого жидкого стекла и вспученного перлита, который вводился в состав пены в виде порошка и песка, характеристики которых приведены в таблицах 2.7-2.8.

По данным ситового анализа фильтровальный порошок перлита группы А имел гранулометрический состав, отраженный на рис. 3.19.

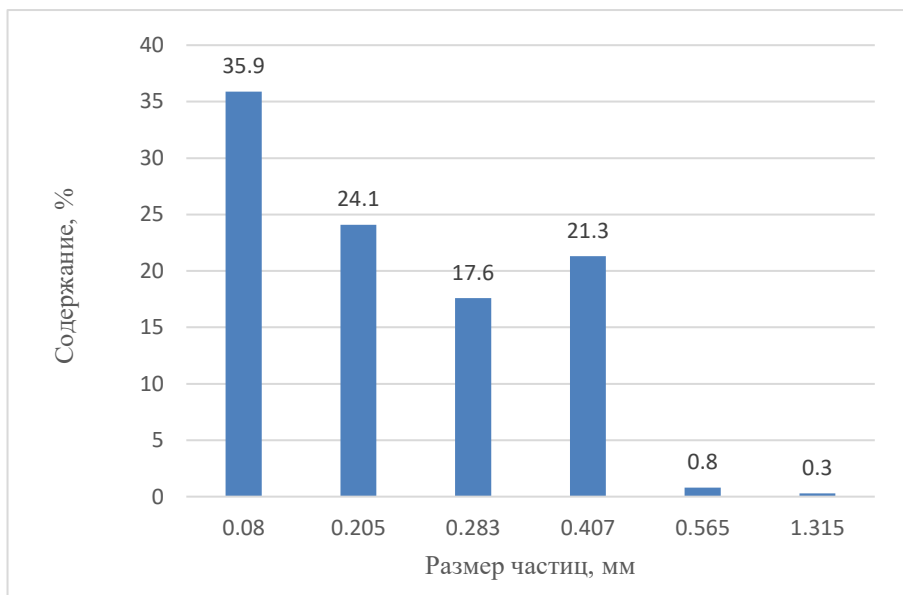


Рис.3.19  
Гранулометрический  
состав молотого  
перлитового порошка

В эксперименте использовали натриевое жидкое стекло с модулем 2,29 и плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup>. Отвердитель вводили в жидкое стекло в количестве 15 % от массы жидкого стекла. Кратность пены ( $K_v$ ) равнялась 5, что достигалось введением пенообразователя ПБ-Люкс в количестве 8% от массы жидкого стекла и интенсивном перемешивании в течение 10 секунд. Количество вводимого в пену молотого перлита варьировалось от 17 до 40 мас.%. Эти пределы определены, исходя из того, что при содержании перлита выше 40% резко снижалась удобоукладываемость массы при литьевом способе формования, а при снижении количества наполнителя менее 17% образцы не имели прочности и крошились. Через 2 недели твердения образцы высушивали до постоянной массы при температуре 120°C, а затем для полученных материалов определяли прочность, кажущуюся плотность и коэффициент теплопроводности. Результаты измерений приведены на рис. 3.20-3.23.

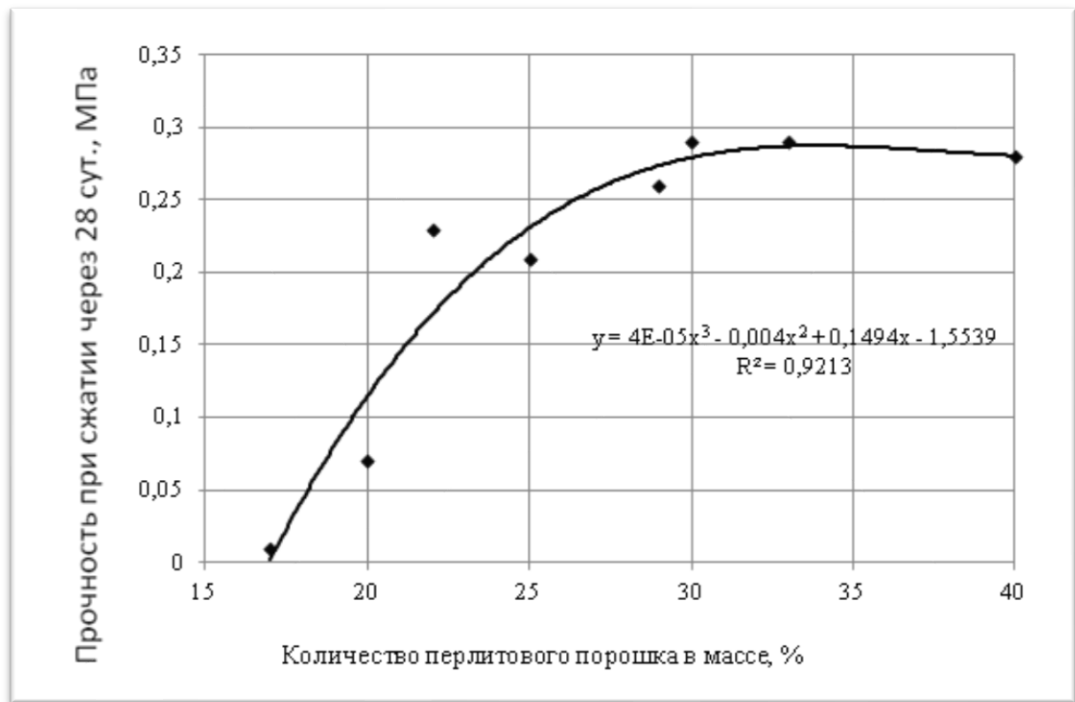


Рисунок 3.20. Зависимость предела прочности при сжатии теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла ( $K_v=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью  $1,45 \text{ г/см}^3$  от содержания в массе молотого вспученного перлита

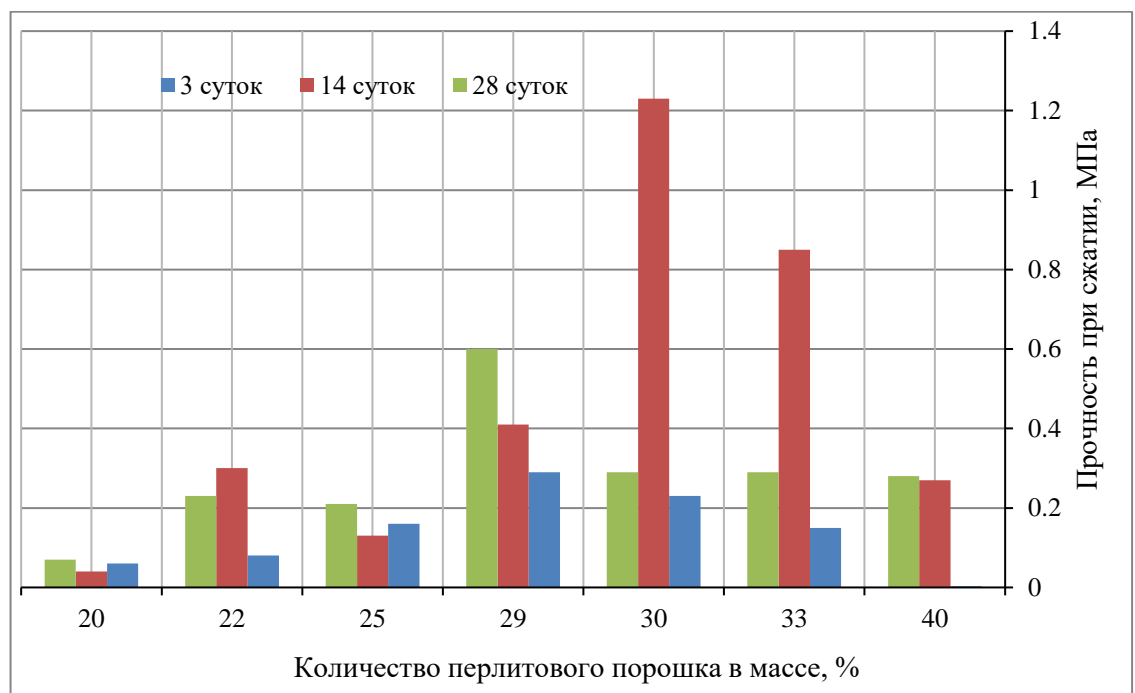


Рисунок 3.21. Прочность при сжатии теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла ( $K_v=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью  $1,45 \text{ г/см}^3$  для образцов с разным содержанием в массе молотого вспученного перлита в разные сроки твердения

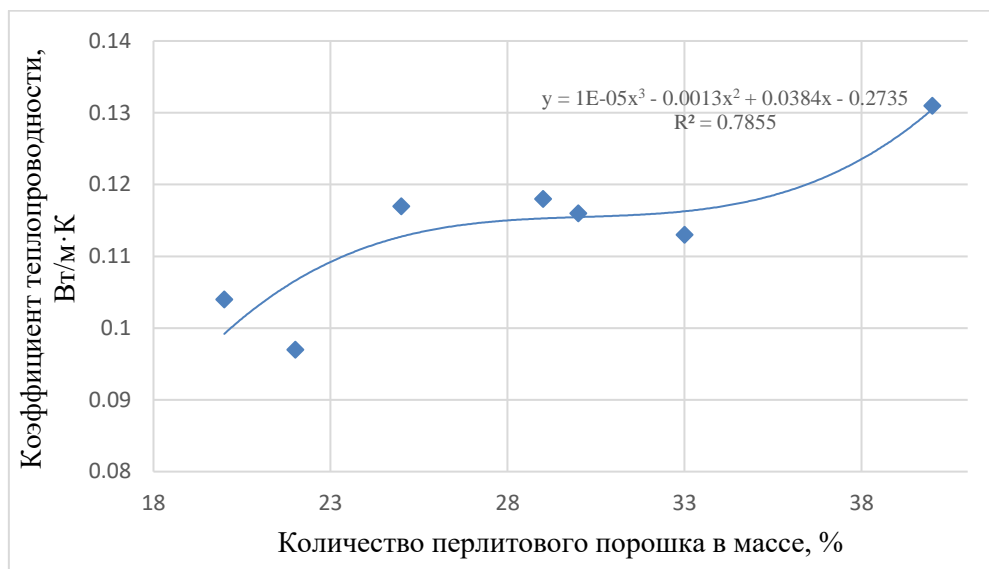


Рисунок 3.23. Зависимость коэффициента теплопроводности теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла ( $K_B=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью  $1,45 \text{ г/см}^3$  от содержания в массе молотого вспученного перлита.

Область составов, обеспечивающих удобоукладываемость массы при литьевом способе формования, лежит в пределах 20-40% наполнителя. С увеличением количества в массе наполнителя прочность нарастает вплоть до концентрации перлита 30%, дальнейшее увеличение доли этого компонента приводит к ухудшению формовочных свойств массы (рис. 3.20). Снижение доли перлита менее 20% не позволяет получить сколь-нибудь прочный материал – он весьма хрупок и крошится. Оптимальным содержанием перлитового порошка для данного вида жидкого стекла, с точки зрения механических свойств, следует принять его концентрацию в массе 30-35%.

Примерно такая же закономерность наблюдается и в отношении кажущейся плотности материала (рис. 3.22). Для наиболее прочных образцов она составляет  $0,40-0,45 \text{ г/см}^3$ .

Необходимо также отметить, что нарастание прочности во времени происходит не линейно. Почти для всех составов, особенно с высоким содержанием перлита, наблюдаются спады прочности после 14 суток твердения. Этот факт связан с постепенным обезвоживанием ксерогеля кремневой кислоты и образованием усадочных деформаций, вызывающих микротрещины и ослабление структуры. Перлит, по всей видимости, усугубляет этот процесс за счет всасывания внутрь его зерен воды из геля кремневой кислоты.



Рис. 3.22. Зависимость кажущейся плотности теплоизоляционного материала на основе вспененного жидкого стекла ( $K_v=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup> от содержания в массе молотого вспученного перлита

Коэффициент теплопроводности (рис. 3.23) высушенных образцов в исследованном диапазоне составов в целом меняется не слишком существенно — от 0,10 до 0,13 Вт/м•К. Для наиболее прочных образцов она составляет 0,115-0,120 Вт/м•К.

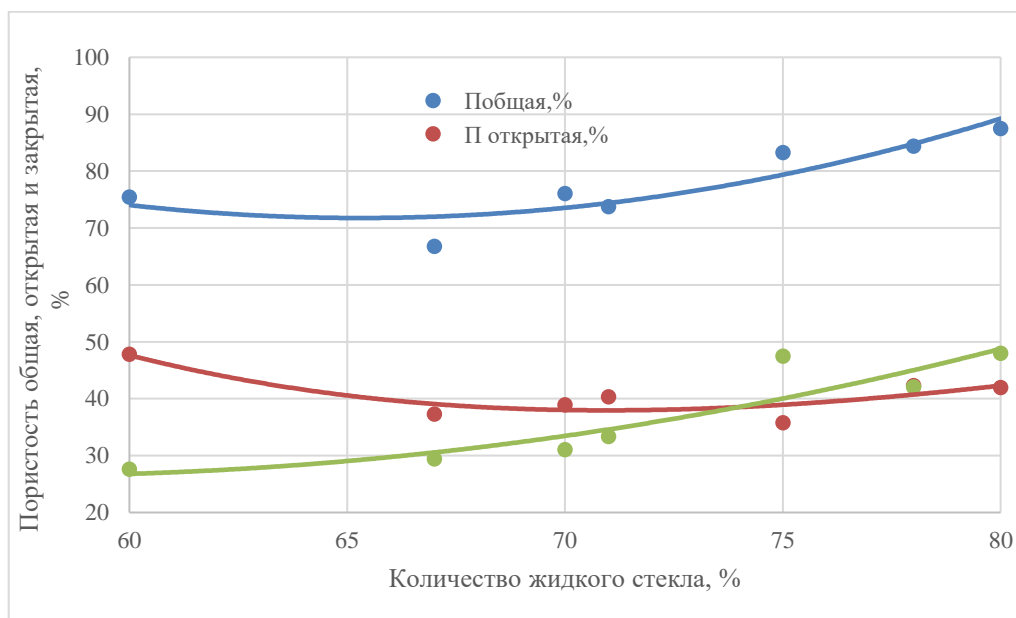


Рисунок 3.24. Зависимость общей, открытой и закрытой пористости теплоизоляционного материала на основе перлита и вспененного жидкого стекла ( $K_v=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью 1,45 г/см<sup>3</sup> от содержания в массе жидкого стекла



Из данных, приведенных на рис. 3.24, видно, что с увеличением доли в массе жидкого стекла общая пористость системы закономерно растет, так как увеличивается доля крупных пор, образованных при вспенивании. Но свой вклад вносят и гелевые поры, возникающие при твердении жидкостекольной матрицы. При этом доля открытых пор изменяется не сильно, а прирост общей пористости происходит в основном за счет роста количества закрытых пор.

Микроструктура образца на основе перлита приведена на рис. 3.25.

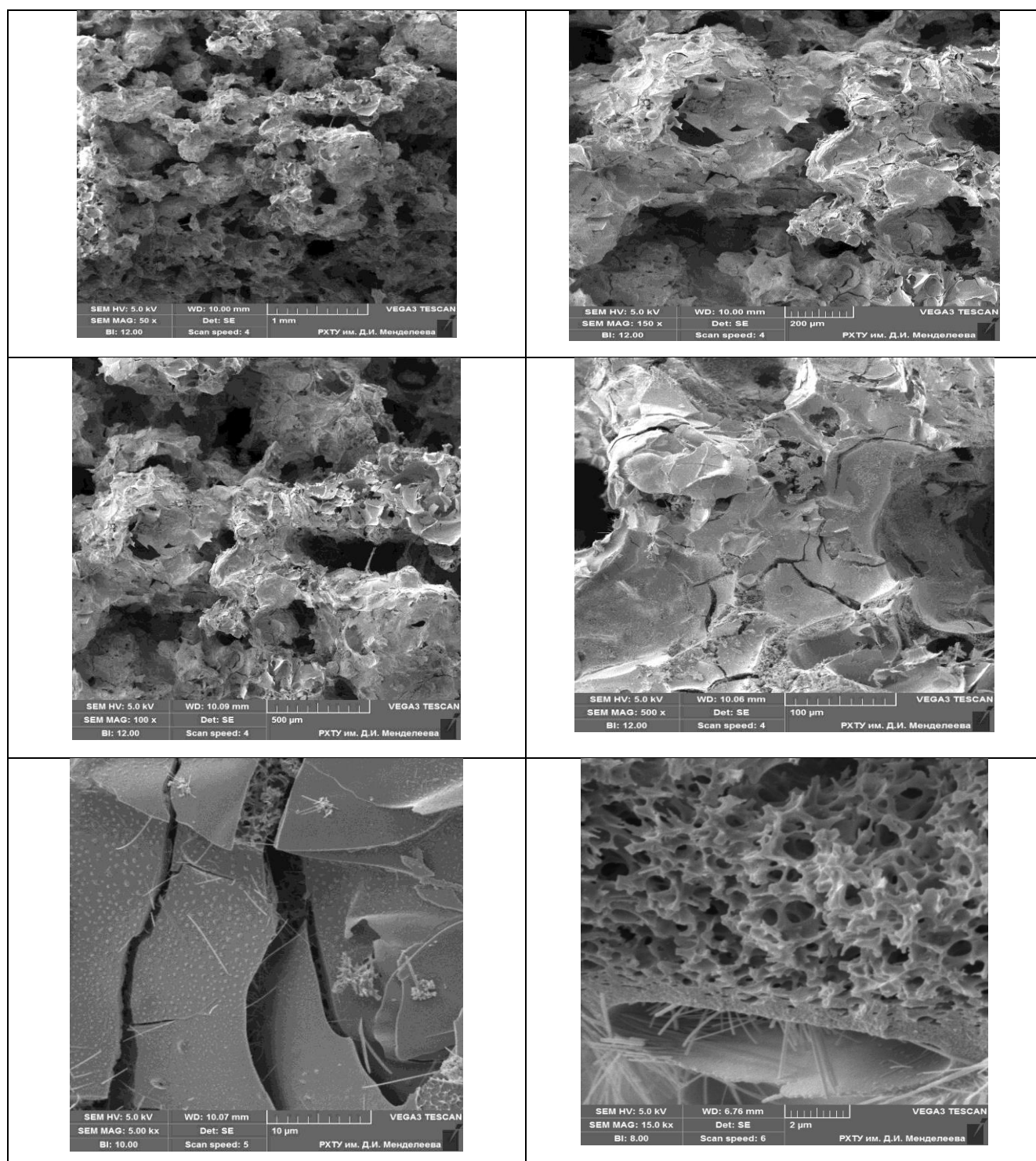


Рис. 3.25 Микроструктура теплоизоляционного материала на основе 23% вспученного перлитового песка и 77 % жидкого стекла с модулем  $M=2,93$  и плотностью  $\rho = 1,385 \text{ г/см}^3$ , вспененного до  $K_v=3$ .

Она отличается достаточно высокой пористостью, а также тем, что часть жидкого стекла оказалась не полностью нейтрализованной кремнефтористым натрием с образованием геля кремневой кислоты, а превратилась в гидратированную стеклофазу, которая характеризуется трещиноватостью, что отрицательно сказывается на прочности и, вероятно, на водостойкости. Возможно такие особенности связаны с интенсивным впитыванием воды из раствора поровой структурой самого перлита. В результате  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  не успевает полностью гидролизиться и тем самым нейтрализация протекает не полностью.

