

УДК: 621.183.4:691.33

## КРЕМНЕГЕЛЕВОЕ СВЯЗУЮЩЕЕ ДЛЯ ВОЛОКНИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

д.т.н., проф. Шпирько Н.В., к.т.н., доц. Вдовкина Г.Г.,  
асп. Коваленко В.О., асп. Романовский Р.И.

*Государственное высшее учебное заведение «Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры»*

**Введение.** В настоящее время в качестве связующих для теплоизоляционных материалов эксплуатирующихся до 600 – 700 °С применяют в основном гидросиликаты кальция или водный раствор силиката натрия.

Однако, при нагреве до приведенных температур в результате дегидратации гидросиликатов кальция происходит значительное снижение их прочности. Кроме того, это связующее применяется в основном для материалов на основе асбестовых волокон.

**Актуальность проблемы.** При использовании водного раствора силиката натрия в качестве связующего, прочность снижается значительно медленнее, но размеры пор материала волокнистой структуры становятся значительно больше, что приводит к повышенной теплопроводности с увеличением температуры.

**Анализ.** В последнее время все более широкое применение приобретают аэрогели - синтетические материалы, отличающиеся высокими теплоизоляционными свойствами благодаря своей микроструктуре, в которой сферические частицы средним размером 2-5 нм объединены в кластеры. Эти кластеры образуют трехмерную пористую структуру с размером пор не более 100 нм. Размер пор регулируется в процессе производства реологическими характеристиками формовочной массы. Распространенные типы аэрогеля - кремниевый, углеродный и алюминиевый, наиболее используемый - кремниевый. Он является твердым материалом и имеет температуру плавления - 1200 °С, а коэффициент теплопроводности от 0,03 до 0,04 Вт/м·К. Однако, получить формованные теплоизоляционные материалы в виде плит из чистого аэрогеля практически невозможно из-за его разрушения при сушке кремнегеля.

При использовании в качестве связки для волокнистых теплоизоляционных материалов водного раствора силиката натрия в основном формируется агломератная структура, характеризующаяся крупными порами между волокнами размером 20 – 60 мкм. Применение в качестве связки кремнегеля позволяет получить сегментную структуру, характеризующуюся меньшими размерами пор между волокнами и ультрапорами как между кластерами в сегментах так и между наночастицами в кластерах. При этом увеличение количества кремнегеля может приводить к переходу волокнистого материала сегментной структуры в композитную.

Такой волокнистый теплоизоляционный материал обладает меньшей теплопроводностью в эксплуатационном интервале температур [1].

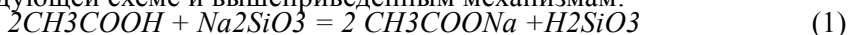
Классический кремнегель, впоследствии аэрогель получают из золь кремнезема.

Для приготовления золя, а затем геля водный раствор силиката натрия смешивают с кислотой в пропорции, позволяющей получить рН жидкой фазы = 7 – 10,4 единиц.

В качестве кислоты, как правило, применяется соляная или серная. При нейтрализации раствора силиката натрия кислотой образуется монокремневая кислота, способная конденсационно полимеризоваться до трехмерных частиц диаметром 1-2 нм при рН > 7. Затем происходит быстрый рост частиц кремнезема до 5 – 150 нм в зависимости от рН дисперсной фазы, температуры и количества солей в системе [2]. После чего полученный гель промывается водой для удаления солей и подвергается специальной сушке.

Процесс получения аэрогеля сложный, трудоемкий и дорогостоящий. Поэтому **целью работы** является разработка связки из аэрогеля для волокнистых теплоизоляционных материалов предельной сегментной структуры, получаемой по упрощенной технологии.

**Результаты исследований.** Для получения аэрогеля из водного раствора силиката натрия по упрощенной технологии соляная и серная кислоты были заменены на уксусную, при этом реакция протекает по следующей схеме и вышеприведенным механизмам:



В результате этой реакции образуется ацетат натрия, являющийся катализатором конденсации кремневой кислоты в наночастицы кремнезема.

Для получения связки из аэрогеля использовался водный раствор силиката натрия производства ООО «НПК «Запорожавтобыхим», соответствующий ГОСТ 13078-1. В качестве кислоты применялась уксусная 9% производства АТЗТ «Днепродзержинский завод продтоваров», соответствующая ТУУ 00377532.001-2000.

