

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-СИЛИКАТНЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

*Докт. техн. наук, проф. ЛЕОНОВИЧ С. Н.¹⁾,
кандидаты хим. наук ЩУКИН Г. Л.²⁾, БЕЛАНОВИЧ А. Л.²⁾,
САВЕНКО В. П.²⁾, канд. хим. наук КАРПУШЕНКОВ С. А.²⁾*

¹⁾Белорусский национальный технический университет,

²⁾Белорусский государственный университет

Современный строительный рынок испытывает дефицит высокоэффективных теплоизоляционных материалов неорганической природы. Большинство производимых теплоизоляционных материалов имеют волокнистое строение, часть из них – органическую природу, что значительно ограничивает область применения таких материалов и усложняет проектные решения. Щелочно-силикатные сырьевые смеси в сочетании с высокоэффективными наполнителями позволяют создавать пористые теплоизоляционные материалы, обладающие уникальными свойствами: жесткой ячеистой структурой, заданными геометрическими размерами и формой, низким коэффициентом теплопроводности, негорючестью, высокой технологичностью, экологичностью и т. д. при сравнительно низкой себестоимости.

Полученные при выполнении исследований результаты представляют практический интерес для подбора и оптимизации составов щелочно-силикатных сырьевых смесей, их подготовки к термообработке, вспучиванию, а также оценки влияния различных факторов на получение и свойства пористого теплоизоляционного материала.

Авторы исследовали формирование твердо-силикатной пористой структуры из щелочно-силикатных сырьевых смесей, состоящих из жидкого стекла (ГОСТ 13078–81) и добавок: соединений алюминия, буры, мела, микродоломита, которые гомогенизировались с помощью миксера. После сушки сырьевой смеси при температуре 82–90 °С до остаточной влаж-

ности 5–7 % образцы вспучивали при температуре 300–500 °С с последующей выдержкой в течение 40–45 мин. Микроструктуру полученного твердо-силикатного пористого материала изучали с помощью растрового микроскопа LEO 1420 фирмы Carl Zeiss, прочность на сжатие данного материала измеряли на приборе ДОСН-3-309 5023, определение гигроскопичности образцов проводили в соответствии с ГОСТ 23409.10–78, водостойкости – по методике, изложенной в [1], теплопроводность измеряли на приборе ИТЭМ-1.

Установлено [2], что при нагреве жидкое стекло теряет влагу, увеличивает свою вязкость и затвердевает при содержании воды 30–35 %. Эффект твердения жидкого стекла при снижении содержания воды связан с проявлением коагуляции. Нагрев при температуре более 100 °С сопровождается переходом жидкого стекла в пиропластическое состояние, которое обеспечивает формирование эластичных пленочных структур, полупроницаемых для паров воды, затрудняющих быструю их фильтрацию. В результате испарения воды пиропластическая масса жидкого стекла вспучивается. Этот процесс протекает как при температуре 200–300 °С, когда сырьевая смесь теряет большую часть воды, так и при более высокой, когда из смеси удаляется кристаллизационная и конституционная вода. В этих условиях пленочная структура переходит в стадию отверждения.

Важнейшей предпосылкой для получения вспученного материала с оптимальными харак-

теристиками свойств и их достаточной воспроизводимостью является соблюдение принципа соответствия скорости протекания физико-химических процессов испарения влаги и скорости формирования новых твердосиликатных структур. В противном случае возможны изменения свойств твердосиликатных образований.

Установлено, что при остаточной влажности вспучиваемого образца более 5–7 % высокая скорость и неравномерность разогрева до и после температуры вспучивания сказываются на размере, регулярности пор и прочности всей пористой структуры, а также на внутренних напряжениях в изделиях. Кроме того, давление паров воды при вспучивании сырьевой смеси не должно превышать прочность при разрыве образующихся из пиропластического состояния смеси пленочных структур. Иначе вместо однородной структуры с равномерно распределенными, преимущественно замкнутыми, порами можно получить крупнопористый материал с пустотами и кавернами.

В [1] установлено, что практически любая добавка, вводимая в состав жидкого стекла, оказывает влияние не только на характер изменения его свойств, но и на формирование пиропластической массы щелочно-силикатной сырьевой смеси и, в конечном итоге, на изменение основных свойств вспученных материалов. В [3] предлагаются к применению в щелочно-силикатных сырьевых смесях различные по химической природе твердые и жидкие добавки, обеспечивающие получение вспученных материалов с улучшенными эксплуатационными свойствами. Авторы [4] классифицируют добавки по предпочтительному взаимодействию с жидким стеклом на инертные, гелеобразные и терморективные.

