

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАТРИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА И МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Зин Мин Хтет, Тихомирова И.Н.

В статье приведены экспериментальные данные по подбору составов и технологических приемов получения теплоизоляционного материала, на основе вспененного и объемно отвержденного жидкого стекла и волластонита. Рассмотрены факторы, влияющие на такие свойства материала, как коэффициент теплопроводности, прочность, кажущуюся плотность и пористость. С помощью метода математического анализа оценены степени влияния этих факторов на свойства материала. Установлено, что при коэффициенте вспенивания 4 и содержании волластонита в массе 22-23 % можно получить материал с коэффициентом теплопроводности менее 0,1 Вт/м•К при прочности на уровне 2 – 3,5 МПа. Такие материалы будут конкурентно способными на рынке теплоизоляции, поскольку технология их получения достаточно проста, и они абсолютно не горючи, долговечны, коррозионностойки. Задачей исследований было получить теплоизоляционный материал с коэффициентом теплопроводности менее 0,1 Вт/м•К при прочности на уровне 1-2 МПа. В итоге при $K_v=4$ и содержании волластонита в массе 23% желаемых теплофизических свойств мы добились, а прочность при этом составила примерно 3,5 МПа, что дает нам основания продолжить оптимизацию составов, снижая количество волластонита до приемлемых значений прочности, но при этом снижая и коэффициент теплопроводности.

Ключевые слова: жидкое стекло, волластонит, пенообразователь, коэффициент вспенивания, коэффициент теплопроводности, пористость, плотность

Создание и производство эффективных теплоизоляционных материалов обусловлено внедрением современных рецептур, способов изготовления, технологических приемов и аппаратного оформления. Эффективными теплоизоляционными материалами являются композиции на основе полимерных органических связующих, однако эти материалы горючи и в случае возгорания в атмосферу выделяется огромное количество вредных газов, из-за которых при пожаре гибнут люди. В последнее время были приняты новые регламенты по уровню теплозащиты зданий и сооружений, которые повышают требования к их теплоизоляции. В связи с этим строители стали широко применять органические теплоизоляционные материалы и участились случаи пожаров за счет возгорания самой теплоизоляции. В связи с этим актуальной задачей этой статьи является разработка технологии получения теплоизоляционных материалов на основе минеральных связующих и легких наполнителей с низкими

коэффициентами теплопроводности и удовлетворительными значениями прочностных свойств.

К этому классу теплоизоляции можно отнести пеностекло, маты из минеральных волокон с органическим связующим, газо- и пенобетоны, пористую керамику. Каждый из этих типов материалов также имеет свои недостатки и, следовательно, ограничения в областях применения.

Жидкие стекла используются как связующие компоненты для изготовления жаропрочных, химически стойких материалов, они обладают высокой когезионной прочностью, легки и безопасны, имеют низкую стоимость, не подвергаются коррозии, не испаряют пожароопасных летучих компонентов и не ухудшают окружающую среду в процессе эксплуатации. Теплоизоляционные материалы, получаемые на основе жидкого стекла, становятся все более популярными. Само жидкое стекло при интенсивном перемешивании способно образовывать

крупнопористую пену. Технология изготовления теплоизоляционного материала из натриевого жидкого стекла достаточно простая и не требует сложного оборудования

Целью настоящей работы являлось разработка составов негорючих и огнестойких теплоизоляционных материалов на основе объемно отвержденного натриевого жидкого стекла и легких наполнителей, а также технологических приемов, позволяющих изготавливать из таких композитов изделия разной формы.

В качестве вяжущего вещества для наших композиционных материалов использовали натриево жидкое стекло с разными модулями и плотностями, 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 очень низкую теплопроводность с развитой микропористостью, но обладает хрупкостью и низкой прочностью.

Отверждение жидкого стекла реализуется при образовании жесткой сетки геля кремниевой кислоты и стеклообразных гидросиликатов. Эти процессы могут протекать как самопроизвольно (в результате высыхания), когда преимущественно образуются легко растворимые гидросиликаты щелочного металла, и материал не обладает водостойкостью, так и инициироваться отвердителями. При химическом отверждении содержащийся в жидком стекле кремнезем расходуется на образование кремнегеля, гидросиликатов, и других продуктов взаимодействия щелочных силикатов с отвердителями. В работе нами были испытаны свойства материалов с использованием в качестве отвердителей хлористого кальция, хлористого алюминия, оксида цинка, доменного шлака и др. Для получения конструктивных материалов по литевой технологии оптимальным отвердителем является тонкодисперсный отход суперфосфатного производства — технический кремнефтористый натрий. Низкая скорость щелочного гидролиза Na_2SiF_6 способствует большой живучести смеси, что является важным фактором при использовании в технологии производства конструктивных материалов.