Получение связки заключалось в нейтрализации раствора силиката натрия уксусной кислотой. Однако, важным условием при нейтрализации является определение оптимальной концентрации водного раствора силиката натрия.

Скорость образования геля при этом регулируется концентрацией водного раствора силиката натрия, чем она выше, тем интенсивнее протекает реакция и наоборот, чем меньше концентрация, тем медленнее образуется кремнегель.

Скорость образования геля является очень важным параметром, так как от нее зависит дальнейшее качество кремнегеля. При большой скорости формирования геля его структура характеризуется высокой неоднородностью.

Далее полученный гель высушивался при температуре 200 °С до появления незначительных трещин. Время сушки составляло от 2 до 5 часов в соответствии с концентрацией водного раствора силиката натрия и уксусной кислоты, а влажность – 26 – 40 %.

При дальнейшем продолжении сушки до более низкой влажности материал из-за возникающих больших напряжений разрушается.

Для исследования влияния содержания компонентов на плотность раствора, из которого формировался гель был использован симплекс – решетчатый метод планирования эксперимента. Последовательно

сужая пределы варьирования содержания компонентов, были установлены оптимальные их значения [3].

В качестве исходных компонентов приняты: водный раствор силиката натрия, вода и уксус; а за выходные параметры: плотность и вязкость образовавшегося раствора, а также плотность полученного геля и его линейная усадка после сушки.

По результатам планирования и проведения эксперимента получены математические модели, адекватно описывающие зависимость плотности раствора и подсушенного кремнегеля, вязкости и линейной усадки кремнегеля от его состава:

$$\rho_{р-ра} = 724,3 * x + 562,3 * y + 588,3 * z + 217,7 * x * y - 158,8 * x * z + 209,1 * y * z \quad (2)$$

$$\eta_{р-ра} = 40,7 * x + 8,7 * y + 11,7 * z + 17,2 * x * y - 44,6 * x * z + 39,3 * y * z \quad (3)$$

$$\rho_{кремнегеля} = 698,5 * x + 536,5 * y + 558,4 * z + 230,1 * x * y - 174,1 * x * z + 209,8 * y * z \quad (4)$$

$$\xi_{кремнегеля} = 19,9 * x + 50,9 * y + 42,9 * z - 33 * x * y + 30,9 * x * z - 47 * y * z \quad (5)$$

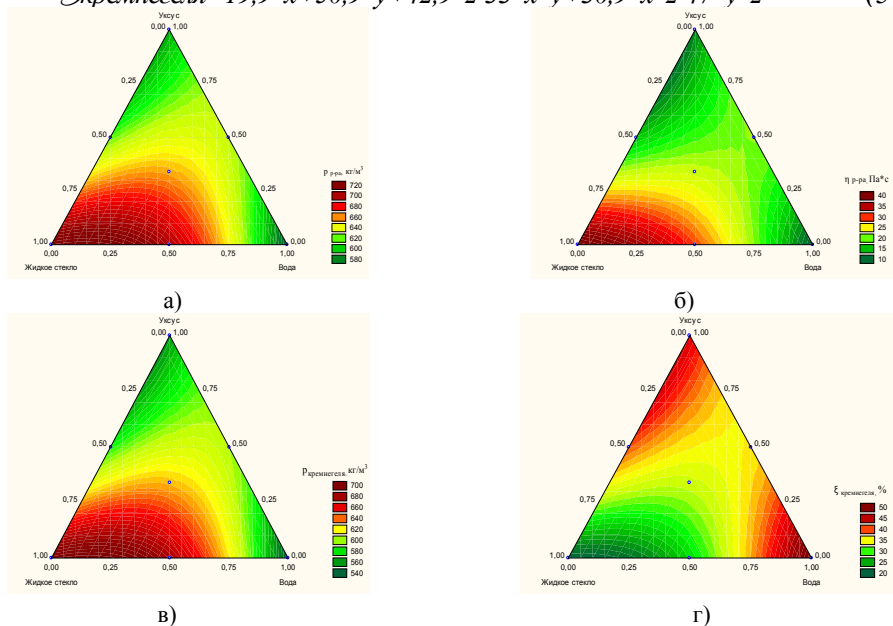


Рис. 1. Диаграмма зависимости:  
 а) плотности раствора от соотношения компонентов;  
 б) вязкости раствора от соотношения компонентов;  
 в) плотности подсушенного кремнегеля;  
 г) линейной усадки от состава кремнегеля.