Однако опыт показал, что практически все добавки участвуют в химических процессах и обеспечивают изменение свойств жидкого стекла в условиях формирования щелочно-силикатной сырьевой смеси, перехода ее в пиропластическое состояние и образовании твердосиликатной вспученной фазы. При этом следует учитывать не только характер взаимодействия жидкого стекла с гомогенной или гетерогенной добавкой, но и влияние продуктов реакции на свойства пиропластической массы. Так, тонкодисперсные порошкообразные добавки $Al(OH)_3$,

мел, микродоломит, введенные в жидкое стекло, при гомогенизации, в отличие от растворимых добавок $Al_2(SO_4)_3$, $Al(OH)_2NO_3$ и буры, увеличивают время достижения равновесного состояния сырьевой смеси и перевода ее в гелеобразное состояние, что сказывается на вспучивании и формировании твердой фазы с определенными эксплуатационными свойствами.

Высушенные до 5–7 % остаточной влажности образцы, полученные из жидкого стекла, при температуре 300–350 °С за 40–45 мин прогрева вспучиваются с регулярным распределением пор по объему с коэффициентом вспучивания $K = 10–17$. Как гомогенные, так и гетерогенные добавки, введенные в жидкое стекло, снижают коэффициент вспучивания в 2–3 раза, увеличивают прочность межпоровых перегородок. С повышением остаточной влажности образцов снижается равномерность образования пор, и при влажности 20–30 % формируются в основном раковины. Наблюдаемый эффект обусловлен большим количеством пара, принимающего участие в первичной поризации пиропластической массы. Замечено, что при вспучивании щелочно-силикатных образцов размерами более $5 \times 10 \times 7$ см в объеме остается до конца не вспученный силикат, который при обработке водой легко разрушается и переходит в раствор. Это означает, что при реализации технологии вспучивания необходимо уделять внимание равномерности обогрева (особенно при низкой температуре) всего объема вспучиваемого материала.

Исследования порового образования, проведенные с помощью растрового микроскопа, позволили установить, что перегородки пор и сами поры материала, полученного из жидкого стекла, состоят из листообразных структур (рис. 1).

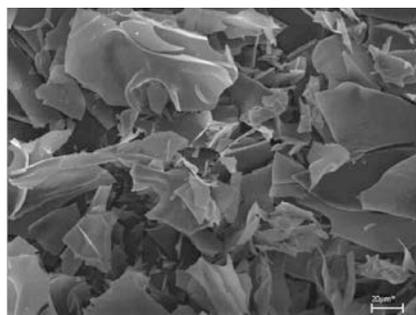


Рис. 1. Фрагмент структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла

Толщина листообразных структур изменяется в зависимости от коэффициента вспучивания от 1 до 10 мкм, а их поверхность покрыта порами (рис. 2).

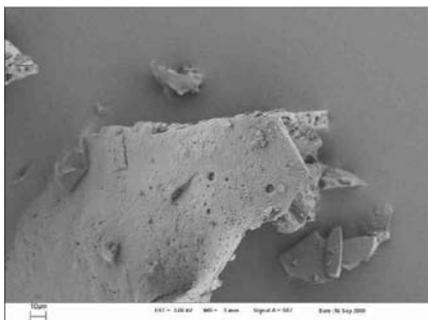


Рис. 2. Пористость поверхности фрагмента листообразной структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла

Анализ поперечного среза сферических частиц вспученного материала показал, что они представляют собой полые сферы, армированные перегородками, которые выполняют роль упрочнителей сферического образования.

Следует отметить, что полученный из жидкого стекла без добавок материал невысокого качества из-за неоднородной пористости, значительного разброса пор по их размерам, а также из-за наличия пустот и уплотнения в структуре, что создает внутренние напряжения в образцах и как результат – обилие трещин в объеме.

Добавка в жидкое стекло 5%-го водного раствора $Al_2(SO_4)_3$ вызывает при гомогенизации его желирование и загустевание. Лишь при интенсивном перемешивании удастся получить достаточно вязкую однородную гелеобразную систему. Образцы этой сырьевой смеси после сушки до остаточной влажности 5–7 % прогревали при температуре 350 °С в течение 45 мин, коэффициент вспучивания в среднем составил 3–4. Вспученная структура представляет бесформенную массу (рис. 3).