Для повышения теплоизоляционных свойств таких материалов предлагается дополнительная поризация связующего за счет 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). Величину поверхностного натяжения определяли по

методу сидячей капли, подложкой при этом служила пластина из оконного стекла.

На основе массива экспериментальных данных было рассчитано уравнение регрессии по методу наименьших квадратов, связывающее величину поверхностного натяжения жидкого стекла – Y (Н/м) с его модулем – X_1 и его плотностью – X_2 (кг/м³):

$$Y = -0.2028 + 0.00999X_1 + 0.147X_2 \quad (1)$$

Коэффициент множественной корреляции уравнения составляет 0,995, а коэффициент детерминации - $R^2 = 0,99$. Частный коэффициент эластичности для модуля $|E1|=1,428 > 1$. Следовательно, он существенно влияет на результирующий признак Y . Еще большее влияние оказывает плотность, поскольку частный коэффициент эластичности $|E2|=10,123$. 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 X_2 – плотность, которая при одинаковом модуле зависит только от степени разбавления жидкого стекла.

Установлено, что величины плотности и поверхностного натяжения должны быть 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 г/см³ даже в присутствии пенообразователя не удастся добиться высоких значений коэффициента вспенивания — K_v , определяемого как отношение высоты слоя массы пены после интенсивного перемешивания миксером в течение 2 минут к высоте слоя массы до взбивания.

В качестве пенообразователя нами был использован ПАВ марки ПБ-Люкс, который достаточно широко используется для пенобетона на основе портландцемента. В среде жидкого стекла он также оказался эффективен, поскольку понижает поверхностное натяжение в среднем 3-5 раз при концентрации 5-6% (таблица 1).

Таблица 1 - Влияние добавки ПБ-Люкс, плотности и модуля жидкого стекла на поверхностное натяжение

Бездобавочное жидкое стекло			Жидкое стекло с добавкой пенообразователя ПБ-Люкс	
Плотность ρ , кг/м ³	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

Уравнение

$$Y = -0.1319 + 0.00218X_1 + 0.1096X_2 - 0.00244X_3 \quad (2)$$

связывает величину поверхностного натяжения жидкого стекла – Y (Н/м) с его модулем – X_1 , плотностью – X_2 (кг/м³) и концентрацией ПАВ — X_3 (% 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 Y 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.

Коэффициент вспенивания зависит также от концентрации вспенивающей добавки (рисунки 1-2). Экспериментально установлено, что увеличение объема массы нарастало по мере взбивания пены в течение 2 минут, дальнейшее перемешивание не целесообразно. Из приведенных данных следует, что с ростом концентрации пенообразователя вплоть до 8% коэффициент вспенивания увеличивается, а выше этой концентрации кратность пены уже не нарастает.

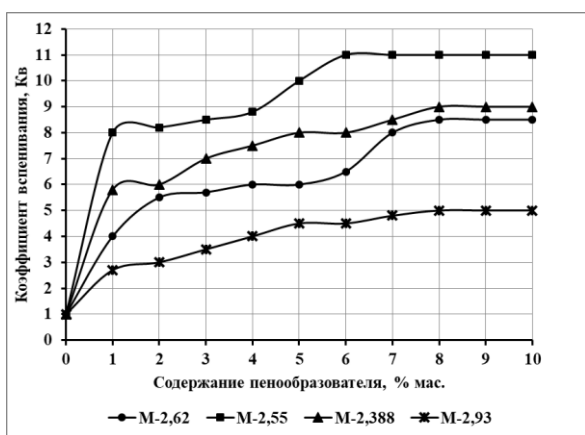


Рисунок 1 - Зависимость коэффициента вспенивания от концентрации пенообразователя для стекол:

а- модуль 2,62 и плотность 1,335 г/см³, б- модуль 2,55 и плотность 1,269 г/см³, в - модуль 2,388 и плотность 1,240 г/см³, г - модуль 2,93 и плотность 1,385 г/см³

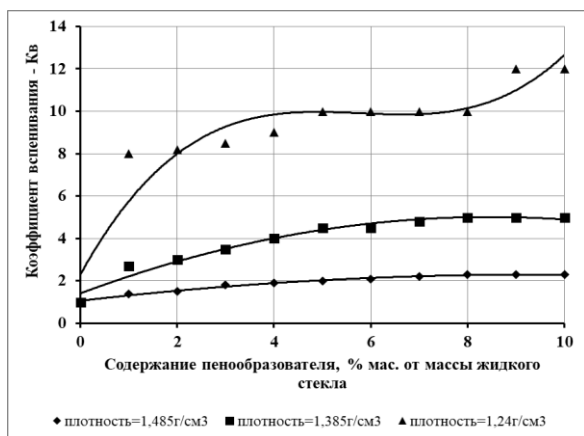


Рисунок 2 – Зависимость коэффициента вспенивания от концентрации пенообразователя для стекол с модулем 2,93 и разной плотностью.