Этот эксперимент показал, что на основе вспененного жидкого стекла и вспученного тонко измельченного порошка перлита можно получить эффективный теплоизоляционный материал, однако его прочность на уровне 0,25-0,3 МПа не является удовлетворительной. Улучшить механические свойства можно различными путями — снизить коэффициент вспенивания, использовать жидкое стекло с большей плотностью и более высоким модулем, за счет модифицирования жидкого стекла, а также вводя в состав более прочные по своей природе наполнители в комбинации с перлитом.

В следующем эксперименте мы использовали последний прием, а именно часть легкого заполнителя (порошкового перлита) была заменена на маршалит с достаточно высокой удельной поверхностью. По своей природе кремнезем более прочный материал нежели перлит, о чем свидетельствуют данные по прочностным характеристикам камня на основе жидкого стекла и маршалита (табл. 3.8) и их изменениям по мере увеличения срока твердения.

Таблица 3.8

Свойства связующего на основе жидкого стекла и маршалита без  
вспенивания

Предел прочности при сжатии, МПа				Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	Коэффициент теплопроводности, λ. Вт/м·К
3 суток	7 суток	14 суток	28 суток		
18,5	12,2	15,4	21,1	1,338	0,282

Маршалит содержал частицы кварца с размером менее 50 мкм в количестве более 79%. Использовать более грубые порошки не целесообразно, поскольку это неизбежно приведет к оседанию (прорыву) пены, так как кварц имеет большую

плотность. Искусственный камень в этом случае имел хорошую прочность и относительно невысокий по сравнению с материалами на основе других цементирующих матриц коэффициент теплопроводности. Это как раз и можно объяснить микропористой структурой матрицы кремнеземистого ксерогеля.

В этом исследовании массовое соотношение «жидкое стекло: наполнитель» = 67: 33 было постоянным, а соотношение «пылевидный кварц (маршалит): перлит» менялось от 23:10 до 10:23. Для сравнения были изготовлены образцы на том же жидком стекле и маршалите без вспенивания и на вспененном жидком стекле с использованием в качестве наполнителя порошка перлита. Результаты представлены в таблице 3.9.

Замена части перлитового порошка на пылевидный кварц (маршалит) в исследованном диапазоне повышает предел прочности на сжатие в 5-6 раз, но одновременно и повышает коэффициент теплопроводности примерно на 25 %.

Таблица 3.9

Состав и свойства материалов на основе вспененного жидкого стекла ( $K_v=5$ ) с модулем 2,29 и плотностью  $1,45 \text{ г/см}^3$  и комбинированного наполнителя — «пылевидный кварц-перлит» при разных их количественных соотношениях

Состав сырьевой смеси, масс. %					Прочность при сжатии МПа			Кажущаяся плотность, $\text{г/см}^3$	Коэффициент теплопроводности, $\text{Вт/м}\cdot\text{°К}$
					сроки твердения (сут)				
Жидкое стекло, масс. %	Отвердитель, % от Ж.С	Пенообразователь % от Ж.С	Пылевидный кварц, %	Перлит, %	7	14	28		
67	15	8	23	10	0,88	1,22	1,19	0,46	0,151
67	15	8	17	16	0,44	0,66	0,51	0,37	0,131
67	15	8	10	23	0,11	0,18	0,12	0,33	0,120
67	15	8	0	33	0,15	0,85	0,18	0,32	0,113
50	15	-	50	0	12,0	15,4	21,7	1,28	0,277

Такой способ упрочнения материала можно использовать для изделий, к которым предъявляются повышенные требования к механическим свойствам при умеренной теплопроводности. При этом при необходимости количество пылевидного кварца может быть и выше 23—25%. При этом необходимо учитывать то, что маршалит имеет существенно большую плотность, поэтому при

дозировке такого компонента, нужно, чтобы «несущая» способность пеномассы смогла «выдержать» его без оседания пены и расслаивания.

Микроструктуру образцов на базе сочетания перлита и маршалита можно оценить по данным электронной микроскопии (рис. 3.26).

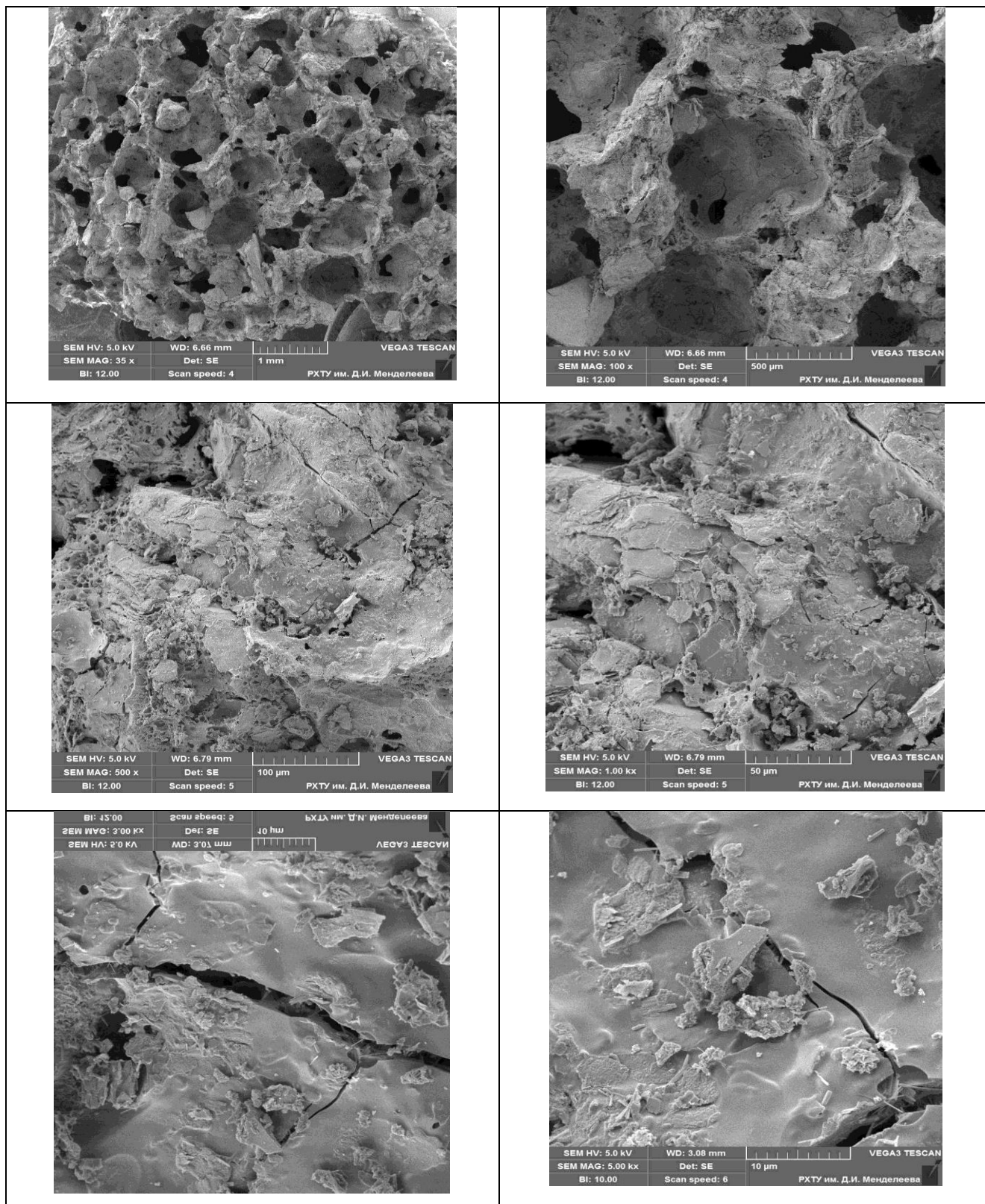


Рис. 3.26 Микроструктура теплоизоляционного материала на основе комбинированного наполнителя вспученного перлитового песка 10%, 23% маршалита и 67 % жидкого стекла с модулем  $M=2,29$  и плотностью  $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$ , вспененного до  $K_v=5$ .

В целом она не слишком сильно отличается от структуры на основе перлита. По-прежнему наблюдается наличие стеклообразных пленок гидратированных силикатов. Покрывающих ячеистую структуру геля кремневой кислоты. Межпоровые стенки более плотные, но трещиноватость матрицы присутствует, правда менее выражена.

Экспериментальные результаты, полученные в этом разделе работы, позволяют сделать следующие выводы:

- Использование порошкообразного перлита в качестве легкого заполнителя, введенного во вспененное жидкое стекло, позволяет получать материал с коэффициентом теплопроводности от 0,10 до 0,13 Вт/м•К, что при сопоставимых условиях соответствует значениям, полученным при использовании вермикулита.
- При достаточно высоком коэффициенте вспенивания ( $K_v=5$ ) предел прочности для оптимальных составов оказался на уровне 0,3 МПа, что заметно ниже, чем у образцов на вермикулите при сопоставимых условиях (табл. 3.11-3.13). Это может быть связано с тем, что размер зерен вермикулита был намного больше.
- Разностью в дисперсности вермикулита и перлита можно также объяснить и то, что для вермикулита область оптимальных составов находится в пределах  $20\pm 2\%$  наполнителя, а для намного более тонкого порошка перлита она лежит в пределах  $30\pm 3\%$ .
- По всей видимости, основные выводы по влиянию модуля, плотности жидкого стекла и коэффициента вспенивания, полученные на образцах с вермикулитом, с достаточной степенью уверенности можно распространить и на композиции с порошкообразным перлитом.
- Вероятно, перлитовый заполнитель должен иметь зерна более крупных размеров, что позволит, по крайней мере, достичь прочности вермикулитовых изделий.

### **3.3 ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ С ИГОЛЬЧАТОЙ И ВОЛОКНИСТОЙ ФОРМОЙ КРИСТАЛЛОВ И ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА**

Создать теплоизоляционные композиционные материалы можно также на основе заполнителей с относительно высокой плотностью, но имеющим волокнистый или игольчатый габитус кристаллов. При достаточно малом размере частиц вспененное связующее способно удерживать их, поэтому важным фактором в этом случае является степень их измельчения. Кроме того, наличие в композите более прочного игольчатого наполнителя способно увеличить прочностные свойства материала за счет эффекта армирования.

Так как в соответствии с задачами работы материал должен быть абсолютно не горючим, то волокна органической природы были нами исключены. Искусственное стекловолокно обычных составов не устойчиво в щелочной среде, а так как реакция нейтрализации жидкого стекла при его отверждении практически не доходит до конца, то существует опасность его коррозии в среде композиционного материала. Асбестовые волокна могли бы дать хороший эффект, но они относятся к канцерогенно опасным материалам.

В связи с этим, в качестве игольчатых наполнителей были выбраны природный волластонит и муллит, являющийся продуктом помола отработанных муллитовых огнеупоров стекловаренных печей.

#### ***3.3.1 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и волластонита.***

Минерал волластонит отличается игольчатым габитусом частиц. Порошок на его основе обладает малой насыпной плотностью, поэтому может быть использован как наполнитель в теплоизоляции. К положительным технологическим свойствам волластонита можно отнести высокую химическую стойкость в различных средах, низкую теплопроводность, а также экологическую чистоту. Этот минерал нельзя в полной мере отнести к легким наполнителям — его плотность более 1, но он обладает достаточно высокой прочностью и игольчатой формой кристаллов, что обеспечивает эффект микроармирования. Именно

прочностные свойства теплоизоляционного материала являются достаточно критичными при данной технологии.

В качестве заполнителя использовались российские марки волластонита: ВК-2 и ВК-3 от производителя ООО «Нева Инжиниринг». Основные свойства этих марок волластонита приведены в табл.2.10-2.11. В качестве пенообразователя на предварительном этапе использовались составы: «Пионер», «Пеностром» и «ПБ-2000».

«ПБ-2000» - однородная прозрачная жидкость от светло-желтого до коричневого цвета, количество которого для всех составов составляло 3%. Плотность пенообразователя при 20°C составляла 1000-2000 кг/м<sup>3</sup>, водородный показатель рН= 7,0-10,0, кратность пены рабочего раствора с объемом долей 4% не менее 7,0, устойчивость пены не менее 360с.

По результатам микроскопии, образец ВК-2 представлен частицами выраженного игольчатого габитуса со средним соотношением длина/диаметр частиц – 6 (табл.3.10,). Количество примесей невелико. Средний размер частиц по длине, определенный с помощью оптического микроскопа – 37 мкм, определенный с помощью лазерного анализатора – 57,7 мкм. Максимальная длина частиц – 700 мкм. Основная масса частиц представлена фракцией от 20 до 45, а также фракциями от 5 до 10 и от 10 до 20 мкм. Более мелкие фракции (менее 2,6 мкм) составляют большую часть объема порошка (90%). Эквивалентный диаметр частиц, который описывает 90% объема составляет 136,7 мкм.

Таблица 3.10 Характеристики образца волластонита марки ВК-2

Характеристики	с учетом всех частиц	без учета изометричных
Средняя длина частиц, мкм	37	48
Среднее соотношение длина/диаметр	6	9,5

На фотографиях, полученных с помощью оптического микроскопа (рис. 3.27) видно, что крупные фракции порошка отличаются более неправильной формой ближе к изометричной. Их диаметр доходит до 300 мкм.

Образец ВК-3 представлен частицами выраженного игольчатого габитуса со средним соотношением длина/диаметр частиц –5. Количество примесей невелико.

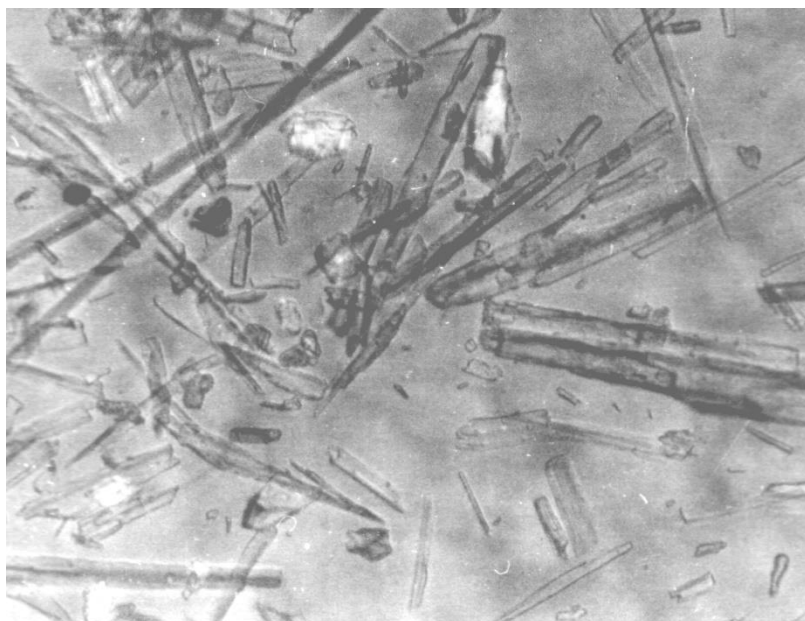


Рис. 3.27 Внешний вид кристаллов волластонита марки ВК-2 по данным оптической микроскопии.

Средний размер частиц по длине, определенный с помощью оптического микроскопа – 25 мкм, определенный с помощью лазерного анализатора – 23,2 мкм. Максимальная длина частиц – 300 мкм. Основная масса частиц представлена фракциями от 0 до 5, от 20 до 40 мкм. Мелкие фракции (менее 3 мкм) составляют большую часть объема порошка (90%). Эквивалентный диаметр частиц, который описывает 90% объема составляет 60 мкм.

Таблица 3.11 Характеристики образца волластонита марки ВК-3

	с учетом всех частиц	без учета изометричных
Средняя длина частиц, мкм	15	26
Среднее соотношение длина/диаметр	4,8	8,1

На фотографиях, полученных с помощью оптического микроскопа видно, что мелкие фракции порошка имеют более изометричную форму (с малым соотношением длина/диаметр) и представляют собой обломки игольчатых кристаллов. Их диаметр составляет менее 1 мкм.

Составы готовились на натриевом и калиевом жидком стекле с плотностью 1,35г/см<sup>3</sup>, с 15% кремнефтористым отвердителем и 3% пенообразователем путем турбулентного смешивания. Полученные результаты эксперимента приведены в табл.3.12.

Результаты показали, что при использовании волластонита марки ВК-2 на натриевом стекле была получена теплопроводность 0,137 Вт/м·К с плотностью



0,486 г/см<sup>3</sup>, соответственно, прочность на сжатие составила 2,48МПа, а прочность на изгиб 1,64МПа, что заметно отличается от состава, приготовленном на том же стекле, но другой марки волластонита ВК-3. Оптимальные дозировки его крупных игольчатых фракций эффективно влияют на параметры технологических процессов. Как известно, волластонит повышает водостойкость, усиливает структурообразование и уменьшает, а в ряде случаев полностью ликвидирует усадку при твердении. Необходимо отметить достаточно высокие показатели предела прочности на изгиб. При применении калиевого жидкого стекла пределы прочности на сжатие и изгиб практически сравниваются, что является весьма положительным свойством для изделий плиточного типа.

Табл.3.12 Свойства теплоизоляционных материалов на основе вспененных натриевых и калиевых жидких стекол с использованием в качестве наполнителя волластонитов марок ВК-2 и ВК-3

Свойства	Вид стекла		
	Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O·SiO <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O
	ВК - 2	ВК - 3	ВК - 3
Теплопроводность, Вт/м·К	0,137	0,151	0,167
Прочность на изгиб, МПа	1,641	2,790	1,580
Прочность на сжатие, МПа	2,477	2,670	2,220
Плотность образцов, г/см <sup>3</sup>	0,486	0,445	0,424
Тепловое сопротивление, м <sup>2</sup> К/в	0,163	0,143	0,126

Сравнивая влияние марки волластонита, которая определяется в основном по крупности фракций (ВК-3 более крупная фракция, чем ВК-2), на свойства материала, можно сказать, что в целом по показателю теплопроводности и по прочностным характеристикам более предпочтительная марка ВК-2, хотя такие образцы оказались более плотными.

Сравнивая влияния вида жидкого стекла, на свойства, можно отметить, что применение калиевого жидкого стекла позволяет на 10% снизить теплопроводность и одновременно увеличить прочность материала на изгиб на 75%, предел прочности на сжатие повышается на 20%, при этом кажущаяся плотность образцов возрастает незначительно. Таким образом, для приготовления

теплоизоляционных материалов по предлагаемой технологии более предпочтительно использование калиевого жидкого стекла взамен натриевого.

В следующем эксперименте был использован марки M325 (производство США) со средним размером частиц 12 мкм, насыпной плотностью 0,75 г/см<sup>3</sup> и истинной плотностью 1,3 г/см<sup>3</sup>. Для изготовления теплоизоляционных изделий в качестве вяжущего в этом эксперименте использовалось натриевое жидкое стекло с разными значениями модуля и плотности. Пенообразователь и отвердитель (Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>) вводили в жидкое стекло и взбивали вяжущее миксером до разных значений коэффициента вспенивания. Затем в вяжущее при включенном миксере вводили волластонит и из массы методом литья формовали образцы, которые после твердения в течение 28 суток высушивали до постоянной массы при температуре 120°C. Результаты эксперимента по влиянию вида и количества наполнителя волластонита на свойства теплоизоляционного материала приведены на рис. 3.26-3.31.