Из анализа диаграмм «состав – плотность раствора» (рис. 1 а) и «состав – плотность кремнегеля» (рис. 1 в) следует, что плотность приготовленного раствора и образовавшегося кремнегеля уменьшается при увеличении количества воды. Это объясняется тем, что при высоком водозатворении образуется более пористый,

менее плотный каркас, вследствие удаления большого количества свободной влаги.

Из анализа диаграммы «состав – вязкость» (рис. 1 б) следует, что вязкость также снижается при увеличении количества воды. В этом случае подтверждается прямая зависимость плотности от вязкости.

Диаграмма «состав – линейная усадка» (рис. 1 г) позволяет определить, что с увеличением В/Т увеличивается линейная усадка.

Для выявления процессов происходящих в вяжущих из водного раствора силиката натрия, а также водного раствора силиката натрия и уксуса при нагревании, проводили термические исследования, результаты которых представлены на рис. 2, 3.

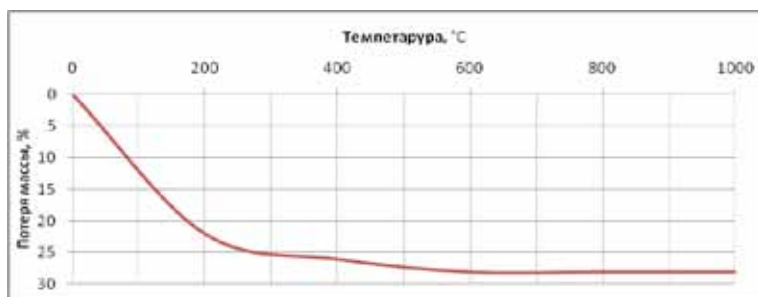
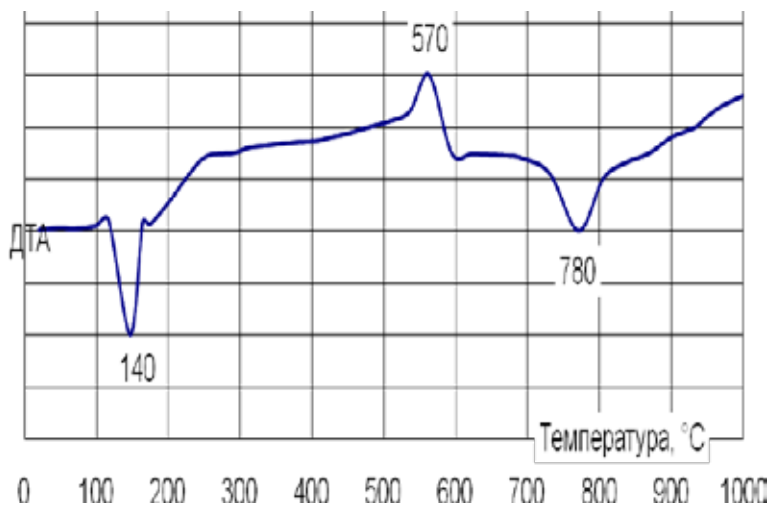


Рис. 2. Дериватограмма подсушенного жидкого стекла

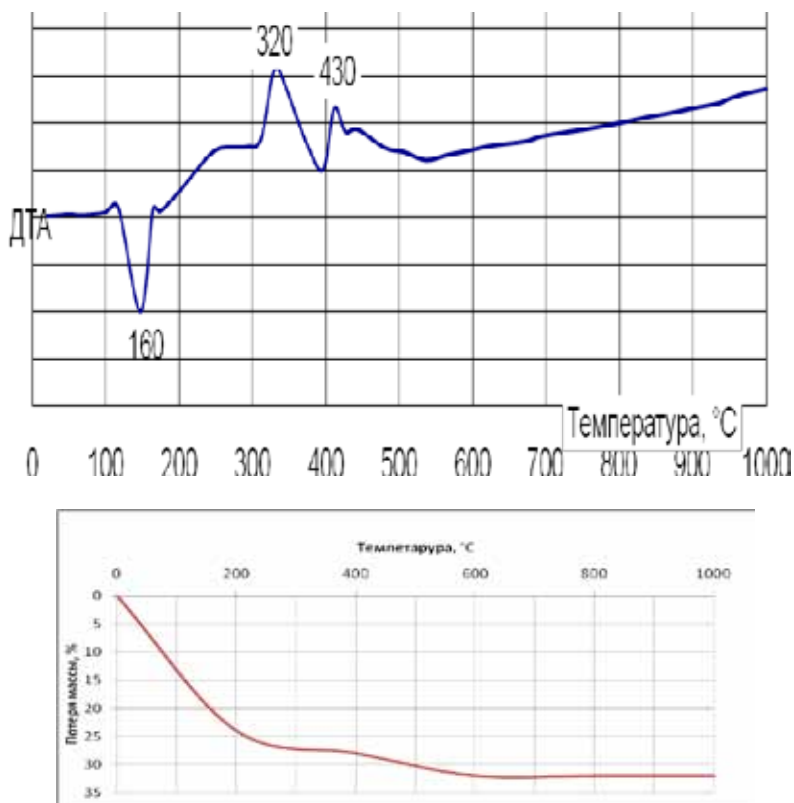
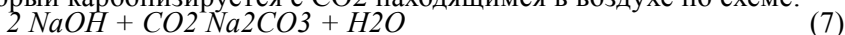