Кроме того, слишком плотное стекло даже при высоких концентрациях пенообразователя не образует пены с кратностью выше 2-3. Для получения пеномассы

с достаточно высокой пористостью плотность должна быть ниже 1,38 г/см³. Но, с другой стороны, слишком разбавленное жидкое стекло с плотностью ниже 1,25 г/см³ не обеспечит удовлетворительной прочности материала.

В жидкое стекло дозируется пенообразователь, отвердитель и взбивается миксером до получения устойчивой пены. Затем в жидкое стекло вмешивают минеральную часть, следя за тем, чтобы не происходило снижения объема и расслаивания массы. Приготовленная литьевая масса заливается в формы. Отверждение в этом случае происходило при комнатной температуре.

Отвержденный кремнеземистый ксерогель обладает хрупкостью, что объясняется его природой, а вспененный материал абсолютно не прочен, так что для образцов, не содержащих наполнителя, даже при малом коэффициенте вспенивания не удастся определить их свойства. Поэтому в состав композиции необходимо вводить легкие наполнители, от вида и количества которых зависят механические и теплофизические свойства. Спектр таких минеральных наполнителей достаточно широк. В этой работе был использован волластонит марки М325 (производство США) со средним размером частиц 12 мкм, насыпной плотностью 0,75 г/см³ и истинной плотностью 1,3 г/см³. Важными технологическими свойствами волластонита являются высокая химическая стойкость в различных средах, небольшая удельная масса, низкая теплопроводность, игольчатый габитус частиц, а также экологическая чистота и безопасность применения. Этот минерал нельзя в полной мере отнести к легким наполнителям — его плотность более 1, но он обладает достаточно высокой прочностью и игольчатым габитусом, обеспечивающим эффект армирования. Именно прочностные свойства теплоизоляционного материала являются достаточно критичными при данной технологии.

Для изготовления теплоизоляционных изделий в качестве вяжущего мы использовали натриевое жидкое стекло с разными значениями модуля и плотности. Пенообразователь и отвердитель (Na_2SiF_6) 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. На образцах определяли кажущуюся плотность, прочность при сжатии с помощью прибора ПРГ1 и коэффициент теплопроводности с помощью прибора ИТП-МГ4 «100». Истинную плотность и открытую пористость определяли с помощью автоматического гелиевого пикнометра AccuPyc 1340. Результаты эксперимента по влиянию вида и количества наполнителя волластонита на свойства теплоизоляционного материала приведены на рисунках 3-7.

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 плотности $0,78 \text{ г/см}^3$ теплопроводность оказывается на уровне $0,16 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$, и 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, в пределах которой характер изменения прочностных свойств материала описывается в целом нелинейными функциями (рисунок 3).

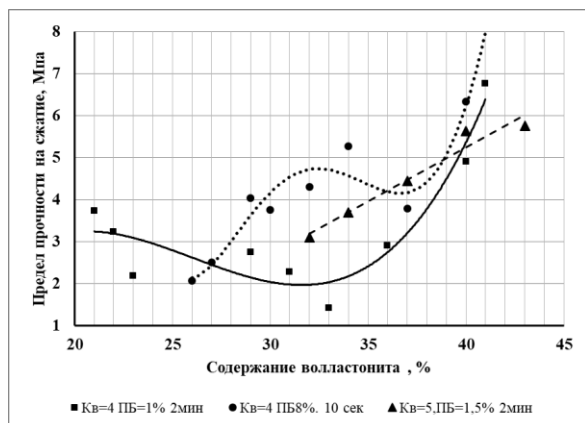


Рисунок 3 – Зависимость предела прочности на сжатие (МПа) теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью $1,335 \text{ г/см}^3$ от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах вспенивания (K_v) и длительности вспенивания

На основе всего массива данных (32 эксперимента) был проведен математический анализ и построено уравнение регрессии:

$$Y = -34.0969 + 0.6595X_1 - 4.8561X_2 + 14.5611X_3 + 0X_4, \quad (3)$$

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

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 больше 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 (таблица 2).