В первую очередь необходимо было определиться с оптимальными количественными соотношениями между вспененной массой вяжущего и волластонитом. Установлено, что при содержании волластонита в массе более 45% прочность начинает резко возрастать. Например, образцы, содержащие 48% такого наполнителя, имеют прочность порядка 40 МПа, но при этом плотность образца составила 0,78г/см<sup>3</sup>, а коэффициент теплопроводности был слишком высок 0,16 Вт/м·К. Такой материал нельзя уже отнести к классу теплоизоляционных, это скорее конструкционный материал с повышенными теплоизолирующими свойствами. При содержании волластонита менее 15-20 % прочность оказывается слишком низкой. Таким образом, определена область концентраций волластонита этой марки, в пределах которой характер изменения прочностных свойств материала описывается в целом нелинейными функциями (рис. 3.28).

На основе всего массива данных (32 эксперимента) был проведен математический анализ и построено уравнение регрессии описывающее влияние на конечный предел прочности на сжатие состава и степени вспенивания:

$$Y = -34.0969 + 0.6595X_1 - 4.8561X_2 + 14.5611X_3 + 0X_4,$$

в котором  $Y$  – предел прочности на сжатие (МПа) через 28 суток твердения,  $X_1$  – содержание волластонита в массе (%),  $X_2$  – коэффициент вспенивания (Кв),  $X_3$  – модуль жидкого стекла,  $X_4$  – его плотность (г/см<sup>3</sup>)

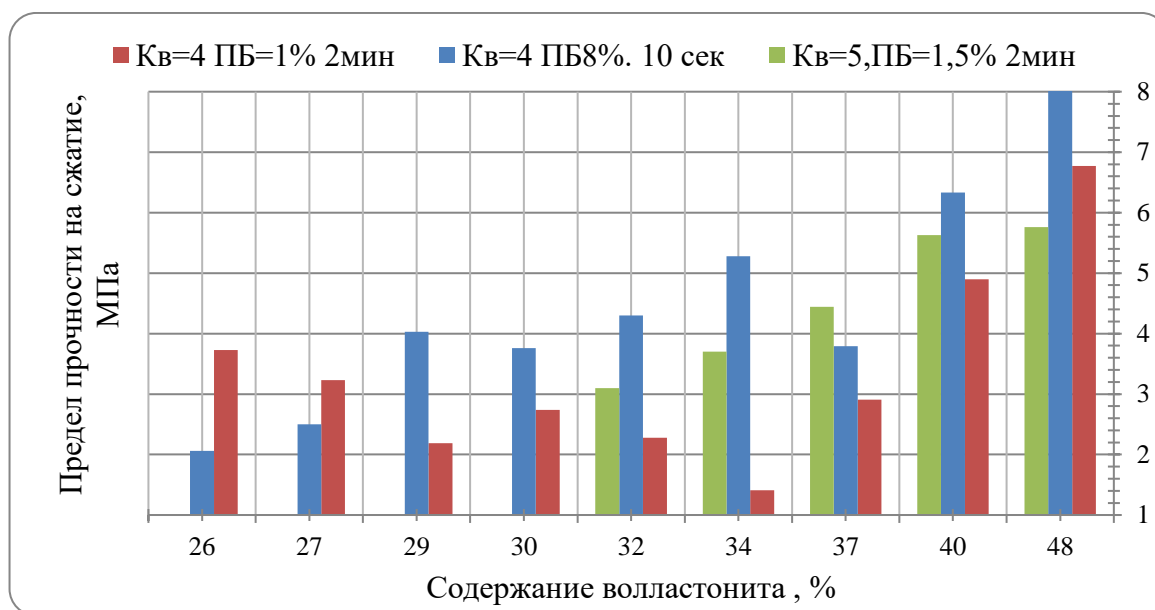


Рис.3.28 Зависимость предела прочности на сжатие (МПа) теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью 1,335 г/см<sup>3</sup> от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах вспенивания (Кв) и длительности вспенивания

Множественный коэффициент корреляции оказался не высоким 0,6346, коэффициент детерминации также достаточно низок  $R^2=0.4027$ . Это связано с тем, что, во-первых, на прочность влияет гораздо большее число факторов и матрица эксперимента должна быть существенно расширена, а, во-вторых, эти зависимости описываются не линейными, а степенными функциями, а при расчете уравнения регрессии использовался математический аппарат для линейных зависимостей. Поэтому использовать это уравнение для прогнозных расчетов вряд ли стоит, но оно дает возможность дать оценку значимости использованных факторов (табл.3.13).

Наибольшее влияние на прочность оказывают доля волластонита в массе и коэффициент вспенивания, первый фактор работает на прирост этого свойства, а второй — снижает этот показатель, что не удивительно. Неожиданным явился тот факт, что свойства жидкого стекла (модуль и плотность) *в исследованном диапазоне* в этой поризованной системе не являются существенными для

прочности, хотя для конструкционных материалов на основе такого связующего во многом определяют механические свойства материала.

Таблица 3.13

Оценка значимости факторов на прочность теплоизоляционного материала

Фактор	Частный коэффициент эластичности - E	вывод	$\beta$	Коэффициент раздельной детерминации $d^2$	вывод
$X_1$ = (% волластонита)	5,297	существенно влияет на прочность	0.712	0.23	Наибольшее влияние
$X_2$ = Kв	-5,155	существенно влияет на прочность	0.571	0.14	Средняя степень влияния
$X_3$ = М	8,711	существенно влияет на прочность	0.152	0.0317	Мало влияет
$X_4$ = $\rho$ жидкого стекла	0	влияние на прочность незначительно	1.1E-5	0	Практически не влияет

Кажущаяся плотность материала с уменьшением доли волластонита и увеличением доли вспененного вяжущего во всех случаях уменьшается почти по линейному закону (рис.3.29).

Наглядно видно, что помимо этого сильно влияет на плотность коэффициент вспенивания (особенно при высоких содержания волластонита) и технология вспенивания. В зависимости от этих условий изменяется наклон прямых.

При математическом анализе данных этого эксперимента было получено уравнение регрессии с достаточно высоким коэффициентом детерминации  $R^2 = 0.878$ :

$$Y = -0.2206 + 0.01585X_1 + 0.04051X_2 + 0.00702X_3 + 0X_4,$$

где  $Y$  – кажущаяся плотность ( $\text{г/см}^3$ ),  $X_1$  – содержание волластонита в массе %,  $X_2$  – коэффициент вспенивания,  $X_3$  – концентрация пенообразователя (% от массы жидкого стекла),  $X_4$  – время взбивания вяжущего. При этом коэффициенты для указанных факторов составили:  $\beta_1 = 0.867$ ,  $\beta_2 = 0.134$ ;  $\beta_3 = 0.187$ ;  $\beta_4 = 0$ .

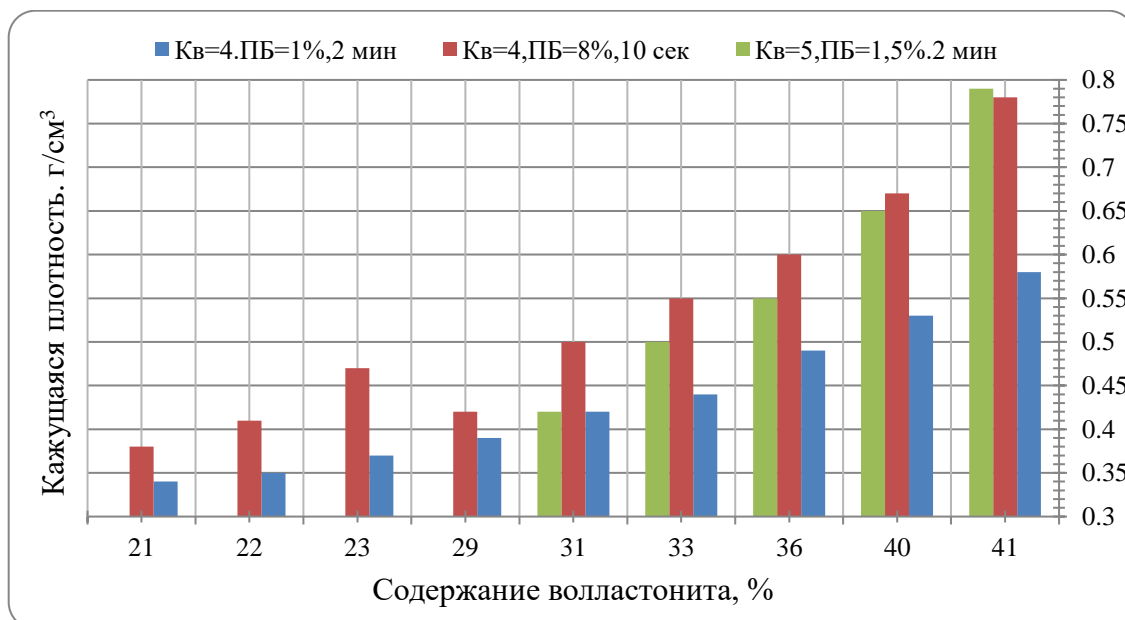


Рис.3.29 Зависимость кажущейся плотности теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью 1,335 г/см<sup>3</sup> от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах (Кв) и длительности вспенивания

Из этого следует, что плотность образцов зависит преимущественно от содержания волластонита, концентрация ПБ-Люкс и величина Кв оказывают незначительное воздействие, а время перемешивания не является значимым фактором.

На первый взгляд нелогичным кажется то, что с увеличением коэффициента вспенивания Кв с 4 до 5 при высоком содержании волластонита в системе кажущаяся плотность материала повышается. Этот факт объясняется тем, что с увеличением объема вспененной массы связующего снижается «несущая способность» пены. Для достаточно тяжелого наполнителя, коим является волластонит, при его малом содержании этой способности хватает для того, чтобы масса не «села», а при его содержании выше 35% игольчатые кристаллы наполнителя разрушают пену вяжущего, что приводит к повышению кажущейся плотности материала. Для более легких заполнителей такой эффект проявляться в меньшей степени.

Кажущаяся плотность тесно связана с общей пористостью ( $\Pi_{\text{общ}}$ ), а ее величина и характер пористости (доля открытых и закрытых пор) во многом определяют теплофизические свойства материала (рис.3.30-3.31).

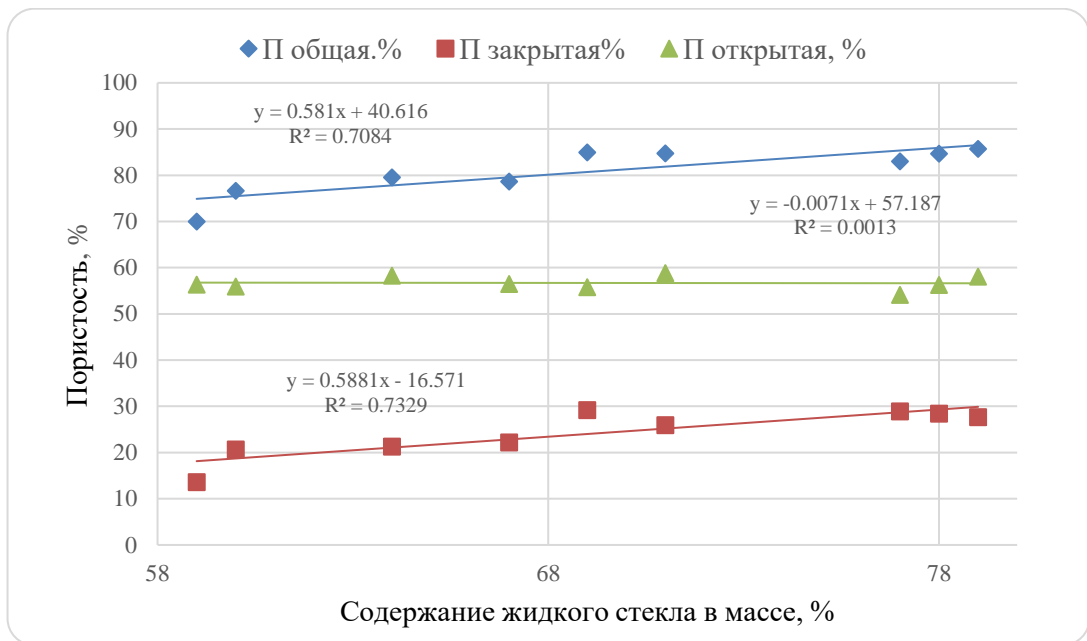


Рис. 3.30 Зависимость общей, открытой и закрытой пористости теплоизоляционного материала от содержания жидкого стекла (модуль 2,62, плотность 1,335 г/см<sup>3</sup>), при Кв=4, концентрации ПАВ 1% и длительности вспенивания 2 минуты.

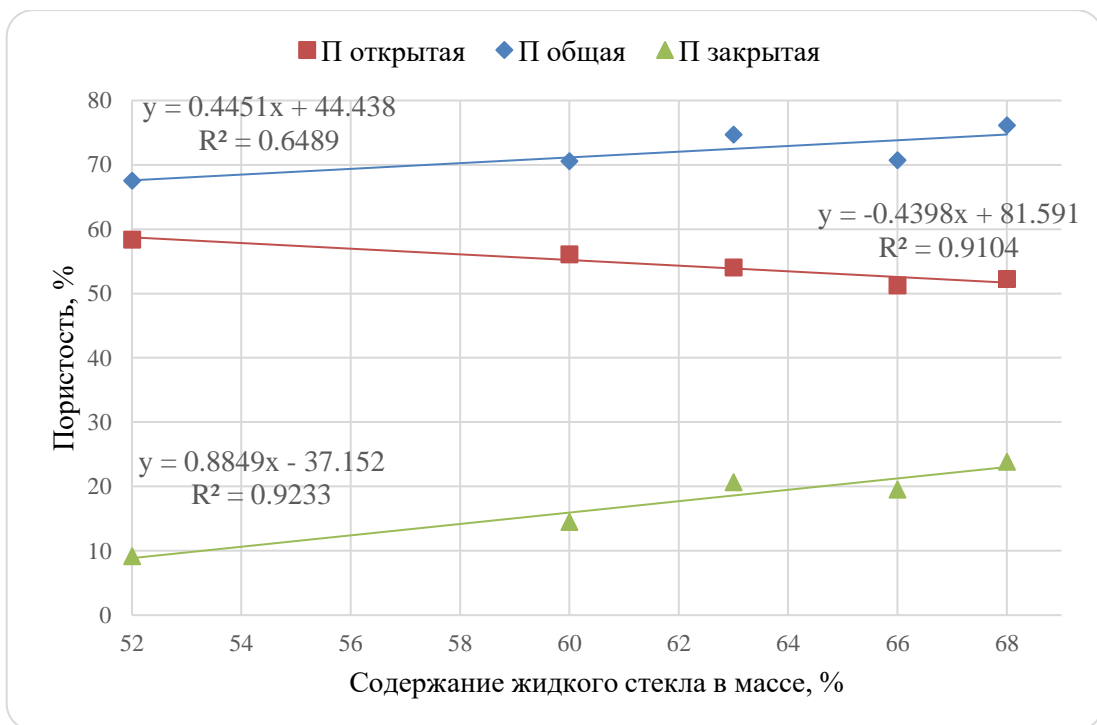


Рис. 3.31 Зависимость общей, открытой и закрытой пористости теплоизоляционного материала от содержания жидкого стекла (модуль 2,62, плотность 1,335 г/см<sup>3</sup>), при Кв=4, концентрации пенообразователя Спо= 8% и длительности вспенивания 10 секунд.

Достигнуть одной и той же величины Кв можно при большей концентрации ПБ-Люкс и существенно меньшей длительности вспенивании или при меньшей

концентрации ПАВ и большей длительности перемешивания. Выбор технологии вспенивания будет экономическими параметрами. Необходимо отметить, что формирование пены во времени происходит таким образом, что вначале перемешивания образуется более крупнопористая пена, а с увеличением длительности перемешивания все в большей степени возрастает доля более мелких пор и формируется масса, напоминающая мусс. С увеличением доли жидкого стекла общая пористость растет за счет роста исключительно закрытой пористости, которая представлена именно во вспененном связующем. При этом открытая пористость либо не изменяется, либо немного падает (рис. 3.31) а счет уплотнения материала в результате проседания более крупнопористой массы вяжущего.

Зависимости коэффициента теплопроводности от доли содержания волластонита в массе при разных условиях вспенивания приведены на рис. 3.32. Легко заметить, что характер этих кривых коррелирует с зависимостями кажущейся плотности от содержания волластонита (рис.3.29), что вполне логично.

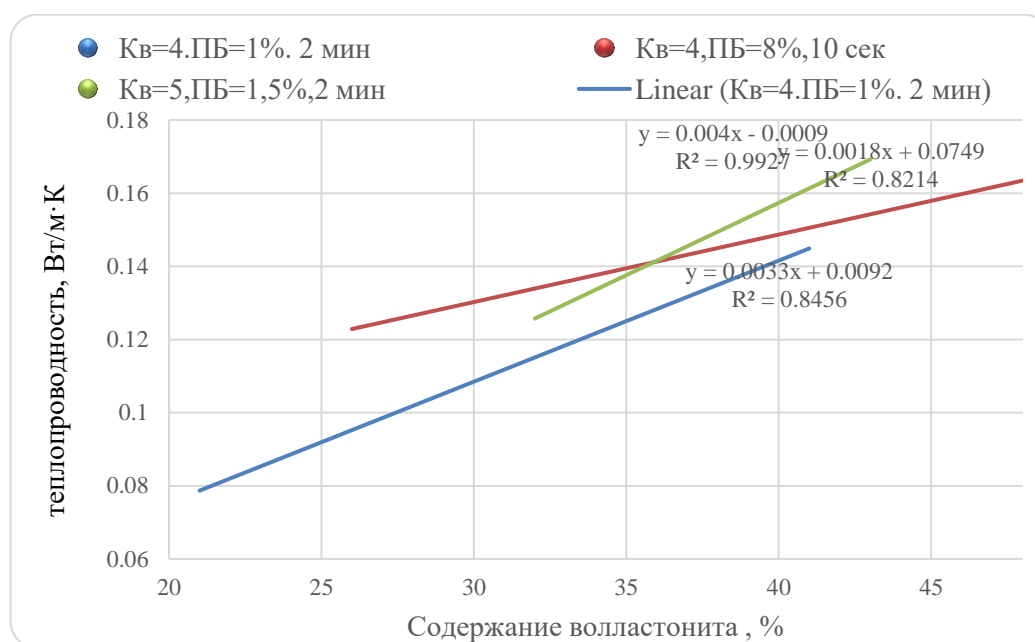


Рис. 3.32 Зависимость коэффициента теплопроводности теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью 1,335 г/см<sup>3</sup> от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах вспенивания (Кв) и длительности вспенивания

Все факторы, влияющие на кажущуюся плотность, и характер их влияния являются справедливыми и для теплопроводности. Материал с более высокими теплозащитными свойствами был получен при содержании волластонита в массе

20-30 % при  $K_v=4$ , при чем лучше использовать концентрацию ПАВ на уровне 1-1,5 % от массы жидкого стекла при более длительном времени перемешивания (2 минуты), что обеспечивает получение более мелкопористой и равномерной пены с преимущественно закрытой структурой пор, обладающей большей «несущей способностью».