Прочность на сжатие вспученной структуры, полученной из сырьевой смеси, содержащей $Al_2(SO_4)_3$, в 3–5 раз превосходит прочность (0,4–0,7 МПа) образцов, полученных из жидкого стекла, а водостойкость возрастает в 6–8 раз.

Аналогичные вспученные структуры формируются и при наличии в щелочно-силикатной сырьевой смеси добавок 5%-го

$Al(OH)_2NO_3$
и $Al(OH)_2$.

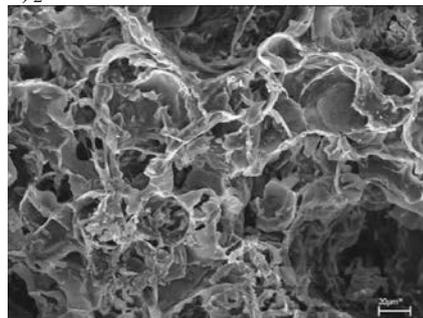


Рис. 3. Фрагмент структуры вспученного образца, полученного из жидкого стекла, содержащего 5 % $Al_2(SO_4)_3$

Введение в состав жидкого стекла 5 % буры также приводит к его желированию. Однако при гомогенизации сырьевая смесь приобретает вид гелеобразной массы, которая при содержании 5–7 % воды становится прозрачной. Вспучивание высушенной массы сопровождается формированием упорядоченной пористой структуры (рис. 4).

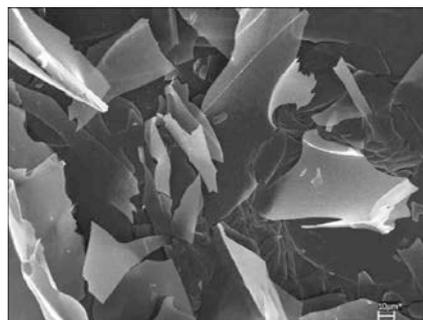


Рис. 4. Фрагмент структуры вспученной щелочно-силикатной сырьевой смеси, содержащей 5 % буры

Замечено, что для вспученных образцов, полученных из сырьевой смеси, содержащей 5–6 % буры, характерно равномерное распределение пор в объеме. Это обеспечивает образцам более высокое значение прочности на сжатие. Кроме того, установлено, что бура растворяется в жидком стекле с образованием сырьевой смеси, для которой характерны высокая клеящая способность и вязкость. Увеличение концентрации буры в жидком стекле более 7 % приводит к его интенсивному желеобразованию, которое со временем исчезает с образованием плотной клеящей массы, и при высыхании переходит в прозрачное стеклообразное

состояние. Механизм этого взаимодействия пока не выяснен.

Введение в сырьевую смесь из жидкого стекла и буры наполнителя – мела или доломита – обеспечивает получение при температуре вспучивания 300–350 °С мелкопористого материала, для которого характерны более высокие значения прочности на сжатие. Полученные результаты определили необходимость проведения оптимизации борсодержащей щелочно-силикатной сырьевой смеси по количеству вводимых в ее состав мела или доломита. Последнее позволило экспериментально подобрать состав, мас. %: жидкое стекло – 83–84; бура – 5–6; наполнитель (мел, доломит) – 12–10. Состав может быть рекомендован для разработки технологии производства теплоизоляционного гранулированного материала с удовлетворительными эксплуатационными свойствами.

При изучении особенностей получения щелочно-силикатных материалов выяснилось, что самой затратной по тепловой энергии является сушка сырьевой смеси в течение 5–7 ч при температуре 82–90 °С для получения готового продукта к термическому вспучиванию.

После анализа литературных данных были найдены способы [5] удаления части воды из жидкого стекла за счет его дегидратации путем добавления органических соединений: спиртов, кетонов, эфиров и других, способных образовывать с водой сольваты. Проведенное исследование дегидрирующей способности этилового спирта в сырьевой смеси, содержащей 94 % жидкого стекла и 6 % буры, а также 84 % жидкого стекла, 6 % буры и 10 % доломита, позволило оптимизировать количество этилового спирта, вводимого в смесь при интенсивном перемешивании. В частности, введение в сырьевую смесь этилового спирта в количестве 3–5 % вызывает образование гелеобразной массы, которую можно переносить на сетку и отжимать избыток воды с последующей сушкой при 85 °С в течение 2 ч до остаточной влажности 5–6 % и вспучивать при температуре 350 °С в течение 45 мин. Полученные образцы обрезали до необходимого размера (10×10×10 мм), помещали в динамометр ДОСМ-3-309 5023 и определяли их прочность (табл. 1).