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 2 – Оценка значимости факторов на прочность теплоизоляционного материала

Фактор	Частный коэффициент эластичности E	Эффективность влияния на прочность	β	Коэффициент раздельной детерминации d^2	Эффективность влияния
X_1	5,297	существенно	0.712	0.23	Наибольшее
X_2	-5,155	существенно	-0.571	0.14	Среднее
X_3	8,711	существенно	0.152	0.0317	Наименьшее
X_4	0	незначительно	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0	Не влияет

Кажущаяся плотность материала с уменьшением доли волластонита и увеличением доли вспененного вяжущего во всех случаях уменьшается почти по линейному закону (рисунок 4).

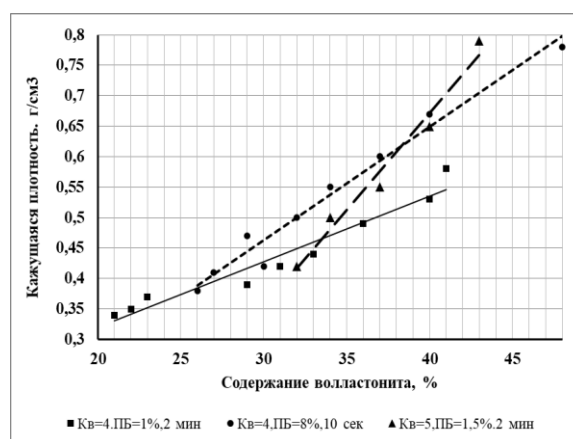


Рисунок 4 – Зависимость кажущейся плотности теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью $1,335 \text{ г/см}^3$ от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах (K_v) и длительности вспенивания

Наглядно видно, что помимо этого сильно влияет на плотность коэффициент вспенивания (особенно при высоких содержаниях 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 $R^2 = 0.878$:

$$Y = -0.2206 + 0.01585X_1 + 0.04051X_2 + 0.00702X_3 + 0X_4, \quad (4)$$

где Y – кажущаяся плотность (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: $\beta_1 = 0.867$, $\beta_2 = 0.134$; $\beta_3 = 0.187$; $\beta_4 = 0$. Из этого следует, что плотность образцов зависит преимущественно от содержания волластонита, концентрация ПБ-Люкс и величина K_v оказывают незначительное воздействие, а время перемешивания не является значимым фактором.

На первый взгляд нелогичным кажется то, что с

увеличением коэффициента вспенивания K_v 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 будет проявляться в меньшей степени.

Для теплоизоляционных материалов более предпочтительной является область составов, обеспечивающих плотность не выше $0,4-0,45 \text{ г/см}^3$ при удовлетворительной прочности. С этой точки зрения, содержание волластонита в массе должно находиться в пределах 20-33%.

Кажущаяся плотность тесно связана с общей пористостью ($P_{\text{общ}}$), а ее величина и характер пористости (доля открытых и закрытых пор) во многом определяют теплофизические свойства материала (рисунки 5 и 6).

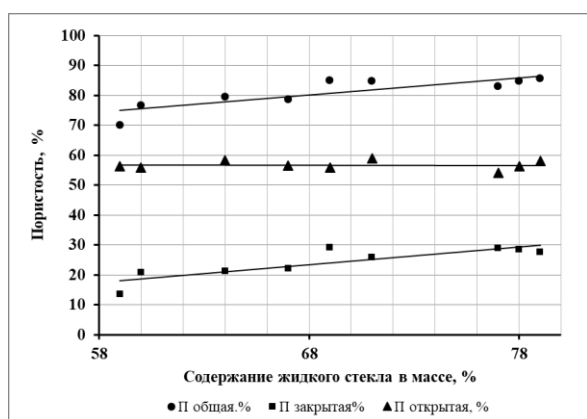


Рисунок 5 – Зависимость общей, открытой и закрытой пористости теплоизоляционного материала от содержания жидкого стекла (модуль 2,62, плотность $1,335 \text{ г/см}^3$), при $K_v=4$, концентрации ПАВ 1% и длительности вспенивания 2 минуты

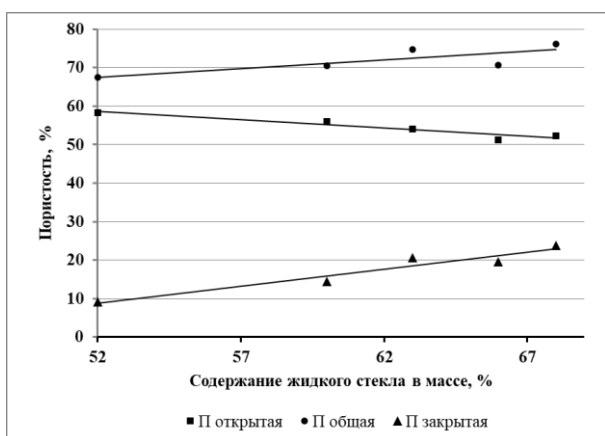


Рисунок 6 – Зависимость общей, открытой и закрытой пористости теплоизоляционного материала от содержания жидкого стекла (модуль 2,62, плотность $1,335 \text{ г/см}^3$), при $K_v=4$, концентрации ПАВ 8% и длительности вспенивания 10 секунд.