Для собственно теплоизоляционных материалов более предпочтительной является область составов, обеспечивающих плотность не выше  $0,4 \text{ г/см}^3$  и коэффициентом теплопроводности не более  $0,2 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$  при удовлетворительной прочности. С этой точки зрения, судя по приведенным результатам, содержание волластонита в массе должно быть ниже 25 %. В связи с этим следующий эксперимент предусматривал снижение доли волластонита в составе формовочной массы. При этом были приготовлены формовочные массы четырех серий (табл. 3.14), в которых варьировалось соотношение между массовой долей раствора силиката натрия стекла ( $M=2,93$ ) и наполнителя в следующих пропорциях: «жидкое стекло: волластонит = 83 %: 17 %; 80 %: 20 % и 77%: 23 %. Отвердитель ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) добавляли в количестве 15 % от массы жидкого стекла. Пенообразователь (ПБ-Люкс) дозировали в количестве 2, 4, 6 и 8 % от массы жидкого стекла (сверх 100%). Параметры отражены в табл. 3.14.

Таблица 3.14

Параметры условий вспенивания для серий 1-4

№серии	1	2	3	4
$\rho$ , жидкого стекла, $\text{г/см}^3$	1,385	1,385	1,385	1,485
Концентрация ПБ-Люкс, % от массы жидкого стекла	2	4	6	8
Коэффициент вспенивания, $K_v$	3	4	4,5	2,3

Необходимо отметить, что в серии 4 плотность жидкого стекла была заметно выше, чем во всех остальных. Поэтому даже при высокой концентрации пенообразователя (8%) увеличение объема массы соответствовало  $K_v=2,3$ . Как указывалось выше, при плотности раствора силиката натрия выше  $1,46 \text{ г/см}^3$  вспенивание затруднено, поэтому свойства образцов серии 4 выбиваются из общего ряда. Результаты исследований характеристик затвердевших пеномасс приведены на рис 3.33-3.37.



Результаты этого эксперимента позволили определить нижний предел концентрации волластонита — при содержании этого наполнителя менее 16-17% образцы не имели прочности и при высыхании становились очень хрупкими.

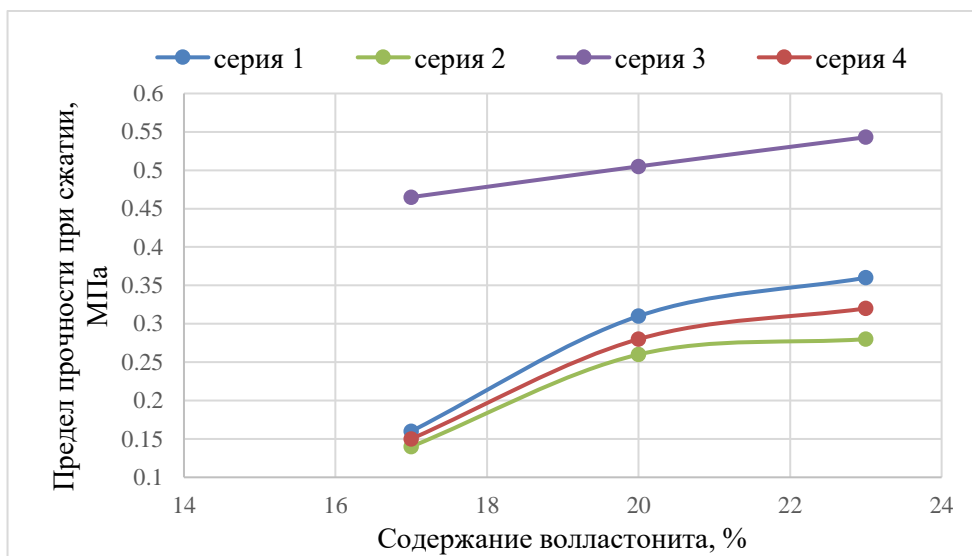


Рис. 3.33. Зависимость предела прочности при сжатии от содержания волластонита

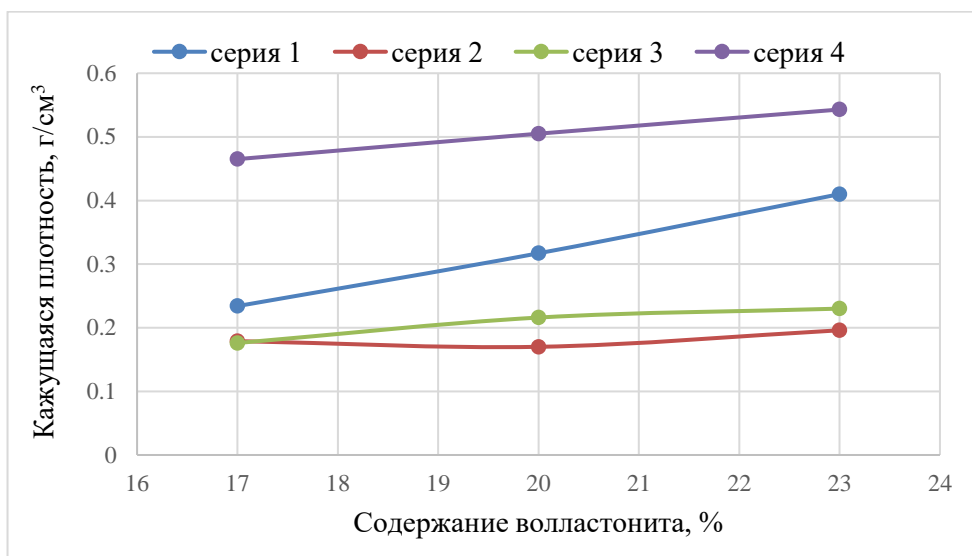


Рис. 3.34. Зависимость кажущейся плотности от содержания волластонита

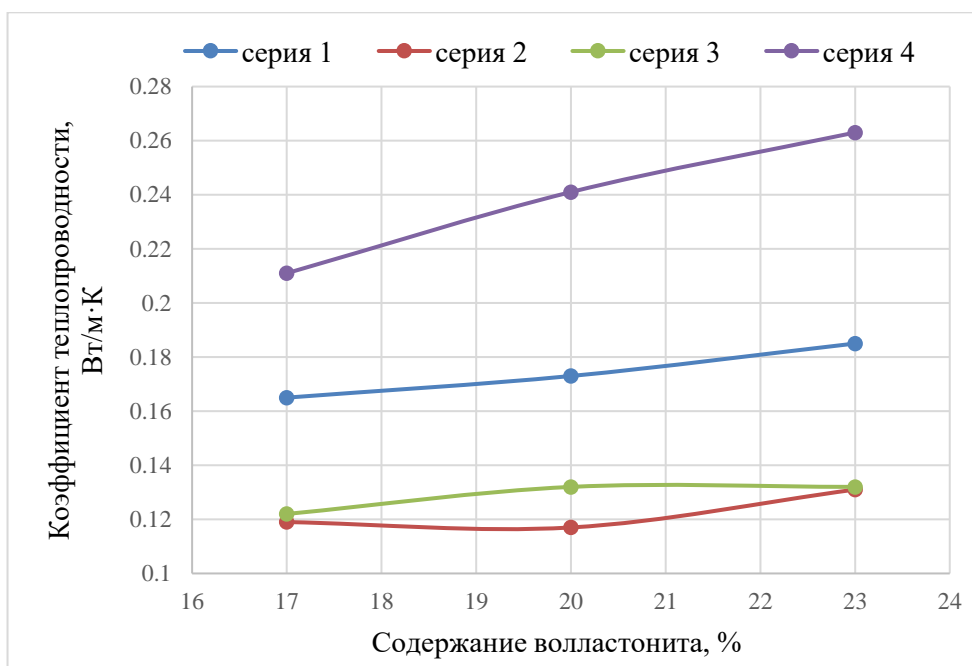
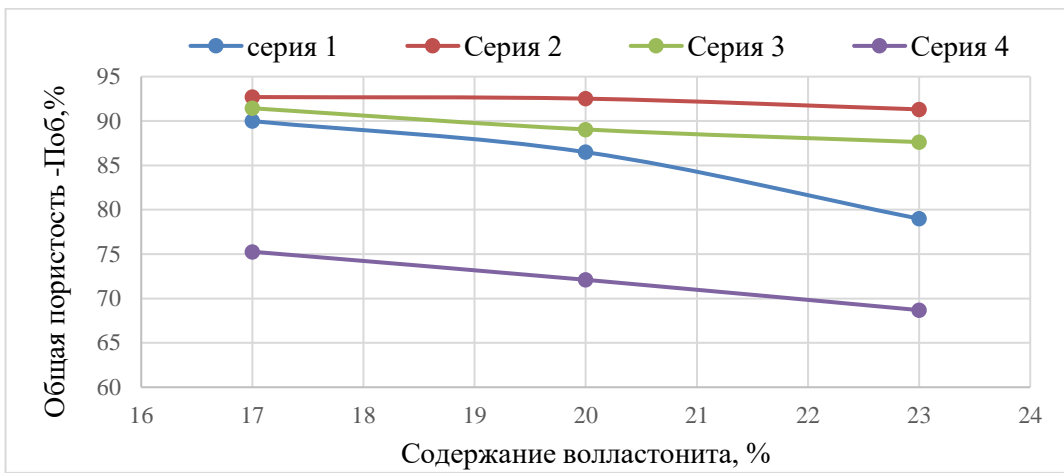
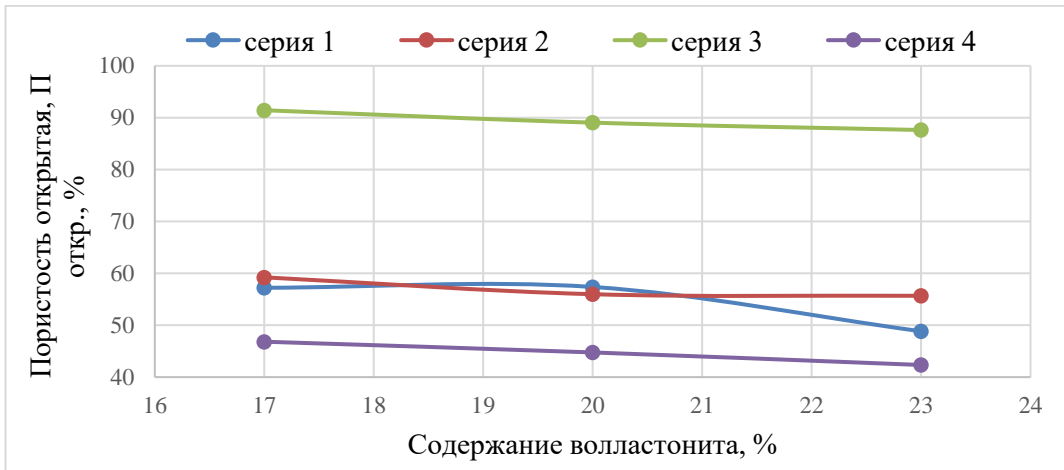


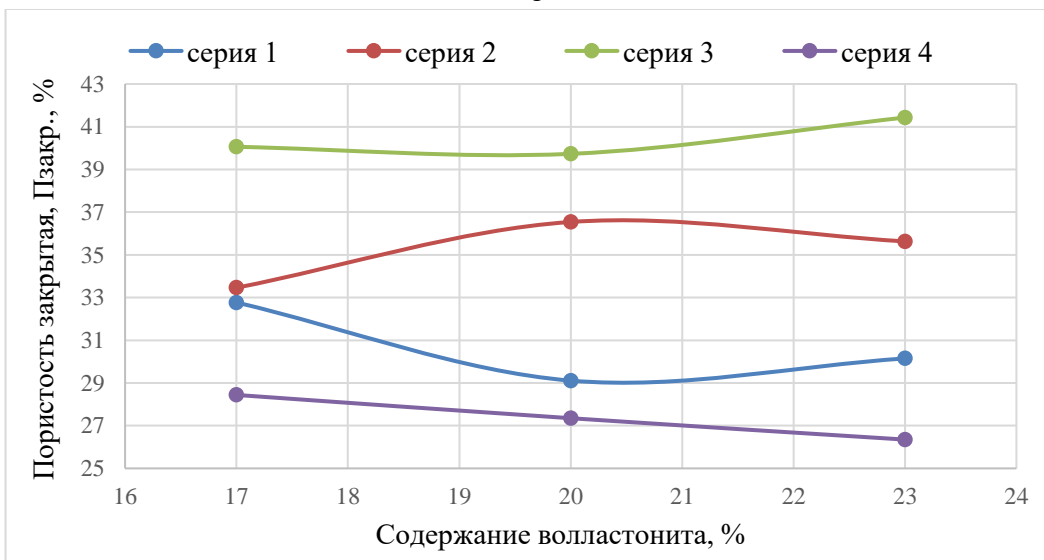
Рис. 3.35. Зависимость коэффициента теплопроводности от содержания волластонита



а



б



в

Рис. 3.36  
Зависимость и общей (а),  
открытой (б) и  
закрытой (в)  
пористости от содержа-  
ния вол-  
ластонита

В исследованном узком диапазоне составов закономерно изменяются свойства материала — с увеличением доли наполнителя в массе и уменьшением коэффициента вспенивания увеличивается прочность и кажущаяся плотность, а теплопроводность и пористость снижаются, впрочем, незначительно, поскольку варьирование состава незначительно. Но и этих условиях можно сказать, что доля волластонита в меньшей степени влияет на эти свойства, плотность раствора

жидкого стекла и коэффициент вспенивания — более значимые факторы. В итоге можно сделать вывод, что при доле волластонита в диапазоне 17 – 23% можно получать теплоизоляционный материал с пористостью 75-95%, плотностью 0,15 – 0,4 г/см<sup>3</sup> и теплопроводностью 0,10 – 0,14 Вт/м•К, но образцы при этом имели невысокую прочность на уровне 0,15 – 0,35 МПа. Снижение коэффициента вспенивания и увеличение концентрации силиката в жидком стекле позволяет повысить прочность до уровня 0,5 МПа с одновременным повышением величины  $\lambda$  до значений порядка 0,25 Вт/м•К.

Микроструктуру образцов в этом диапазоне составов может быть проиллюстрирована рисунком 3.37.

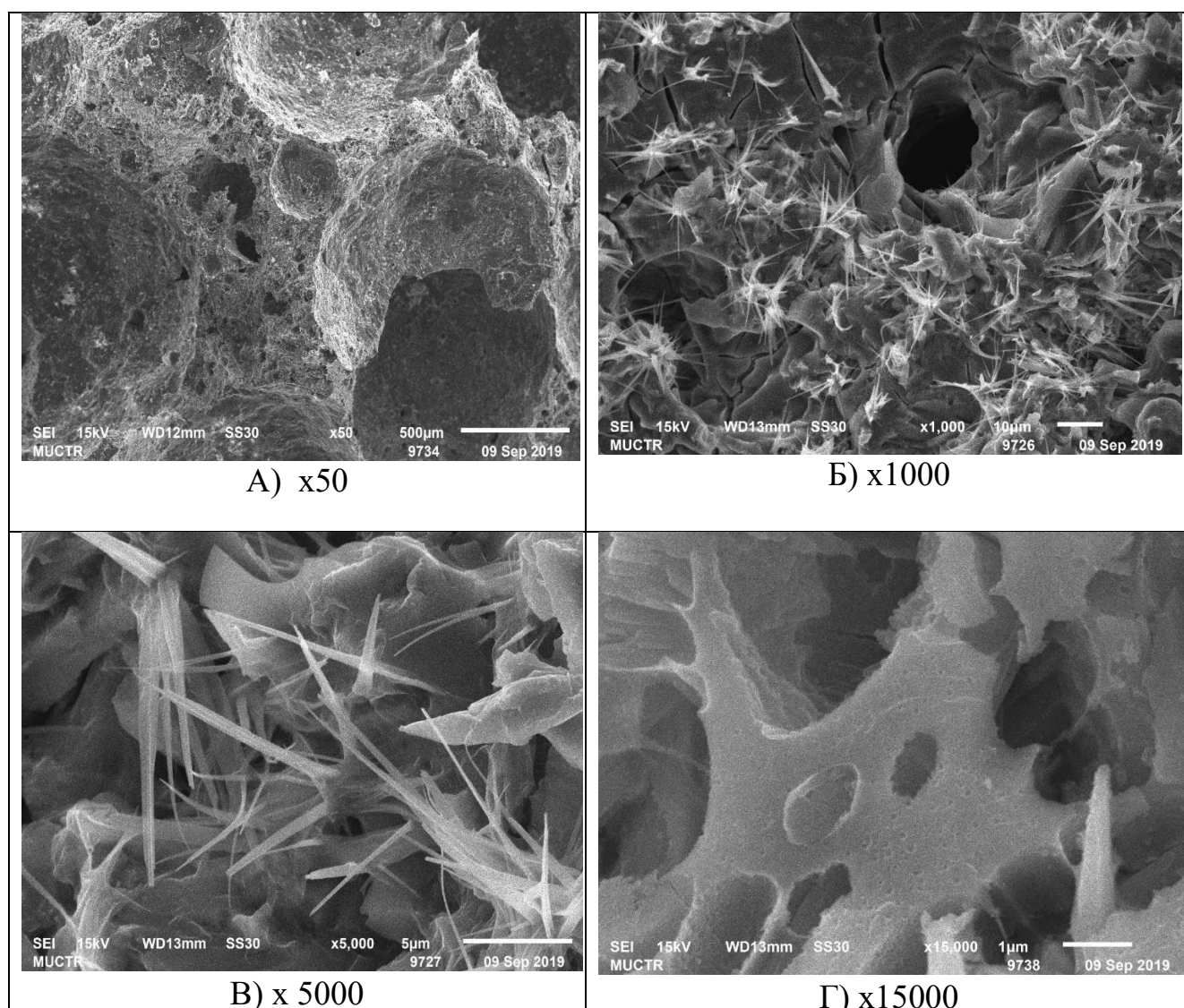


Рис. 3.37 Микроструктура образца теплоизоляционного материала на основе волластонита (20%) и вспененного ( $K_v=4$ ) жидкого стекла с модулем  $M=2,93$  и плотностью 1,385 г/см<sup>3</sup>

Фазовый состав затвердевшего и высушенного материала представлен матрицей ксерогеля кремневой кислоты, игольчатыми кристаллами волластонита и кубическими кристаллами второго продукта реакции NaF, количество которых невелико.

Поровая структура представлена порами разных размеров, которые возникли по разным причинам. Самые крупные поры образованы при механическом взбивании пены, они имеют размер от 200 до 1000 мкм (рис.3.37 А). Матрица кремнегеля не является монолитной, а носит, скорее, блочный характер, который является результатом высыхания кремнегеля после его коагуляции — это поры, которые хорошо видны на рис. (рис.3.37 Г), их размер находится в пределах нескольких микрон. По сути, они связаны с наличием в исходной системе свободной воды, и чем больше ее в системе, тем более рыхлой является структура при прочих равных условиях. Другими словами, чем более разбавленным является применяемое жидкое стекло, тем больше доля таких пор и общая пористость в целом и тем ниже прочность и коэффициент теплопроводности. Анализ данных микроскопии позволяют утверждать, что именно эти поры разрывают сплошность силикатной матрицы и носят преимущественно открытый сообщающийся характер. Введение заполнителя кальматируют эти поры, что хорошо видно на рис. 3.37 Б и В в случае микроармирования матрицы кремнегеля игольчатыми кристаллами волластонита. На рисунке рис.3.37 Г при увеличении  $\times 15000$  заметны и внутригелевые поры, размер которых можно оценить на уровне десятых и сотых долей микрона.

В силу того, что сам ксерогель кремневой кислоты является материалом не прочным и хрупким, то в формировании прочности особая роль принадлежит наполнителю, то есть его прочности и количеству. В отличие от мягких и непрочных частиц перлита и вермикулита индивидуальная прочность волластонита намного выше, кроме того, его удлиненные кристаллы оказывают микроармирующее действие. Поэтому при больших количествах этого наполнителя (более 50%) можно получать материал с прочностью более 10 МПа, но при этом снижаются теплозащитные свойства.