Рис. 3. Дериватограмма подсушенного кремнегеля.

Водный раствор силиката натрия с  $M_c > 2$  содержит ионы  $Na^+$ ,  $HSiO_3^-$ ,  $OH^-$ ,  $H_2O$ , а также небольшое количество наночастиц кремнезема. В процессе нагрева водного раствора силиката натрия в динамическом режиме в интервале  $110 - 180^\circ C$  удаляется адсорбционная вода, о чем свидетельствует эндоэффект с минимумом при  $140^\circ C$  на ДТА (рис. 2), а в интервале  $540 - 600^\circ C$  происходит поликонденсация  $NaHSiO_3$  с образованием  $Na_2Si_2O_5$  (экзоэффект при  $570^\circ C$ ) по следующей схеме:



В водном растворе силиката натрия присутствует также  $NaOH$ , который карбонизируется с  $CO_2$  находящимся в воздухе по схеме:



О присутствии  $Na_2CO_3$  в связке свидетельствует эндоэффект при  $780^\circ C$  на кривой ДТА (рис. 2).

Связка из водного раствора силиката натрия и уксусной кислоты

включает золь кремнезема и ацетат натрия. В процессе нагрева в интервале 110 – 180 °С также как и в связке из водного раствора силиката натрия удаляется адсорбционная вода, а в интервале 180 – 550 °С осуществляется конденсация всей системы приводящая к ее упрочнению (широкий эндоэффект в вышеуказанном интервале температур). При этом в интервале 305 – 425 °С происходит процесс полимеризации кремнезема, на который в интервале 324 – 395 °С (рис. 3) накладывается разложение ацетата натрия по следующим реакциям:



Из рис. 3 следует, что разложение ацетата натрия происходит по реакции (9) (отсутствие эндоэффекта в интервале 750 – 800 °С характерного для разложения  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ).

Таким образом, связка из высушенного раствора силиката натрия в интервале температур 50 – 550 °С представлена конденсированным  $\text{NaHSiO}_3$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а в интервале 550 – 700 °С  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  и  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Связка из высушенного кремнегеля в интервале температур 50 – 305 °С, в отличие от связки из водного раствора силиката натрия, представлена связанными кластерами кремнезема и ацетата натрия, а в интервале 305 – 700 °С в основном кластерами кремнезема, связанными в сегменты катиона натрия, позволяющими получить волокнистые теплоизоляционные материалы, представленные сегментной структурой.

Таким образом, связка из водного раствора силиката натрия и уксусной кислоты в отличие от связки из водного раствора силиката натрия позволяет получить волокнистые теплоизоляционными материалы предельно сегментной структуры.

**Выводы.** В результате проведенных исследований получена связка из водного раствора силиката натрия и уксусной кислоты с плотностью в пределах от 500 до 700 кг/м<sup>3</sup> и усадкой - 20 – 51%, при влажности до 40%, а в высушенном состоянии 340 – 400 кг/м<sup>3</sup>.

## ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Современные методы оптимизации композиционных материалов. Вознесенский В.А. и др. – Киев: Будивельник., 1983. – 144с.
2. Айлер Р. Химия кремнезема / Р. Айлер. – М.: Мир, 1985. – 712 с.
3. Ершова Н.М., Скрипник В.П. Экономико – математические методы и модели принятия решений в условиях определенности, неопределенности и риска. Монография. – Днепропетровск: Изд-во ПГАСА, 2011. – 350 с.