Из приведенных в табл. 1 данных следует, что при использовании буры в качестве модификатора жидкого стекла и мела в качестве наполнителя более чем в два раза увеличивается прочность вспученного материала на сжатие, а при замене мела на доломит – более чем в три раза.

Таблица 1

Состав образца, г	Прочность на сжатие, МПа
Жидкое стекло – 80	0,39
Жидкое стекло – 80, бура – 6	0,57
Жидкое стекло – 80, бура – 6, мел – 5,5	0,87
Жидкое стекло – 80, бура – 6, мел – 11	0,89
Жидкое стекло – 80, бура – 6, доломит – 5,5	1,31
Жидкое стекло – 80, бура – 6, доломит – 11	1,33

Известно, что для высокопористых силикатных материалов характерна гигроскопичность, которая обусловлена адсорбцией паров воды на их поверхности или в капиллярах. Величина гигроскопичности определялась количеством поглощенной образцом влаги. В табл. 2 приведены значения гигроскопичности вспученных при температуре 300–500 °С щелочно-силикатных материалов, полученных с использованием в качестве сырьевой смеси жидкого стекла, буры и доломита. Образцы выдерживали в условиях, соответствующих требованиям ГОСТ 23409.10–78.

Таблица 2

Состав силикатного материала, г	Гигроскопичность, %, при температуре вспучивания образцов материала, °С		
	300	400	500
Жидкое стекло – 80	46,2	18,3	16,0
Жидкое стекло – 80, бура – 6	6,7	5,0	2,0
Жидкое стекло – 80, бура – 6, доломит – 5,5	4,8	3,5	1,6

Из табл. 2 следует, что образцы, полученные из жидкого стекла без добавок, характеризуются большими значениями гигроскопичности, чем образцы с добавлением буры, буры и доломита. Введение в состав жидкого стекла буры и доломита обеспечивает во вспученном материале формирование мелкопористой

структуры, которая способствует уменьшению конденсации паров воды в порах. Кроме того, упрочняются межпоровые перегородки, на поверхности вспученного материала образуется достаточно плотная корка, что также способствует увеличению доли закрытых пор и уменьшению гигроскопичности.

Водостойкость образцов, полученных из жидкого стекла при температуре вспучивания 300, 400 и 500 °С, очень низкая – за 24 ч нахождения в воде с температурой 25 °С их масса уменьшилась соответственно на 37, 28 и 20 %, значение рН водного раствора возросло от 7,0 до 11,7. Водостойкость образцов, содержащих буру и буру и доломит, на 20–30 % выше, чем без добавок. Однако в воде с температурой 60–70 °С на всех исследуемых образцах наблюдается разрушение поровых структурных образований, а при кипении происходит их полный распад.

Зависимость величины теплопроводности образцов от состава сырьевой смеси оценивали по методике измерения, прилагаемой к прибору ИТЭМ-1. Результаты измерений теплопроводности образцов силикатных вспученных материалов представлены в табл. 3.

Из приведенных в табл. 3 данных следует, что для образцов, полученных из жидкого стекла, среднее значение теплопроводности составляет 0,076 Вт/(м·К), что в 3,3 раза превышает теплопроводность воздуха и соответствует значению теплоизоляционного материала, предназначенного для защиты от проникновения тепла или холода.

Введение в состав сырьевой смеси буры увеличивает теплопроводность вспученного материала в 1,1 раза. Добавка в сырьевую смесь из жидкого стекла буры и мела практически не

приводит к увеличению теплопроводности образца, при этом значение ее не зависит от концентрации мела. Замена мела на доломит также незначительно влияет на величину теплопроводности образца.

Очевидно, что в производстве щелочно-силикатного вспученного материала функции связующего выполняет ксерогель кремниевой кислоты, формирующийся при термическом или химическом отверждении жидкого стекла. Он представляет собой малопрочную и высокопористую коагуляционно-конденсированную структуру, что и обуславливает низкие прочностные эксплуатационные свойства теплоизоляционного материала. Эффективным способом улучшения этих свойств с целью расширения областей применения материала является разработка способов управления микро- и макроструктурой связующего, а также оптимизация его сырьевой смеси, способов поризации, химического и гранулометрического составов как модификатора, так и наполнителя.

До настоящего времени механизм структурообразования при отверждении щелочно-силикатной сырьевой смеси остается дискуссионным, не выявлены взаимосвязи между структурой жидкого стекла и микро- и макроструктурой твердой фазы теплоизоляционного материала и его свойствами. Вместе с тем, следует считать установленным, что физико-механические и химические свойства вспученной системы определяются не только микроструктурным строением, но и характеристиками матрицы вяжущего и характером адгезионного контакта «вяжущий – наполнитель».