Обобщая экспериментальные данные, приведенные в этом разделе, можно сделать следующие выводы.

- Использование в качестве наполнителя волластонита в количестве от 15 до 40 % позволяет на основе вспененного и химически объемно отвержденного натриевого жидкого стекла получать теплоизоляционные материалы с широким спектром свойств, простирающихся от класса Б средней теплопроводности (0,06 до 0,115 Вт/м·°К) до класса В повышенной теплопроводности (от 0,115 до 0,175 Вт/м·°К) и по прочности в пределах от 0,1 до 6-8 Мпа. Увеличение доли волластонита сверх 40-45 % переводит материал уже в разряд облегченных строительных материалов.
- Дисперсность частиц волластонита должна находиться на уровне 10-30 мкм, поскольку этот минерал имеет повышенную плотность, и более крупные агрегаты приводят к разрыву пленок пены и ее оседанию (разрушению).
- Коэффициент вспенивания в пеномассах на основе волластонита должен находиться на уровне 3-4, выход за пределы этого диапазона приводит или к заметному снижению прочности, либо к снижению теплозащитных свойств. Для получения материала можно использовать жидкие стекла с силикатными модулями, отвечающими требованиям ГОСТ, при этом плотность должна находиться в пределах 1,35-1,45 г/см<sup>3</sup>.
- Наиболее значимыми факторами при создании теплоизоляционных материалов по этой технологии являются доля волластонита, плотность жидкого стекла (концентрация силиката) и коэффициент вспенивания.
- Поровая структура материала имеет сложный характер, сочетающий в себе макро-, микро- и субмикropористость, что обусловлено разными причинами их возникновения. Общая пористость в образцах с волластонитовым наполнителем для разных составов находится в пределах 75-95% при кажущейся плотности материала от 0,18 до 0,7 г/см<sup>3</sup>.

### ***3.3.2 Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла и отходов муллитовых огнеупоров.***

К минералам, имеющим габитус кристаллов, приближающийся к игольчатому, относится муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), который является важной фазой таких керамических материалов, как шамот, фарфор, муллитовые огнеупоры. Он кристаллизуется в ромбической сингонии в виде частиц от призматической до игольчатой формы и отличается достаточно высокой плотностью —  $3030 \text{ кг/м}^3$  и твердостью 6—7 по шкале Мооса. Выбор этого минерала в качестве наполнителя был обусловлен также тем, что его использование может привести к повышению верхней температурной границы использования теплоизоляционного материала. Не мало важным критерием для конкурентоспособности материала также является цена наполнителя, поэтому в работе в качестве наполнителя были выбраны отходы муллитового огнеупора.

Дробленый муллитовый огнеупор тонко измельчали в шаровой фарфоровой мельнице до удельной поверхности  $4650 \text{ см}^2/\text{г}$ . Однако следует отметить, что это очень трудно измельчаемый материал. Расход электроэнергии на тонкий помол отходов муллитового огнеупора значителен, что является отрицательным моментом, но утилизация отходов в экологическом плане имеет свой положительный эффект.

Оптическая микроскопия (рис. 3.38) показала, что частицы муллитового порошка имеют преимущественно призматическую форму и осколочную вследствие помола форму.

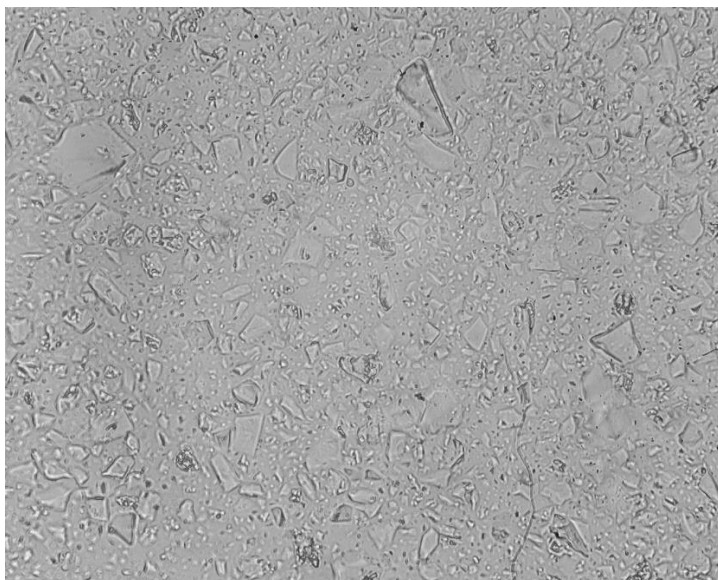


Рис. 3.38. Оптическая микроскопия молотого муллитового огнеупора

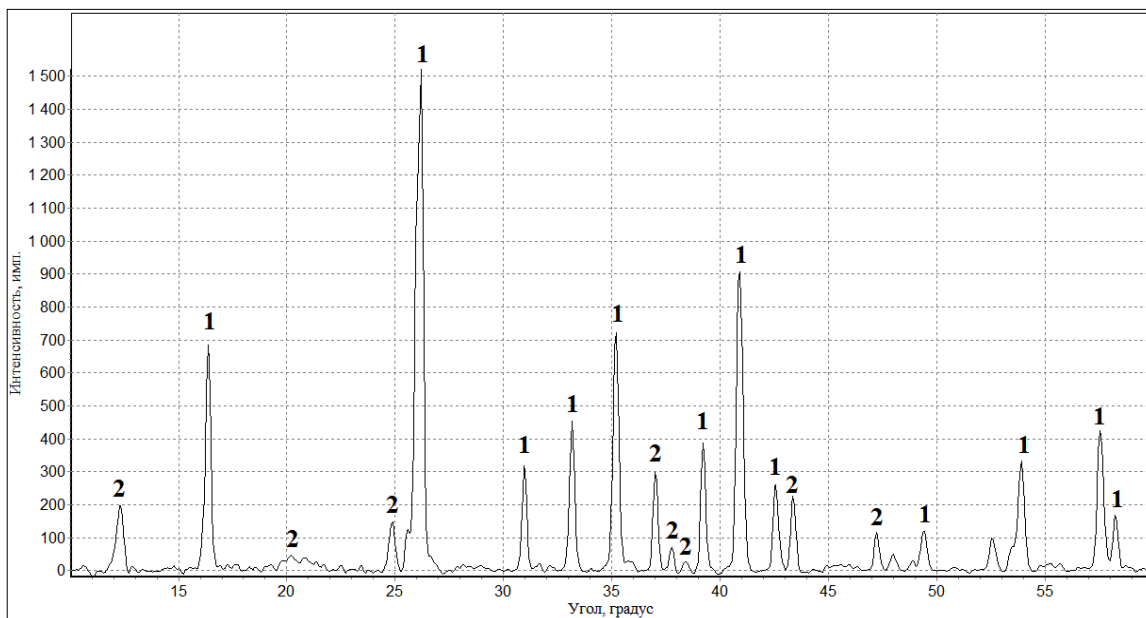


Рис. 3.39. РФА молотого кирпичного огнеупора. Обозначения фаз: 1 — муллит; 2 — каолинит

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошка показал (рис. 3.39), что материал состоит из муллита с высокой степенью кристалличности и с небольшими примесями каолинита, из которого был получен этот огнеупор.

В предварительном была исследована эксперименте сама возможность использования муллита в композиции с отверждаемым жидким стеклом и оценены характеристики плотного материала без применения вспенивания. Это необходимо было для того, чтобы иметь представление о предельных значениях свойств, которые могут быть достигнуты в этой системе. При этом соотношение «жидкое стекло: муллит» выбиралось, исходя из влажности, обеспечивающих литьевой способ формования. Эти результаты приведены в табл. 3.15

Таблица 3.15.

Составы и характеристики *плотного* материала на основе жидкого стекла и муллита

Жидкое стекло			Na <sub>2</sub> SiF <sub>6</sub> (% от ж.с)	Муллит, %	Прочность при сжатии (МПа), сутки			Прочность при изгибе (МПа), сутки			Кажущаяся плотность (г/см <sup>3</sup> )	Коэффициент теплопроводности (Вт/м·К)
%	М	ρ, г/см <sup>3</sup>			3	14	28	3	14	28		
30	2,62	1,335										
30	2,93	1,40	15	70	27,4	36,3	48,3	5,6	6,5	10,2	1,951	0,734

Эти результаты позволяют сделать вывод о том, что использование муллитсодержащих материалов в композиции с жидким стеклом обеспечивает получение материала с прочностью на уровне пордандцементных составов.

Такие материалы можно отнести к быстротвердеющим композициям, поскольку основной набор прочности происходит за первые 5-7 суток. Прочность при сжатии образца на молотом огнеупоре через 3 месяца составила 46 МПа и на изгиб – 10,2 МПа.

Такой материал является достаточно жаростойким и может быть использован до температуры 1000 °С. Его нельзя отнести собственно к огнеупорам керамического типа, но среди искусственных камней на основе минеральных вяжущих веществ гидратационного твердения (портландцемент, гипсовые, известковые вяжущие, автоклавные силикатные материалы) отличается повышенной стойкостью к достаточно высоким температурам.

Учитывая результаты предыдущего эксперимента, на основе этой системы были изготовлены образцы при механическом вспенивании связующего при существенно меньшем содержании муллита — от 50 до 35 %. При этом использовали натриевое жидкое стекло с модулем  $M = 2,93$  и плотностью  $\rho = 1,40$  г/см<sup>3</sup>. Коэффициент вспенивания составил 4, количество отвердителя — 15% от массы жидкого стекла. Результаты испытания основных свойств приведены на рис. 3.40.

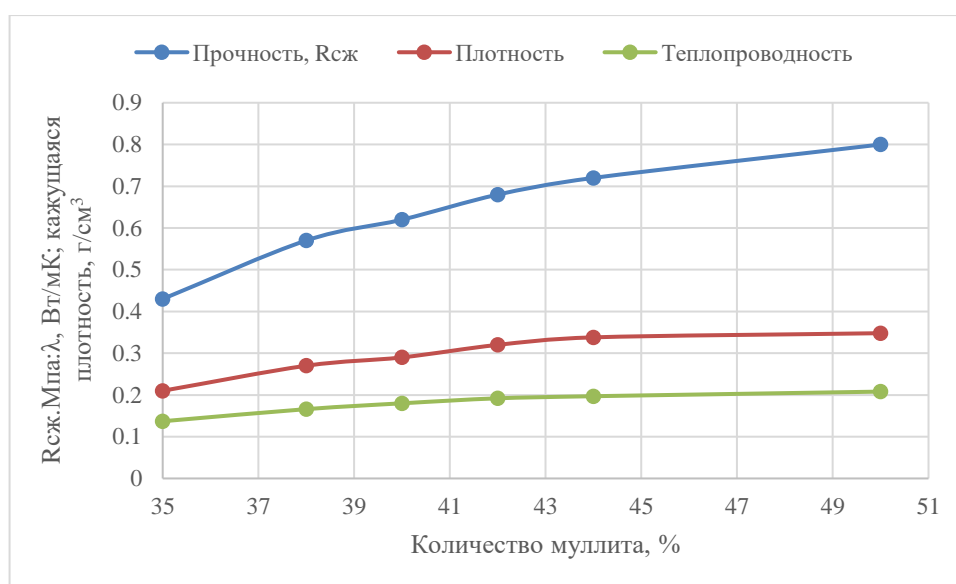


Рис. 3.40 Влияние количества муллита на предел прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ), кажущуюся плотность ( $\rho$ ) и коэффициент теплопроводности ( $\lambda$ ).



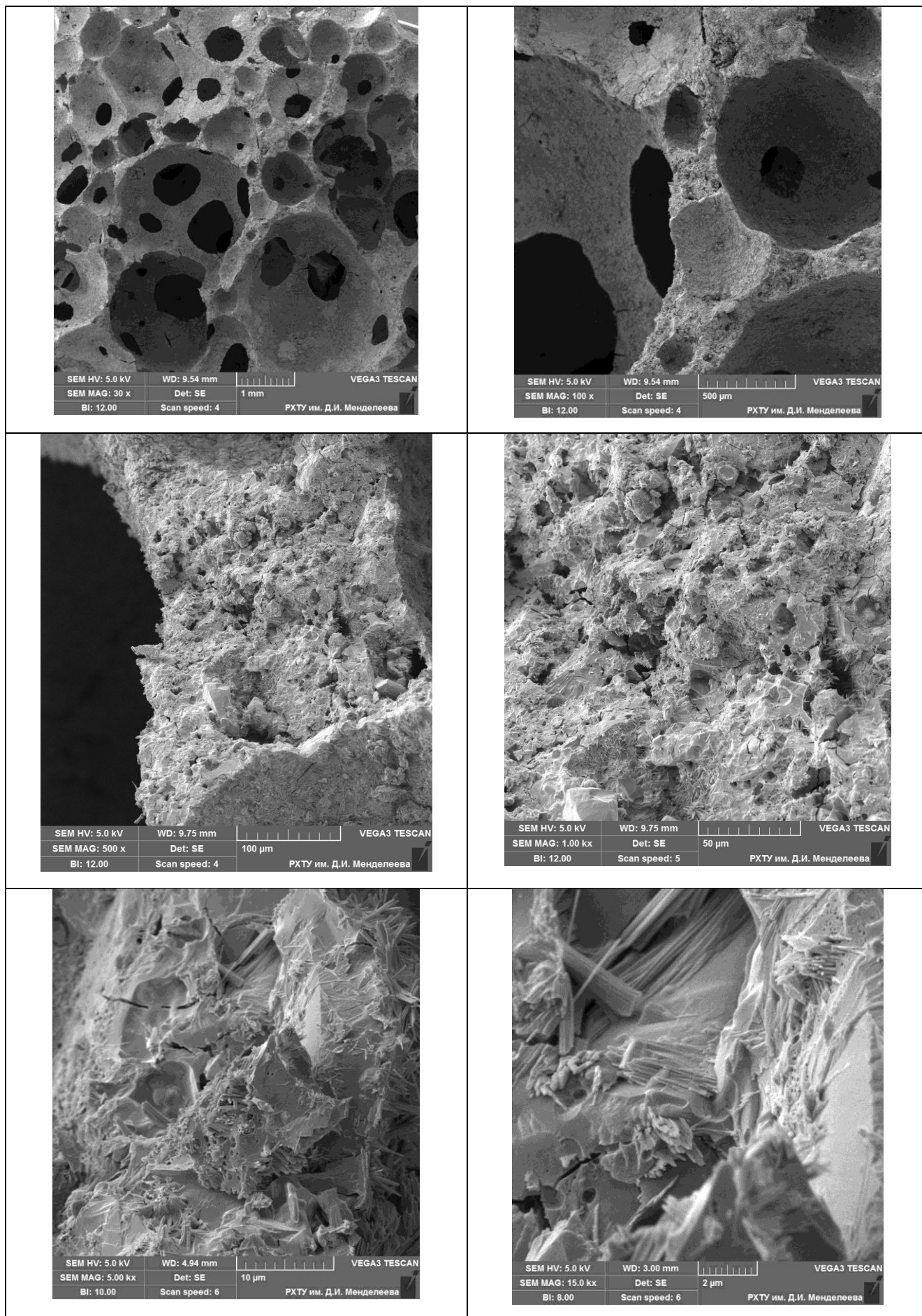


Рис.3.41 Микроструктура образцов теплоизоляционного материала на основе вспученного муллита (М) и жидкого стекла (ЖС с  $M=2,93$  и  $\rho=1,4 \text{ г/см}^3$ ), при  $K_B=4$  и соотношении количеств ЖС/М= 50/50

Данные электронной микроскопии (рис. 3.41) для образца, содержащего жидкое стекло и муллит в массовом соотношении 1:1 и  $K_v=4$ , свидетельствуют о том, что пористость за счет вовлеченного воздуха при вспенивании массы имеет преимущественно замкнутый характер и размер пор изменяется от 0,3 до 3 мм. Стенки пор имеют толщину от нескольких десятых до 1 мм. Они сложены игольчатыми кристаллами муллита, хорошо видимыми при больших увеличениях, и силикатной связкой. Как и при использовании волластонита в стенках пор усадочных трещин не наблюдается и структура достаточно плотная.

Сопоставляя результаты экспериментов по введению в состав пеномасс волластонита и муллита, можно прийти к следующим заключениям:

- Использование этих наполнителей в количествах от 35 до 50 % позволяет получить материал со сходными теплофизическими свойствами — коэффициент теплопроводности находится в пределах от 0,13 до 0,19 Вт/м·К, что позволяет отнести их к теплоизоляционным материалам.
- Однако плотности и прочностные показатели сравниваемых составов существенно отличаются — использование волластонита обеспечивает получение более плотных (0,6-0,75 г/см<sup>3</sup>) и на порядок более прочных (5-7 МПа) материалов. Это объясняется тем, что эффект микроармирования в случае применения кристаллов волластонита с большим соотношением длины игл к их толщине является более выраженным для этого наполнителя по сравнению с призматическими обломочными кристаллами муллита.
- Очевидно, что снижение количества муллита до уровня 20±3% безусловно приведет к снижению величины  $\lambda$  до уровня 0,1 Вт/м·К, но при этом прочность таких материалов будет существенно ниже, чем при использовании волластонита.
- Проведенные исследования по поведению материалов на основе муллита при нагреве до 1000°C и выдержке в течение 30 минут показали, что образцы лишь немного увеличились в объеме, но не разрушились и не растрескались, что позволяет повысить

температурную область применимости таких материалов вплоть до этой температуры.

- В целом применение волластонита в количестве от 17 до 50 % в составе пеномасс на жидком стекле позволяет получить целую линейку материалов с желаемым сочетанием таких свойств, как прочность, плотность, пористость и теплопроводность, которые могут найти применение в разных областях, в зависимости от требований, предъявляемых к ним.
- Использование отработанных муллитовых огнеупоров также вполне правомерно, однако по сочетанию свойств этот наполнитель уступает природному волластониту, но такое применение позволяет решить экологическую проблему утилизации этих отходов, однако необходимо учесть, что такой материал очень трудно измельчается.

### **3.4. ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ И МОДИФИЦИРОВАННОГО ВСПЕНЕННОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА**

Результаты экспериментов, изложенные в предыдущих главах, показали, что практически для всех составов в отношении динамики набора прочности наблюдается следующее явление — в первые трое суток прирост прочностных характеристик происходит быстро и к 14 суткам достигает максимума, а затем показатели снижаются. Это связано с постепенным уплотнением материала матрицы и удалением из кремнегеля воды при высыхании. При этом в геле развиваются усадочные трещины, что ведет к ослаблению структуры, при этом материал приобретает повышенную хрупкость, что присуще природе кремнегеля. Даже при введении в пеномассы достаточно прочных наполнителей в количестве, обеспечивающем сравнительно низкую плотность и хорошие теплозащитные свойства, не удается достичь относительно высоких прочностных свойств.

В связи с этим одним из путей, позволяющих уменьшить эффект снижения прочности и тем самым повысить итоговые показатели, является модифицирование самого жидкого стекла такими добавками органического происхождения, которые при полимеризации в матрице кремнегеля сформировали самостоятельную сетку, которая бы максимальным образом препятствовала растрескиванию силикатного геля при его высыхании и снижала бы в целом хрупкость матрицы.

Выбор таких модификаторов достаточно широк. Это могут быть смолы разных классов органических полимеров, латексы, кремнийорганические соединения. По судя по данным, приведенным в работах [120-121].