Достигнуть одной и той же величины K_v можно при большей концентрации ПБ-Люкс и существенно меньшей длительности вспенивания 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 (рисунок 5), либо немного падает (рисунок 6) за 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 рисунке 7. Легко заметить, что характер этих кривых коррелирует с зависимостями кажущейся плотности от содержания волластонита (рисунок 4), что вполне логично.

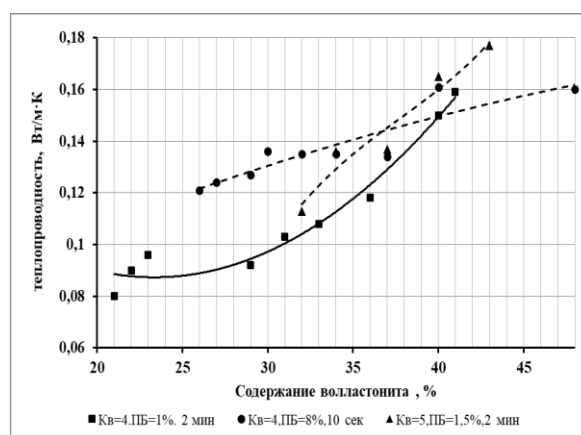


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента теплопроводности теплоизоляционного материала на основе жидкого стекла с модулем 2,62 и плотностью $1,335 \text{ г/см}^3$ от содержания волластонита (мас.%) при разных коэффициентах вспенивания (K_v) и длительности вспенивания

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».

Мы ставили перед собой задачу получить теплоизоляционный материал с коэффициентом теплопроводности менее $0,1 \text{ Вт/м}\cdot\text{°К}$ при прочности на уровне 1-2 МПа. Такие материалы будут конкурентно способными на рынке теплоизоляции. В итоге при $K_v=4$ и содержании волластонита в массе 23% желаемых

теплофизических свойств мы добились, а прочность при этом составила примерно 3,5МПа.

Необходимо отметить, что образцы такой теплоизоляции были представлены нами на выставке-форуме "Госзаказ. За честные закупки", которая состоялась на ВДНХ 25-27 апреля в рамках экспозиции

Литература:

1. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation // J Food Process Technol. 2017. V.8 • Issue 4. pp. 1-4.
2. Merril R. C., Spencer R. W. Gelation of sodium silicate // J. Phys. Chem. – 1950. V.53, № 6. pp. 806 – 812.
3. Кутугин В.А. Управление процессами термической поризации жидкостекольных композиций при получении теплоизоляционных материалов: Дис... канд. техн. наук. – Томск, 2008 г. – 142 с.
4. О.В. Суворова, А.В. Мотина, Н.К. Манакова// Теплоизоляционные материалы на основе микрокремнезема. Вестник МГТУ, том 18, № 1, 2015. – С. 149-155.

РХТУ им.Д.И. Менделеева, по итогам которой можно констатировать серьезный интерес к подобным материалам со стороны представителей из разных отраслей экономики.

References:

1. Gajanan Deshmukh, Preeti Birwal, Rupesh Datir and Saurabh Patel. Thermal Insulation Materials: A Tool for Energy Conservation // J Food Process Technol. 2017. V.8 • Issue 4. pp. 1-4.
2. Merril R. C., Spencer R. W. Gelation of sodium silicate // J. Phys. Chem. – 1950. V.53, № 6. pp. 806 – 812.
3. Kutugin V.A. Upravleniye protsessami termicheskoy porizatsii zhidkostekol'nykh kompozitsiy pri poluchenii teploizolyatsionnykh materialov: Dis... kand. tekhn. nauk. – Tomsk, 2008 g. – 142 s.
4. O.V. Suvorova, A.V. Motina, N.K. Manakova// Teploizolyatsionnyye materialy na osnove mikrokretnnezema. Vestnik MGTU, tom 18, № 1, 2015. – S. 149-155.

Зин Мин Хтет, аспирант (Мьянма) – Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, E-mail: demonwitch2222@gmail.com

Тихомирова Ирина Николаевна, доцент кафедры общей технологии силикатов, Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева, E-mail: tichom_ots@mail.ru