Таблица 3

Состав образца, г	Коэффициент теплопередачи, Вт/К	Высота образца, м	Площадь поперечного сечения образца, м ²	Перепад температуры на образце, Мв (дел)	Перепад температуры на термометре, Мв (дел)	Теплопроводность образца, Вт/(м·К)
Жидкое стекло без добавок	0,061	0,0043	0,000164	38,0	2,5	0,076
Жидкое стекло – 80, бура – 6	0,061	0,0043	0,000177	44,0	1,7	0,078
Жидкое стекло – 80, бура – 6, мел – 5,5	0,061	0,0052	0,000177	48,0	2,2	0,082
Жидкое стекло – 80, бура – 6, мел – 11	0,061	0,0053	0,000177	43,0	1,8	0,084
Жидкое стекло – 80, бура – 6,	0,061	0,0050	0,000177	54,0	2,0	0,087

доломит – 5,5						
Жидкое стекло – 80, бура – 6, доломит – 11	0,061	0,0056	0,000177	49,0	2,0	0,085

Наиболее значимыми факторами являются степень наполнения, характер и химические свойства наполнителя, его активность по отношению к вяжущему. В частности, алюмосодержащий наполнитель способствует выделению из щелочно-силикатной сырьевой смеси новообразований, характеризующихся относительно высокими прочностными показателями и водостойкостью. Этими новообразованиями, по мнению авторов, являются щелочные алюмосиликаты, гидроалюмосиликаты и т. д.

Вместе с тем следует отметить, что микро- и макроструктура вспученного щелочно-силикатного материала зависит не только от состава сырьевой смеси, но и от порообразования, которое можно охарактеризовать двумя последовательными и взаимосвязанными процессами: формированием пузырьков пара в сырьевой смеси и остеклованием пиропластических образований вокруг этих пузырьков с формированием межпоровых перегородок и закреплением пористой структуры. Существуют характерные параметры времени образования пор и стеклование межпоровой системы высокопористой структуры. При медленном нагреве сырьевой смеси можно получить вспученную массу с малыми порами, а при быстром нагреве происходит ее вскипание с запаздыванием структурообразования высокопористой системы.

Общим недостатком практически всех щелочно-силикатных вспученных материалов является низкая устойчивость к воде и водным растворам. Основной причиной относительно низкой устойчивости таких материалов является неполная полимеризация жидкого стекла или продукта взаимодействия его с модификатором при температуре дегидратации. Неполная термическая дегидратация проявляется при относительно низкой (300–350 °С) температуре вспучивания, когда не обеспечивается высокая степень полимеризации сырьевой смеси в щелочно-силикатном вспученном материале. Осо-

бенно низкая степень закристаллизованности сырьевой смеси отмечается во внутренней части образующегося вспученного материала.

ВЫВОД

Проблема водостойкости вспученных при низкой температуре щелочно-силикатных теплоизоляционных материалов решается введением в сырьевую смесь добавок: соединений алюминия, бора, цинка и кальция. Их действие основано на повышении степени поликонденсации силикатных материалов. Однако это не исключает негативного влияния воды на эксплуатационные свойства щелочно-силикатного теплоизоляционного материала. Необходимы интенсивные поиски способов, исключающих низкую стойкость щелочно-силикатных материалов в воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Малявский, Н. И.** Технология получения водостойких щелочно-силикатных утеплителей из жидкого стекла, модифицированного алюминием / Н. И. Малявский, Б. В. Попидко // Кровельные и изоляционные материалы. – 2006. – № 4. – С. 60–62.
2. **Рыжков, И. В.** Физико-химические основы формирования свойств смеси с жидким стеклом / И. В. Рыжков, В. С. Толстой. – Харьков: Вища школа, 1975. – С. 139.
3. **Малявский, Н. И.** Щелочно-силикатный утеплитель. Свойства и химические основы производства / Н. И. Малявский // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 4. – С. 39–45.
4. **Лотов, В. А.** Формирование пористой структуры пеносиликатов на основе жидкостекольных композиций / В. А. Лотов, В. А. Кутугин // Стекло и керамика. – 2008. – № 1. – С. 6–10.
5. **Бабушкина, М. И.** Жидкое стекло в строительстве / М. И. Бабушкина. – Кишинев: Картя Молдовеняскэ, 1971. – 223 с.

Поступила 01.11.2011