Достаточно прочные композиции на основе жидкого стекла получаются при его модифицировании эпоксидными и полиэфирными смолами. При этом автор рекомендует в качестве оптимальной концентрации модификатора от 5 до 10% от массы жидкого стекла. Для оценки возможного максимального эффекта упрочнения мы использовали 10% добавку к жидкому стеклу эпоксидной смолы марки ЭДП-20. Последовательность приготовления массы была следующей: в начале смешивали смолу с инициатором ее твердения в соотношении 10:1, затем при интенсивном перемешивании с помощью миксера вносили добавку в жидкое стекло, одновременно добавляли пенообразователь и кремнефтористый натрий,

увеличивали скорость мешалки и взбивали пену в течение 2 минут, в конце постепенно вводили наполнители, в качестве которых использовали волластонит и перлит. При этом коэффициент вспенивания составлял 4. В качестве образцов сравнения выступали образцы на основе не модифицированного жидкого стекла, близкие по составу. Результаты эксперимента отражены в табл. 3.16.

Таблица 3.16.

Составы и свойства материалов на основе не модифицированного и модифицированного добавкой 10 % эпоксидной смолы ЭПД-20 жидкого стекла с волластонитом (В) и перлитом(П) при величине  $K_B=4$

Жидкое стекло			Наполнитель		ЭДП	Прочность сжатия, $R_{сж}$ , МПа			$\rho_{каж}$ , г/см <sup>3</sup>	$\lambda$ , Вт/м·К	П общ	П откр
М	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	%	Вид	%		3сут.	7сут.	28сут.				
2,62	1,335	60	В	40	0	3,46	5,49	4,23	0,48	0,158	77,3	52,8
2,62	1,335	60	В	40	10	4,21	5,83	6,02	0,65	0,201	67,5	46,4
2,29	1,452	60	П	40	0	0,13	0,37	0,31	0,47	0,131	85,8	54,1
2,62	1,335	60	П	40	10	1,76	1,76	1,84	0,54	0,160	75,2	47,6

Эти результаты свидетельствуют о том, что эпоксидная смола этой марки действительно обеспечивает существенный прирост прочности, особенно для составов на основе перлита, где величина  $R_{сж}$  возрастает примерно в 6 раз по сравнению с контрольным образцом, несмотря на то что последний готовился на основе жидкого стекла с более высоким модулем и с более высокой концентрацией силиката. Для образцов на основе волластонита прирост прочности оказался не столь существенным (примерно на 40%), что вероятно связано с тем, что сами контрольные образцы в результате армирования частицами волластонита матрицы имеют гораздо более высокую прочность, в силу чего эффект от модификатора проявлен не столь сильно.

Важным наблюдением является то, что по сравнению с контрольными образцами для составов на основе модифицированного эпоксидной смолой жидкого стекла не наблюдается спадов прочности после одной недели твердения, что подтверждает гипотезу о том, что полимерная сетка внутри матрицы предотвращает образование микротрещин в ней при удалении воды, и работает практически как эффективный микроармирующий компонент.

Однако такая добавка заметно повышает кажущуюся плотность материала (на ~ 15 % для перлита и на ~ 35% для волластонита) и снижает его теплозащитные свойства, но суммарная и открытая пористости образцов снижается не столь существенно.

Такой комплекс свойств вспененных материалов на основе жидкого стекла, модифицированного эпоксидной смолой, позволяет рекомендовать использовать их для областей, где требуется повышенная прочность изделий.

В литературе в качестве модификаторов жидкого стекла рекомендуются также различные виды кремнеорганических добавок [122-123]. В данной работе мы использовали полиметилсилоксан марки ПМС-50, который вводили в жидкое стекло при интенсивном перемешивании непосредственно перед приготовлением пены в количестве от 1,5 до 10 % от массы жидкого стекла. В этом эксперименте в качестве наполнителей использовали волластонит марки М 324 фирмы NYCO Minerals и вспученный перлитовый песок с насыпной плотностью 75-100 кг/м<sup>3</sup>.

На примере пеномасс с перлитом определили оптимальное количество модификатора ПМС-50 с точки зрения прочностных показателей (рис. 3.42).

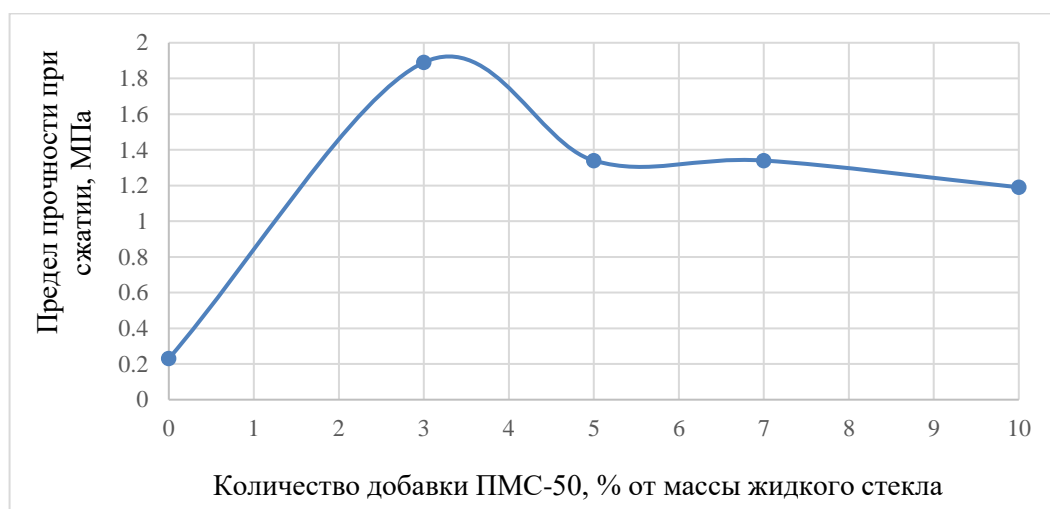


Рис. 3.42 Влияние модифицирующей добавки ПМС-50 на прочность при сжатии теплоизоляционного материала на основе перлита (П) и вспененного жидкого стекла (ЖС) с  $M=2,93$  и  $\rho=1,385\text{г/см}^3$  при коэффициенте вспенивания  $K_B=3$  и соотношении ЖС/П= 77/23

Эти данные свидетельствуют о том, что эффективность такой добавки гораздо выше, чем у эпоксидной смолы — при добавлении к жидкому стеклу 3% ПМС-50 прочность материала возрастает почти на порядок, достигая значений 1,9

МПа, в то время как добавка ЭДП-20 даже при 10% ее содержании обеспечивает прочность при сжатии на уровне 0,5 – 0,6 МПа.

Однако, как и в случае с модификации жидкого стекла эпоксидной смолой, упрочнению существенное увеличение кажущейся плотности и коэффициента теплопроводности (рис. 3.43) до значений примерно 0,5 -0,6 г/см<sup>3</sup> и 0,27-0,33 Вт/м·К, соответственно.

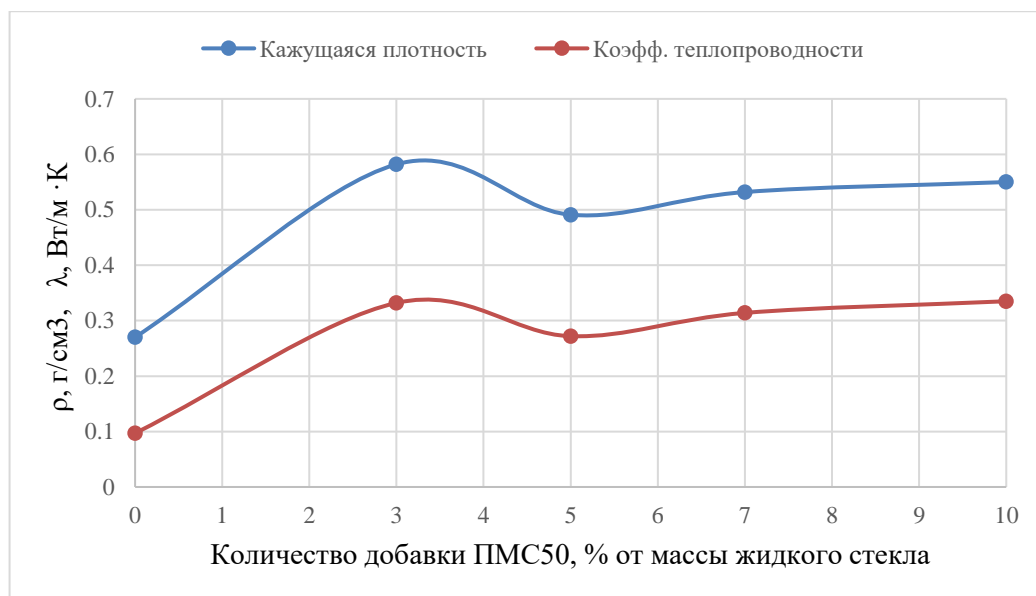
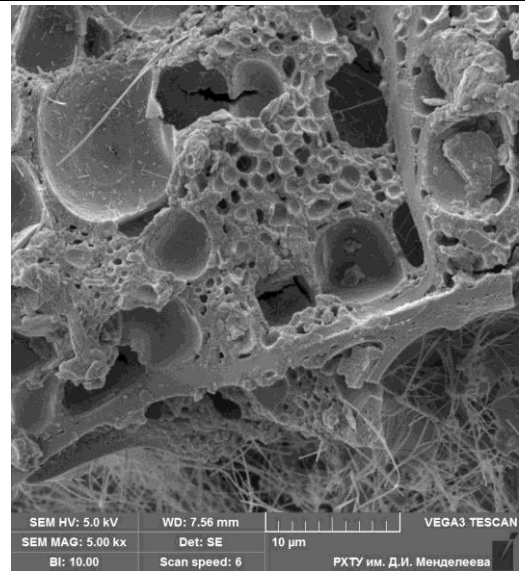
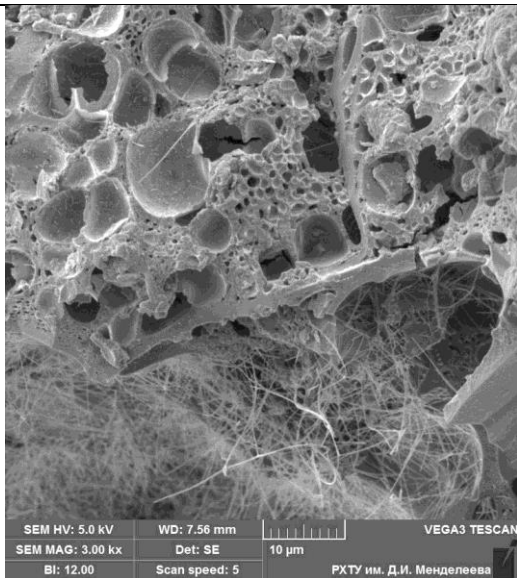
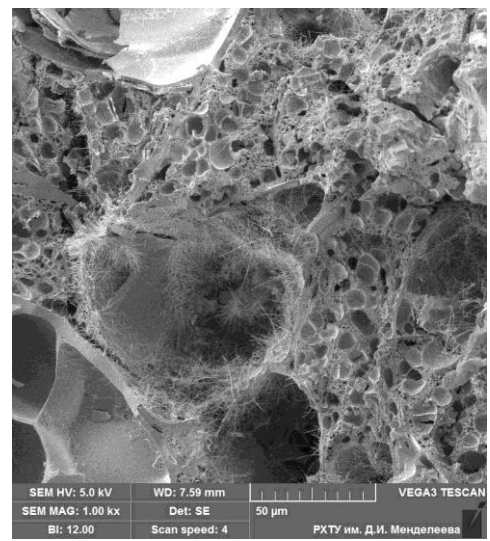
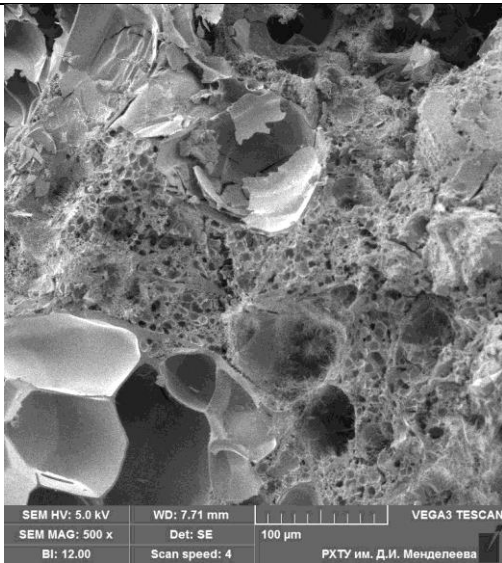
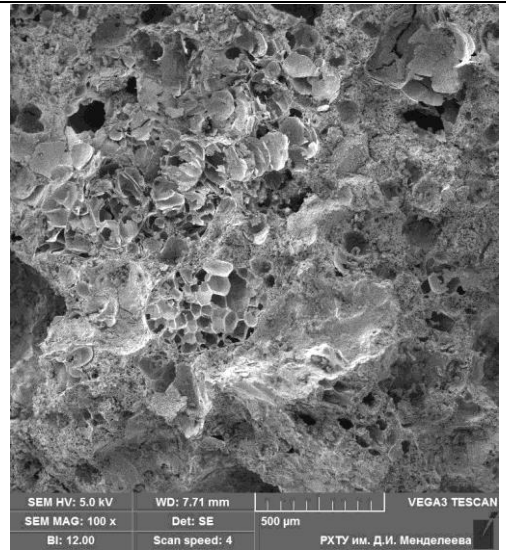
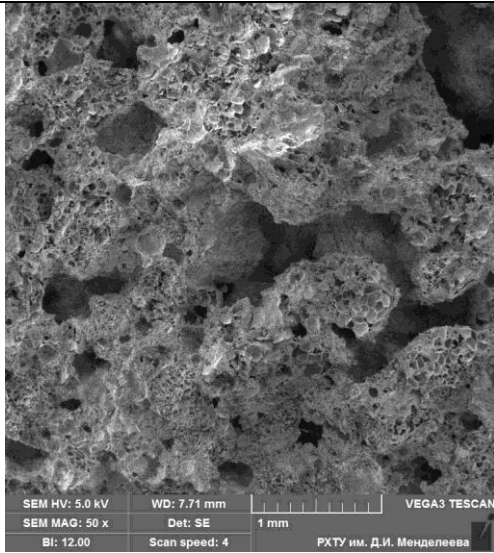


Рис. 3.43 Влияние модифицирующей добавки ПМС-50 на кажущуюся плотность и теплопроводность материала на основе перлита (П) и вспененного жидкого стекла (ЖС) с  $M=2,93$  и  $\rho=1,385$  г/см<sup>3</sup> при коэффициенте вспенивания  $K_v=3$  и соотношении ЖС/П= 77/23

Микроструктура материалов с использованием перлита при разном соотношении «жидкое стекло: перлит» и при разном увеличении приведены на рис. 3.44.

Из этих данных видно, что присутствие модификатора ПМС-50 даже в небольшом количестве ведет формированию гораздо более плотной структуры без видимых микротрещин в структуре матрицы, поскольку их появлению препятствует войлокообразная фаза полимера, что хорошо видно на фото с большим увеличением.



A



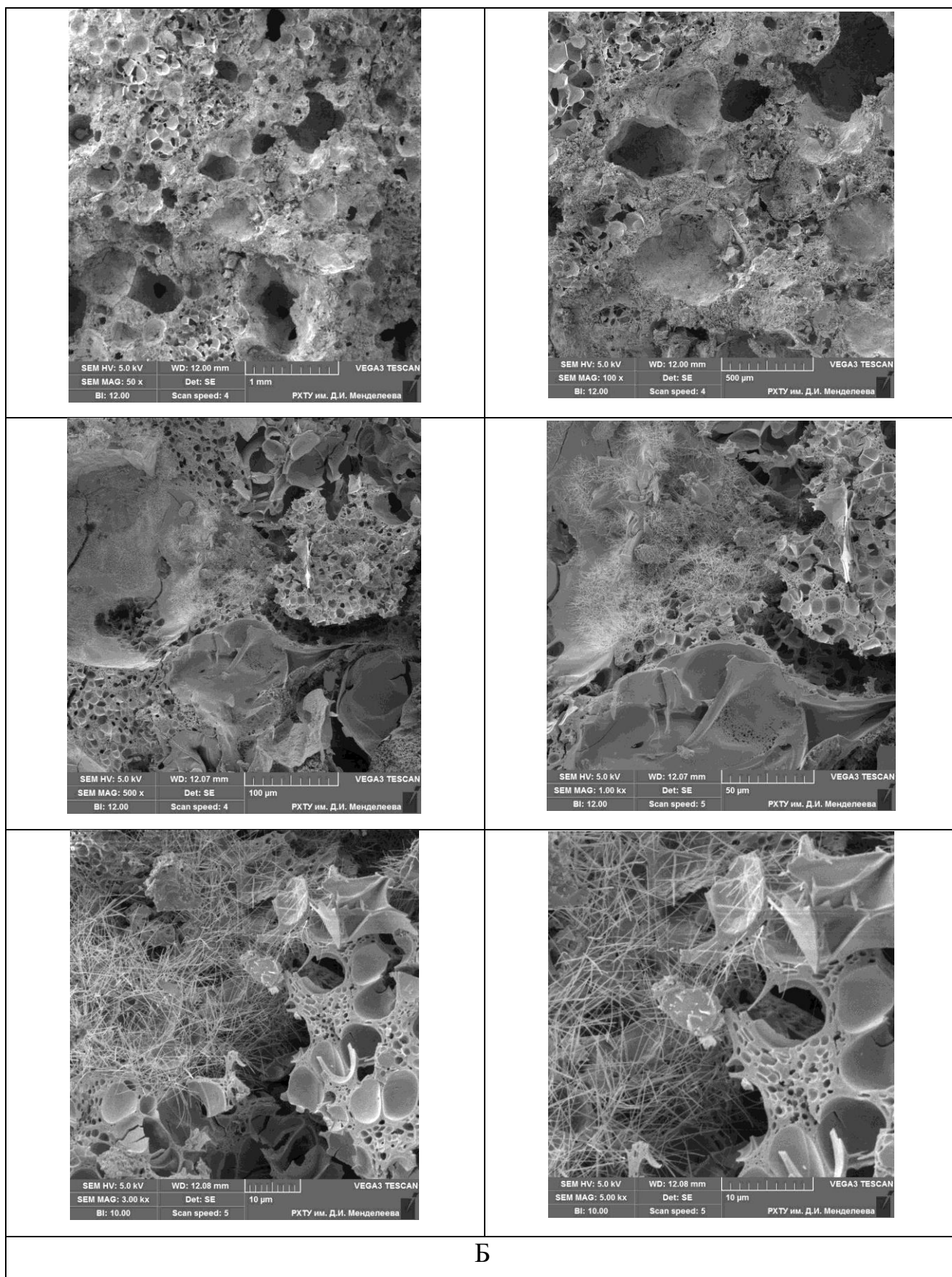


Рис.3.44 Микроструктура образцов теплоизоляционного материала на основе вспученного перлита (П) и жидкого стекла (ЖС с  $M=2,93$  и  $\rho=1,385\text{г/см}^3$ ), модифицированного 3% ПМС-50 при  $K_v=3$  и разным соотношении количеств ЖС/П: А) ЖС/П= 77/23; Б) ЖС/П= 83/17

Еще более явный эффект упрочнения при введении в жидкое стекло кремнеорганической добавки наблюдается на составах, в которых наполнителем является волластонит (рис. 3.45-3.47).

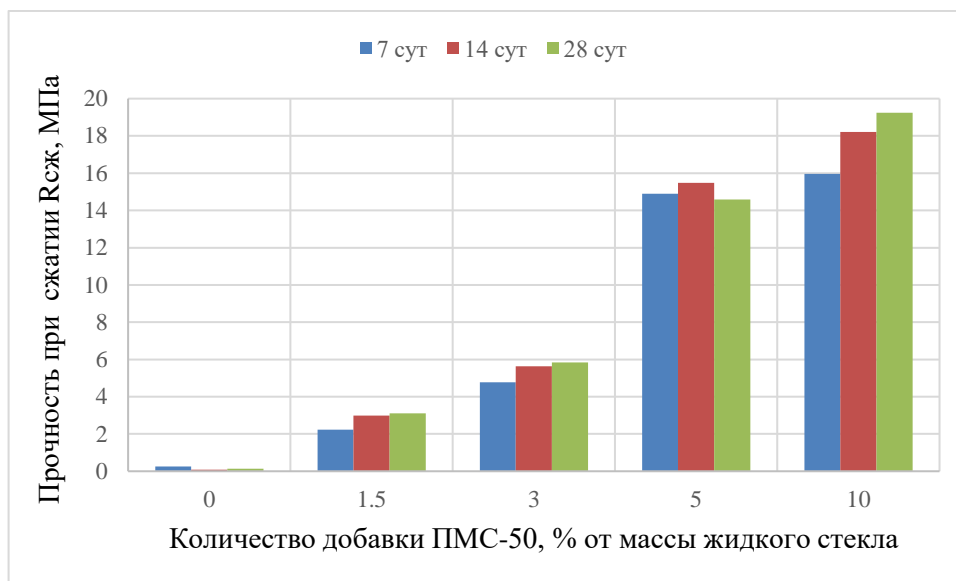


Рис. 3.45 Влияние модифицирующей добавки ПМС-50 на прочность при сжатии теплоизоляционного материала на основе волластонита (В) и вспененного жидкого стекла (ЖС) с  $M=2,93$  и  $\rho=1,385$  г/см<sup>3</sup> при коэффициенте вспенивания  $K_v=4$  и соотношении ЖС/В= 66/34

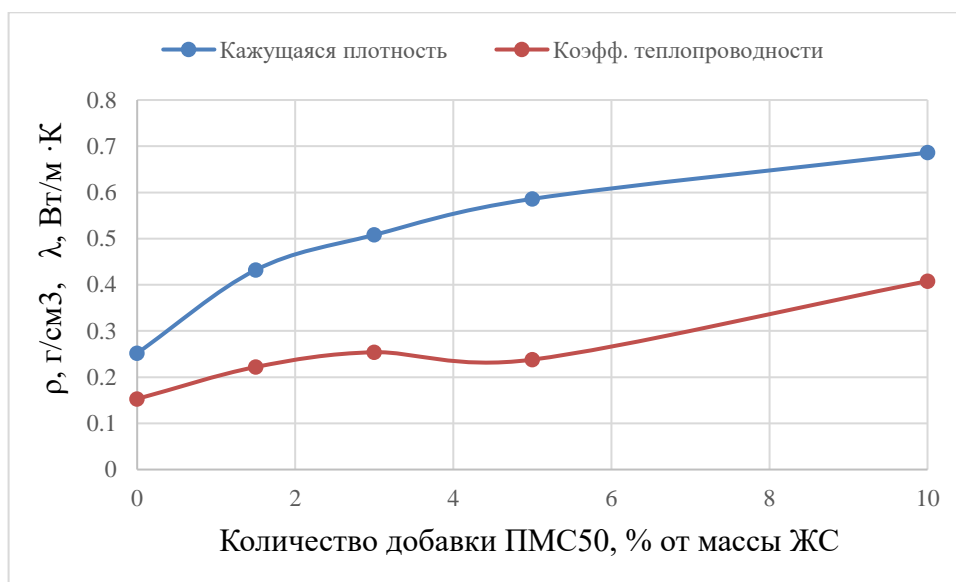


Рис. 3.46 Влияние модифицирующей добавки ПМС-50 на кажущуюся плотность и коэффициент теплопроводности теплоизоляционного материала на основе волластонита (В) и вспененного жидкого стекла (ЖС) с  $M=2,93$  и  $\rho=1,385$  г/см<sup>3</sup> при коэффициенте вспенивания  $K_v=4$  и соотношении ЖС/В= 66/34

Увеличение концентрации такой добавки вплоть до 10% позволяет получать материал с прочностью до 18-19 МПа, но соответственно плотность повышается до

0,7 г/см<sup>3</sup> при величине  $\lambda=0,4$  Вт/м·К (рис. 3.46). Упрочнение материала связано с кумулятивным эффектом микроармирования за счет игольчатых кристаллов волластонита и спутанных новообразований органической составляющей (рис. 3.47).

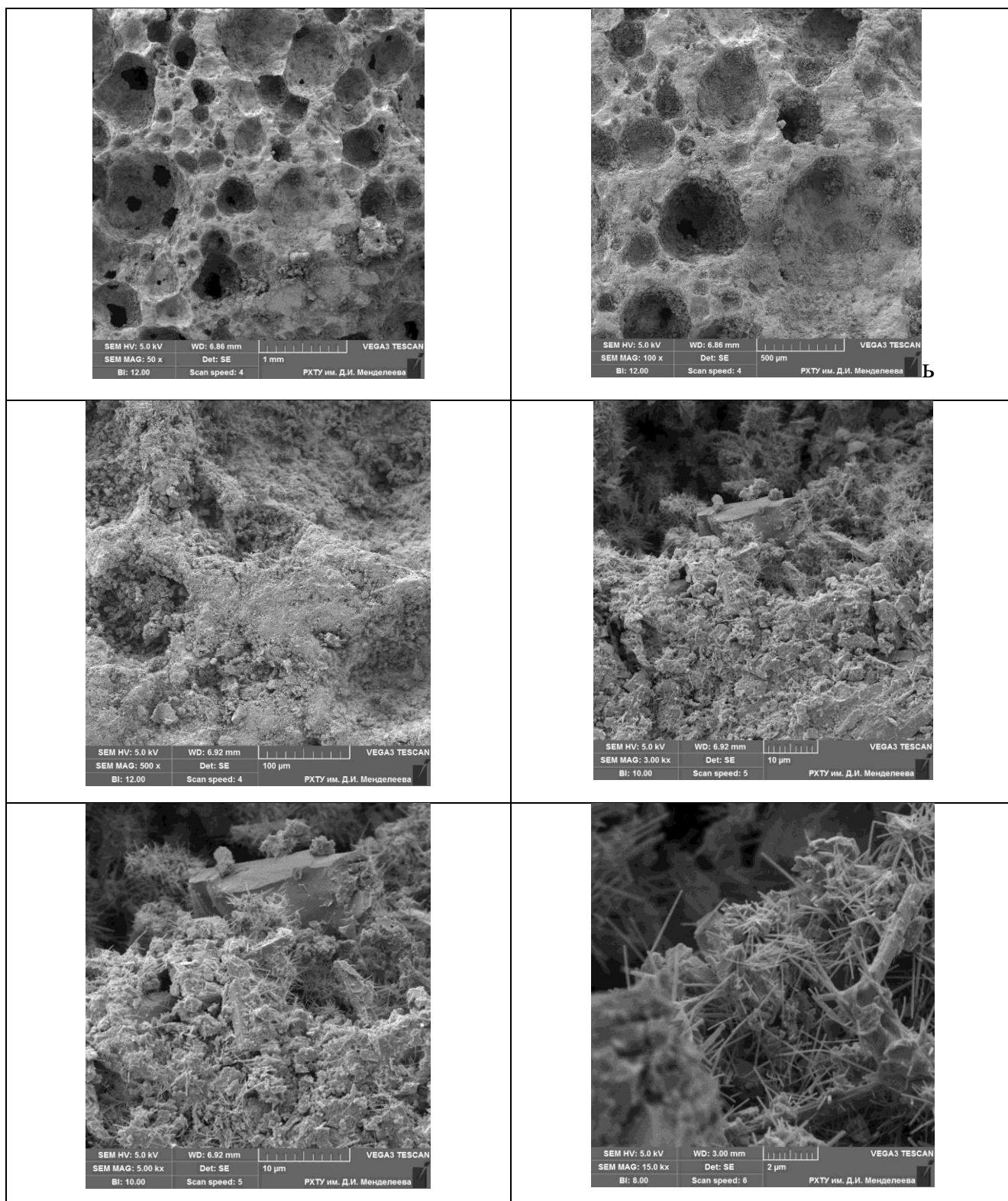


Рис.3.47 Микроструктура образцов теплоизоляционного материала на основе волластонита (В) и жидкого стекла  $M=2,93$  и  $\rho= 1,45$  г/см<sup>3</sup>), модифицированного 3% ПМС-50 при  $K_B=4$  и соотношении количеств ЖС/В: А) ЖС/В= 66/34

Трещиноватость материала, вызванная усадкой силикатной матрицы практически отсутствует, открытая пористость не превышает 46% при суммарной пористости 75-78%.

Таким образом, ПМС-50 в количестве 3-5 % от массы жидкого стекла является эффективной упрочняющей добавкой. Для снижения плотности и повышения теплозащитных свойств можно рекомендовать повышение коэффициентов вспенивания до значений  $K_v=5-6$ . Кроме того, для получения материалов с величиной  $\lambda$  не превышающей 0,15-0,2 Вт/м•К даже при умеренном вспенивании ( $K_v=4$ ) минимальная добавка ПМС-50 в количестве 1-1,5% от массы жидкого стекла позволяет получить достаточно прочный материал на уровне 2-3 МПа.

Экспериментальные результаты, приведенные в этой главе, позволяет сделать следующие выводы:

- модифицирование жидких стекол органическими полимерными добавками является эффективным способом упрочнения теплоизоляционных материалов на основе вспененного жидкого стекла;
- повышение прочностных характеристик объясняется образованием в составе силикатной матрицы органических полимеров в виде спутанных волокон, образующих войлокообразные структуры, которые препятствуют образованию микротрещин при высыхании геля кремневой кислоты, что, в частности, проявляется в том, что при твердении материала не наблюдается спадов прочности;
- использование модифицирующих добавок в составе жидкого стекла для составов, являющихся оптимальными для составов на немодифицированном силикатном растворе, заметно повышают плотность и теплопроводность материала. В связи с этим для получения более легких материалов с меньшим значением  $\lambda$  необходимо снижать плотность жидкого стекла, повышать коэффициент вспенивания и снижать массовую долю наполнителя, что положительным образом скажется на себестоимости изделий;

- сравнивая эффективность модифицирующих добавок полиэфирной смолы и кремнеорганического соединения, можно сказать, что упрочняющий эффект ПМС-50 даже при малых концентрациях 1-1,5% выше, чем у ЭДП-20 при ее 10%-ном содержании в жидком стекле. Прочность материала при 10% добавок на волластоните для ЭДП-20 составила 6 МПа в то время, как ПМС-50 обеспечивает прочность при сжатии 19 МПа. В случае применения перлита 10% содержание и того и другого модификатора одинаковым образом повышают прочность до 1,2-1,4 МПа.
- варьируя концентрацию этих модификаторов, а также состав массы и концентрацию силиката натрия, можно получать материалы с желаемым комплексом свойств.

## 4. ВЫВОДЫ

1. Предложенная технологическая схема, включающая механическое вспенивание жидкого стекла с применением пенообразователя, его объемное отверждение, позволяет получать на основе различных наполнителей как теплоизоляционные, так и теплоизоляционно-конструкционные материалы.
2. Установлено, что оптимальным с точки зрения сроков схватывания и твердения, литьевых свойств масс и прочности является  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ , эффективность вспенивания и структура пены зависит количества пенообразователя, состава жидкого стекла, определяющего его анионную структуру и свойства.
3. Определена зависимость величины поверхностного натяжения ( $\sigma$ ) от модуля ЖС, его плотности и средневзвешенной степени полимеризации ККА ( $N_{\text{ср}}$ ). Установлено, что  $N_{\text{ср}}$  возрастает с увеличением модуля ЖС, но в большей степени с ростом его плотности. Влияние  $N_{\text{ср}}$  на  $\sigma$  становится значимым лишь при увеличении доли полимерной фракции до 70% и выше.
4. Установлены зависимости величин  $\sigma$  и  $K_v$  от состава жидкого стекла и концентрации пенообразователя ( $C_{\text{по}}$ ). На основе метода математического анализа определено, что вспенивание в основном определяется  $C_{\text{по}}$  и плотностью жидкого стекла, при этом модуль в диапазоне его значений от 2,3-3,0 существенного влияния на вспенивание не оказывает.
5. Установлено, что величины плотности должны быть оптимальными в пределах 1,35-1,40 г/см<sup>3</sup>. При более низких значениях этой характеристики при взбивании пена получается крупнопористой, неустойчивой и обладает невысокой несущей способностью, при более высоких значениях пенообразование затруднено. Оптимальной концентрацией пенообразователя ПБ-Люкс является 4-6% от массы ЖС, оптимальный коэффициент вспенивания — 4-5.
6. Использование в качестве наполнителя трепела позволяет получать широкий спектр материалов с плотностью 0,31 – 1,3 г/см<sup>3</sup> и прочностью на сжатие 0,2 – 3,7 МПа, на изгиб 0,33 – 2,7 МПа при коэффициенте теплопроводности 0,27 - 0,085 Вт/м•К. Свойства материала существенно зависят от плотности жидкого стекла.

7. Использование в качестве легкого наполнителя вермикулита в сочетании со вспененным жидким стеклом позволяет получать материалы, свойства которых для разных значений  $K_v$  зависят в основном от плотности жидкого стекла и его модуля. Материал с одинаковым значением  $\lambda=0,11-0,15$  Вт/м•К может быть получен на основе ЖС с  $M= 2,3$  и  $2,9$  при сопоставимой плотности. Оптимальным в первом случае является состав, содержащий  $20\pm 2\%$  вермикулита, который при  $K_v=5$  обеспечивает прочность  $0,85$  МПа, а во втором — при  $K_v=2$  и содержании вермикулита  $27\pm 2\%$  достигается прочность  $1,2-1,4$  МПа.
8. Использование порошкообразного перлита в качестве легкого наполнителя, позволяет получать материал  $\lambda=0,10-0,13$  Вт/м•К. Влияние модуля, плотности жидкого стекла и  $K_v$ , полученные на образцах с вермикулитом, можно распространить и на композиции с перлитом. Оптимальный состав на основе перлита содержит  $30\pm 3\%$  этого наполнителя, который обеспечивает прочность к 14 суткам твердения  $0,8-1,2$  МПа. Однако к 28 суткам прочность снижается до  $0,3$  МПа, что связано с образованием микротрещин матрицы кремнегеля. Это явление наблюдается и для составов на других легких пористых наполнителях.
9. Использование в качестве наполнителя волластонита в количестве от 15 до 40 % позволяет получать теплоизоляционные материалы с широким спектром свойств: от класса Б средней теплопроводности ( $0,06$  до  $0,115$  Вт/м•К) до класса В повышенной теплопроводности (от  $0,115$  до  $0,175$  Вт/м•К) и по прочности в пределах от  $0,1$  до  $6-8$  МПа.. Оптимальные значения  $K_v=3-4$  и плотности ЖС  $1,35-1,45$  г/см<sup>3</sup>. Использование волластонита обеспечивает получение более плотных ( $0,6-0,75$  г/см<sup>3</sup>) и на порядок более прочных ( $5-7$  МПа) материалов, что объясняется эффектом микроармирования.
10. Использование отходов муллитовых огнеупоров также позволяет получать более прочный материал, однако по сочетанию свойств этот наполнитель уступает природному волластониту, но такое применение позволяет решить экологическую проблему утилизации этих отходов, однако необходимо учесть, что такой материал очень трудно измельчается.
11. Модифицирование жидких стекол органическими полимерными добавками является эффективным способом упрочнения теплоизоляционных материалов

на основе вспененного жидкого стекла и препятствует спадам прочности за счет образования в составе силикатной матрицы полимеров в виде спутанных волокон, которые препятствуют образованию микротрещин при высыхании геля кремневой кислоты. Наиболее эффективной добавкой является полиметилсилкоксан марки ПМС-50 в количестве 1-1.5%.



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бобров Ю. Л, Овчаренко Е. Г, Шойхет Б. М, Петухова Е. Ю. Теплоизоляционные материалы и конструкции: учебник – М.: Инфра-М, – 2003. – 268 с.
2. A. Zhigulina, Building Envelopes: An Objective Measure of Comfort in Residential Buildings, Urban Planning, – № 1. – 2012. – pp. 80–81.
3. S. Korenkova, Filled Foam Concretes in Building Envelope Construction, Building Materials, –№ 8. – 2000. – pp. 12–14.
4. Гурьев В.В., Жолудов В.С., Петров-Денисов В.Г. Тепловая изоляция в промышленности. Теория и расчет. М.: Стройиздат, – 2003. – 415 с.
5. PRO-UTEPLЕНИЕ.RU, <http://pro-uteplenie.ru/vybor/278-sravnenie-uteplitelej>, Дата обращения 11.03.2020.
6. Полунин В.Л. Пенополимеры в низкотемпературной изоляции. М.: Энергоатомиздат, – 1991. – 191 с.
7. Факторович Л.М. Теплоизоляционные материалы и конструкции. Л.: Гостоптехиздат, – 1957. – 452 с.
8. Факторович Л.М. Краткий справочник по тепловой изоляции. Л.: Энергия, – 1962. – 451 с.
9. Факторович Л.М. Тепловая изоляция. М.: Энергия, – 1966. – 210 с.
10. Панов Н. Г., Питухин А. В., Рожков С. С., Цветков В. Е., Санаев В. Г., Фирюлина О. В.. Древесно-стружечные плиты на основе карбамидоформальдегидной смолы, модифицированной наноразмерным шунгитом // Вестник Московского государственного университета леса - Лесной вестник. – 2012. – № 2. – С. 135–138.
11. Питухин А. В., Панов Н. Г., Колесников Г. Н., Васильев С. Б. Влияние добавки нанопорошка шунгита в клеевой раствор для изготовления трёхслойных древесностружечных плит на их физико-механические свойства // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 4.; URL: <http://science-education.ru/ru/article/view?id=6886> (дата обращения: 11.03.2020).

12. Питухин А. В., Васильев С. Б., Панов Н. Г., Колесников Г. Н. Наноструктура клея и прочность древесно-стружечных плит // *Austrian Journal of Technical and Natural Sciences*. – 2014. – № 7–8. – С. 22–24.
13. Бирюков В.И., Данилов В.В., Смирнов И.Н. Древесноволокнистая плита «Софтборд» – многофункциональный изоляционный материал для домостроения // *Деревообрабатывающая промышленность*. – 2008. – №2. – С. 2–4.
14. Миронов П.В., Ермолина А.В. Теплоизоляционные материалы: поропласты на основе синтетического связующего и волокнистых продуктов переработки древесины // *Актуальные проблемы лесного комплекса: сб. науч. трудов по итогам междунар. науч.-техн. конф. Вып. 24. Брянск, – 2009. – С. 120–123.*
15. Ермолина А.В., Миронов П.В., Бывшев А.В. Получение теплоизоляционного плитного материала на основе древесного волокна // *Актуальные проблемы лесного комплекса: сб. науч. трудов по итогам междунар. науч.- техн. конф. Вып. 25. Брянск, – 2010. – С. 186–189.*
16. Сафин Р.Г., Тимербаев Н.Ф., Степанов В.В., Хайруллина Э.Р. Высокоэффективный теплоизоляционный материал на основе древесного наполнителя// *Вестник Казан. технол. ун-та*. – 2012. – №11. С. 90–92.
17. ГОСТ 8928-58. Плиты фибролитовые на портландцементе.
18. Домокеев А. Г. Строительные материалы: Учеб. для строит. Вузов. –2-е изд. Перераб. И доп. М.: Высш. шк., – 1989. – 495 с.
19. Евгения Данилова. Теплоизоляция: теплая гавань инвестора// *The Chemical Journal*. – Декабрь 2008 – С. 50–54.
20. Белан В.И., Быков А.А., Кинебас В.К. Современные теплоизоляционные материалы на стройках России// *Строительные материалы. Наука*. – 2005. – № 5.– С. 18–19.
21. Теплоизоляционные материалы. Методические указания к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Строительные материалы» студентам всех форм обучения по направлению 270100.62 – «Строительство». –Н.Новгород: ННГАСУ, – 2014.– 25 с.
22. Бобров Ю.Л. Долговечность минераловатных теплоизоляционных материалов: Учеб. пособие. – М.: МИСИ им. В.В.Куйбышева, –1978. –79 с.

23. Горяйнов, К.Э., Дубенецкий К.Н., Васильков С.Г. Технология минеральных теплоизоляционных материалов и легких бетонов. – М.: Стройиздат, – 1976. – 536 с.
24. Камеррер И.С. Теплоизоляция в промышленности и в строительстве. –М.: Стройиздат – 1965. – 139 с.
25. Горлов Ю.П., Меркин А.П., Устенко А.А. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, – 1990. – 399 с.
26. Горлов Ю.П. Технология теплоизоляционных и акустических материалов и изделий. – М.: Высшая школа, – 1989. – 384 с.
27. Демидович Б. К. Пеностекло. — Минск: Наука и техника, – 1975. – С.185–186.
28. Демидович Б.К., Садченко Н.П.. Пеностекло - технология и применение // Пром. строит. материалов. Сер. Стекольная промышленность. - М.: ВНИИЭСМ, 1990. – Вып.9. – 45 с.
29. Пучка О.В., Кузьменко А.А., Степанова М. Н. Новый композиционный теплоизоляционный материал на основе пеностекла с покрытием на лицевой поверхности// Известия вузов. Строительство. — 2007. – №11. – С. 53–55.
30. Матюхин А.Н., Щепкина Г.Т., Неелов В.А. Теплоизоляционные и гидроизоляционные работы: учеб. пособие. – М.: Высш. шк., – 1991.– 287 с.
31. Демидович Б.К. Производство и применение пеностекла. – Минск: Наука и техника, – 1972. – 304 с.
32. Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н. Пеностекло. – М.: Промстройиздат, – 1953. – 132 с.
33. Al-Homoud, M.S. Performance characteristics and practical applications of common building thermal insulation materials. Build. Environ. – 2005. – № 40. – pp. 353–366.
34. Papadopoulos, A.M. State of the art in thermal insulation materials and aims for future developments. Energy Build. – 2005. № 37. – pp.77–86.
35. Yun, T.S.; Jeong, Y.J.; Han, T.S.; Youm, K.S. Evaluation of thermal conductivity for thermally insulated concretes. Energy Build. – 2013. – № 61. – 125–132.

36. Jelle, B.P. Traditional, state-of-the-art and future thermal building insulation materials and solutions—Properties, requirements and possibilities. *Energy Build.* 2011. – № 43. pp. – 2549–2563.
37. Китаицев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. – М.: Стройиздат, – 1959. – 350 с.
38. Казаков М.В., Петров И.И., Реутт В.Ч. Средства и способы тушения пламени горючих жидкостей. – М.: – Стройиздат. – 1977. – 113 с.
39. Жуков А.Д. Технология теплоизоляционных материалов: учеб. пос. Ч. 1. Теплоизоляционные материалы. Производство теплоизоляционных материалов / ГОУ ВПО Моск. гос. строит. ун-т. – М.: МГСУ, – 2011. – 431 с.
40. Сумм Б. Д. «Основы коллоидной химии»: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений. – 2-е изд., стер. – М.: Издательский центр «Академия», – 2007. – 240 с.
41. Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия, – 1983. – 264 с.
42. Штюпель, Гельмут. Синтетические моющие и очищающие средства: Пер. с нем. М.: Госхимиздат, – 1960. – 672 с.
43. Неволин Ф.В. Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая промышленность, – 1971. – 424 с.
44. Шенфельд Н. Неионогенные моющие средства: Пер. с нем. М.: Химия, – 1965. – 487 с.
45. Ребиндер П.А. Физико-химия моющего действия. М.: Пищепромиздат, – 1935. – 230 с.
46. Клейтон В. Эмульсии. Их теория и техника применения: Пер. с англ. М.: Издательский центр «Академия», – 1950. – 643 с.
47. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, – 1981. – 304 с.
48. Лепилкин А.Н., Ноздрин С.И., Сокол М.Г. Пенопластические массы в мясной и молочной промышленности. М.: Пищевая промышленность, – 1968.– 204 с.
49. Иваненко В.Н. Строительные материалы и изделия из кремнистых пород. Киев: Будивельник, – 1978.– 120 с.
50. Жуков А. В. Искусственные пористые заполнители из горных пород. -Киев: Госстройиздат УССР, – 1962. – 326 с.

51. Овчаренко Е.Г. Перспективы производства и применения вспученного перлита Текст.// Строительные материалы. – 1999. – №2. – С. 14–15.
52. Наседкин В.В. Перлит как заполнитель легких бетонов Текст.// Строительные материалы. – 2006. – № 6. – С. 70–74.
53. Нациевский С.Ю., Алексеева Л.В. Теплоэффективные строительные материалы на основе перлита// Строительные материалы. – 2011. – № 6. – С. 52–54.
54. Дубенецкий К.Н., Пожнин А.П. Вермикулит (свойства, технология и применение в строительстве). – Л: – Стройиздат, –1971. – 176 с.
55. Кремнистые породы СССР (диатомиты, опоки, трепелы, спонголиты, радиоляриты) / Под ред. У.Г. Дистанова. – Казань: Татарское книгоиздательство, – 1976. – 412 с.
56. Иванов С.Э., Беляков А.В. Диатомит и области его применения// Стекло и керамика. – 2008. – №2. – С.18–21.
57. Убаськина Ю.А., Офицеров Е.Н., Фетюхина Е.Г. Диатомит как источник кремнезема для химической промышленности // Ресурсы. Технология. Экономика. – 2005. – №12. – С.10–13.
58. Ариткин А.Г., Сушкова Т.Ю., Куликова А.Х. Инновации в аграрном производстве // Инновации. – 2007. – №12. – С.108–112.
59. Никифоров Е.А. Диатомовый комбинат – производитель теплоизоляционных материалов // Огнеупоры и строительная керамика. – 2000. – №8. – С.42–43.
60. Вакалова Т.В., Карионова Н.П., Ревва И.Б. [и др.]. Эффективные теплоизоляционные керамические материалы на основе диатомитовых пород и другого силикатного сырья. // Новые огнеупоры. – 2010. – № 4. – С. 44.
61. Маневич В.Е., Никифоров Е.А., Субботин Р.К. [и др.]. Диатомит – кремнеземсодержащее сырье для стекольной промышленности. // Стекло и керамика. – 2012. – № 5. – С. 34–37.
62. Погребинский Г.М., Искоренко Г. И. Гранулированное пеностекло как перспективный теплоизоляционный // Строительные материалы. – 2003. – №3. – С. 28–29.
63. Шевченко А.Ю., Калинин В.В.. Теплоизоляционные бетоны с добавками микрокремнезема// Химия и химическая технология. – 2016. – № . – С. 24–28.

64. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation // J Food Process Technol. 2017. Volume 8 • Issue 4. pp. 1–4.
65. Кутугин В. А., Лотов В. А., Ревенко В. В. Управление процессами поризации термопеносиликатных изделий на основе жидкого стекла// Стекло и керамика. – 2009. – № 11. – С. 19 – 22.
66. Пименов А.Н. Высокопрочный кислотостойкий бетон на основе жидкого стекла и активного наполнителя. Повышение долговечности промзданий и сооружений за счет применения полимербетонов. Ташкент. – 1978. – С. 210–211.
67. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Изд. Харьковского университета. – 1975. – 136 с.
68. Бичевой П.П., Чухниловский Н.А. Влияние природы жидкого стекла на свойства силикатных мастик. Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. сборник ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. – 1980. – Т. 7. – С. 13–14.
69. Иванов М. Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции. Дисс... канд. техн. наук. Братск. – 2007. – 200 с.
70. Машкин Н. А., Игнатова О. А. Строительные материалы. Краткий курс. Новоси.: Стройиздат, – 2012. – 200 с.
71. Григорьев П.Н., Матвеев М.А. Растворимое стекло. М.: Стройиздат, –1956. – 442 с.
72. Тарасова А. П. Жаростойкие вяжущие на жидком стекле и бетоны на их основе. М.: Стройиздат, – 1982. – 130 с.
73. Карнаухов Ю.П., Белых С.А., Лебедева Т.А. Особенности вспенивания жидкого стекла для производства теплоизоляционных материалов различного назначения // Труды НГАСУ. Новосибирск: НГАСУ, 2001. – Вып. 4 (15). – С. 113–117.
74. Корнеев В.И. Производство и применение растворимого стекла. Жидкое стекло. Л.: Стройиздат. – 1991. – 176 с.

75. Бабушкина М.И. Жидкое стекло в строительстве. – Кишинев.: Изд. Картя Молдовеняскэ, 1971. – 223 с.
76. Жилин А.И. Растворимое стекло, его свойства, получение и применение. М.-ГОНТИ – 1939. – 410 с.
77. Морозов А.П. Пенобетоны и другие теплоизоляционные материалы. Магнитогорск, – 2008. – 103 с.
78. Kerch H. M., Cosandey F., Gerhard R. A. Imaging of fine porosity in colloidal silica: potassium silicate gel by defocus contrast microscopy // J. Non-Cryst. Solids. – 1991. – V. 136. – pp. 119 – 125.
79. Merrill R. C., Spencer R. W. Gelation of sodium silicate // J. Phys. Chem. – 1950. – V. 53. – № 6. – pp. 806 – 812.
80. Ерастов А. В. Каркасные строительные композиты на основе полиэфирной смолы ПН-19 // Дисс. канд. технич. наук. – Пенз. гос. ун-т архитектуры и строительства – Саранск, – 2007. – 251 с.
81. Бородина И. А. Технология и физико-химические свойства композиционных материалов на основе природных силикатов и ненасыщенных полиэфирных смол // Дис. канд. техн. наук. – Томский политехнический университет. – Томск, – 2005. – 131 с.
82. Королькова Н.Е., Кудюков Ю.П., Белкина С.Д., Кудюкова Г.П., Часнык К.П., Рымар Т.Э.. Кинетика гидролиза сложноэфирных групп полиэфирной смолы в присутствии жидкого стекла.// Пластические массы – 2003. – № 10. – С. 38 – 40.
83. Жуковский С.С., Анисович Г.А., Давыдов Д.Н., с соавт. Формовочные материалы и технология литейной формы: Справочник М.: Машиностроение, – 1993. – 432 с.
84. Тютина Е. А. Разработка технологии получения легковыбываемых жидкостекольных стержневых смесей. // Дис. канд. техн. наук. Комсомольск-на-Амуре, – 2006 – 171 с.
85. Садакова В.Н., Кокин А.А., Шухин А.Ф. Использование нефелинового антипирена как отвердителя жидкостекольных составов в трубостроении // Монтажные и специальные строительные работы: Науч.-техн. реф. сб. Сер.IV. Противокоррозионные работы в строительстве. Вып.5. М.: ЦБНТИ Минмонтажспецстроя СССР. – 1981. – С. 3–6.

86. Супрун О.Ю. Жидкостекольные композиции для защиты строительных конструкций от коррозионных воздействий. // Научно – технический сборник. – Вып. 63. –К. Техніка – 2005. – С. 108–116.
87. Супрун О. Ю., Золотов М.С. Теплостойкость жидкостекольных композиций // Коммунальное хозяйство городов: Научно – технический сборник. Вып. 72. –К. Техника, – 2006. – С. 44–52.
88. Иваненко В.Н. Аморфный кремнезем и перспективы его использования в производстве строительных материалов.// Стекло и керамика. – № 3. – 1977. – С. 30–32.
89. Кудяков А.И., Свергунова Н.А.. Исследование процессов получения зернистого теплоизоляционного материала на основе высокомодульной жидкостекольной композиции из микрокремнезема. Вестник ТГАСУ № 1, – 2008. – С. 130–137.
90. Книгина Г.И., Завадский Г.В., Белозерова Н.Г.. Разработка и исследование свойств композиционного материала на основе растворимого стекла и асбеста низких сортов//Строительные материалы. – 1982. – №8. – С. 23–24.
91. Кудяков А.И., Радина Т.Н., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе жидкого стекла из микрокремнезема и золы-уноса // Проектирование и строительство в Сибири. – 2006. – №2. – С. 21–22.
92. Кудяков А.И., Свергунова Н.А., Иванов М.Ю. Зернистый теплоизоляционный материал на основе модифицированной жидкостекольной композиции: Монография. – Томск: Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, – 2010. – 204с.
93. Корнеев В.И., Данилов В.В. Жидкое и растворимое стекло Санкт-Петербург: Стройиздат СПб, – 1996. – С. 129–141.
94. Жималов А.Б. Разработка состава и технологии теплоизоляционного материала кремнепор: Дис...канд. техн. наук. М., –1990.
95. Куликов В.А., Абдрахимов В.З., Ковков И.В.. Исследование пористой структуры керамзита на основе отходов флотации углеобогащения. Изв. Вузов. Строительство. – 2011. – № 1. – С. 31–37.
96. Абдрахимов В.З., Семенычев В.К., Ковков И.В., Денисов Д.Ю., Куликов В.А., Вдовина Е.В.. Использование жидкого стекла и технического сырья в



- производстве огнеупорных водостойких теплоизоляционных материалов. Огнеупоры и техническая керамика . – 2011. – № 3. – С. 30–35.
97. Абдрахимов В.З. Исследование фазового состава теплоизоляционных материалов на основе твердых солевых шлаков и жидкого стекла. Изв. Вузов. Строительство. – 2008. – № 11–12. – С. 33–39.
98. Денисов Д.Ю., Абдрахимов В.З.. К вопросу использования жидкостекольных композиций в производстве теплоизоляционных материалов. Изв. Вузов. Строительство. – 2011. – № 11. – С. 32–37.
99. Завадский Г.В., Белозерова Н.Г. Исследование композиционного материала на основе растворимого стекла // Изв.вузов. Строительство и архитектура. 1980. – №6. – С. 61-62.
100. Унковская В.В, Рымар Т.Э. Исследование свойств теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла и гранулированного наполнителя. Химические науки. г. Северодонецк, Украина. – С. 111–115.
101. Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н. // Теплоизоляционные материалы на основе вспененного жидкого стекла [Текст]. Успехи в химии и хим. технологии: Сб. науч. тр. /РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2017. – Т. 31, – № 3. – С. 34–36.
102. Брэдваров А. Новый метод для определения модуля водного стекла. – Машиностроение (София), –1961. – № 6, – С. 21–22.
103. Соколович В.Е. Экспресс-метод определения модуля раствора силиката натрия. – Стекло и керамика. – 1963. – № 9. – С. 11.
104. Соколович В.Е. К экспресс-методу определения модуля раствора силиката натрия. – Стекло и керамика. – 1975.– № 10. – С. 36.
105. Назаров В.В. Практикум и задачник по коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебное пособие для вузов /В.В. Назаров, А.С. Гродский, А.Ф. Моргунов, Н.А. Шабанова, А.Ф.Кривощепов; А.Ю. Колосов; под ред. В.В. Назарова, А.С. Гродского. – М.: ИКЦ «Академкнига», – 2007. – 374с.
106. Большов В.В., Савельев В.Г., Рабухин А.И. Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Методические указания – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, – 2007. – 28 с.

107. Антипин Л. М., Федосеевский В. Р., Шабанова Н. А., и др. О превращениях кремниевых кислот, полученных гидролизом тетроэтоксисилана // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1981. – Т. 24 – № 2. – С. 154 – 156.
108. O'Sjnnjr T. L. The reaction rates of polymeric acid with molybdc acid // J. Phys. Chem. – 1961. – V. 65. – № 1. – pp. 261 – 276.
109. Thilo E., Wieker W., Stade H., Chemische Untersuchungen von silicaten-polimerizationsgrad silicatischer anionen und ihrem reaktionsvermögen mit molibdänsäure. // Z. Anorg. allg. Chem. – 1965. – Bd. 340. – № 5–6. – pp. 261 – 276.
110. Alexander G. B. The reaction of low molecular weight acids with molybdc acid // J. Amer. Chem. Soc. – 1953. – V. 75. – pp. 5655–5657.
111. Чекунова Э. В., Малявский Н. И. Применение итерационного метода расчета при обработке данных молибдатного анализа силикатов. - Деп. в ОНИИТЭХИМ 27.11.1985. – № 1137XXII-85. – М., 1985. – 16 с.
112. Айлер, Ральф К. Химия кремнезема: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: в 2 ч. / Р. Айлер; пер. с англ. Л. Т. Журавлева, под ред. В. П. Прянишникова. – Москва: Мир, – 1982. – 1547 с.
113. ГОСТ 17177-94 Материалы и изделия строительные теплоизоляционные. Методы испытаний.
114. Рабухин А. И. Основы технологии керамики и огнеупоров: Учеб.пособие/ РХТУ им. Д.И.Менделеева. – М., – 2001. – 112 с.
115. ГОСТ 7076-99 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности и термического сопротивления при стационарном тепловом режиме.
116. ГОСТ 30256-94 Материалы и изделия строительные. Метод определения теплопроводности цилиндрическим зондом.
117. ГОСТ 8.065 «ГСИ. Государственный первичный эталон и Государственная поверочная схема для средств измерений силы».
118. ГОСТ 28840-90 "Машины для испытаний материалов на растяжение, сжатие и изгиб. Общие технические требования". ТУ 42 7121-062-17690167-2006.
119. ГОСТ Р 34.11-94 Информационная технология (ИТ). Криптографическая защита информации. Функция хэширования (принят в качестве межгосударственного стандарта ГОСТ 34.311-95).

120. Скорина Т.В. Структурообразование в композициях на основе растворимых силикатов щелочных металлов: дис. канд. техн. наук: 17.05.10 / Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева. – М., 2010. – 149 с.
121. Тихомирова И.Н. Модифицирование кварцево-жидкостекольных композиций органическими смолами / И.Н. Тихомирова, Т.В. Скорина // Стекло и керамика. – 2008. – № 10. – С. 50-52.
122. Хабибулин Ш.А., Лотов В.А. Применение модифицированного жидкостекольного вяжущего в производстве строительных материалов // Строительные материалы. – 2015. – № 1. – С. 73-77.
123. Хабибулин Ш.А., Лотов В.А. Механизм твердения модифицированного жидкостекольного вяжущего и композиционные материалы на его основе // Химия и химическая технология. Известия ВУЗов. – 2015. – Т. 58. – № 2. – С. 46-50.