

Заболотская Анастасия Владимировна

**ТЕХНОЛОГИЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОРИСТЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ
ЖИДКОГО СТЕКЛА И ПРИРОДНЫХ СИЛИКАТОВ**

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

02.00.01 – Неорганическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2003

Диссертация выполнена на кафедре неорганической химии и в отделе «Новые материалы» Томского государственного университета

Научные руководители:

доктор технических наук, профессор
кандидат химических наук, доцент

Верещагин В.И.
Борило Л.П.

Официальные оппоненты:

доктор технических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки и техники
Российской Федерации

Бердов Г.И.

кандидат химических наук, доцент

Минакова Т.С.

Ведущая организация: Федеральное государственное унитарное предприятие НИИПП

Защита диссертации состоится «18» декабря 2003г. в 15ч. на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при Томском политехническом университете по адресу: 634034, г. Томск, пр. Ленина 30, корп.2 ауд.117.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан «14» ноября 2003г.

Ученый секретарь

Диссертационного совета,
кандидат технических наук

Петровская Т.С.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время в современной технике и, особенно в строительстве резко возросла потребность в экологически чистых, высокоэффективных негорючих теплоизоляционных материалах. Этим требованиям отвечают неорганические композиционные материалы с развитой макроструктурой, на основе микрогетерогенных силикатов и оксидов – пеносиликат, пеностекло, пенобетон, газобетон.

Все выпускаемые теплоизоляционные материалы с жесткой, ячеистой, зернистой и волокнистой структурой можно разделить на волокнистые и пористые. Высокотемпературные технологии получения неорганических теплоизоляционных материалов, главным образом минеральных волокон, достаточно хорошо развиты. В настоящее время целесообразно развивать низкотемпературные технологии объемных пористых материалов. По низкотемпературной технологии можно получать теплоизоляционные материалы на основе жидкого стекла с силикатными наполнителями. Хорошие теплоизоляционные свойства, достаточная механическая прочность, пожаробезопасность, экологическая безопасность открывают перспективы по применению материалов с развитой пористой структурой на основе жидкого стекла с силикатными наполнителями в различных областях народного хозяйства.

Для разработки и широкого применения таких материалов необходимо установить взаимосвязь между технологическими и целевыми свойствами, составом и условиями получения материалов, исследовать физико-химические процессы в композициях на основе жидкого стекла и процессы формирования пористой структуры материалов.

Диссертационная работа выполнялась в соответствии с научным направлением кафедры неорганической химии и отдела «Новые материалы» Томского государственного университета «Химия полифункциональных материалов, объектов окружающей среды и химические технологии»; по госбюджетной теме Министерства образования РФ «Изучение физико-химических закономерностей целенаправленного синтеза и модифицирования полифункциональных материалов»; по программе Министерства образования РФ и Министерства науки и технологий. «Разработка новых строительных материалов на основе вспененного силикатного сырья и полимерных композиций с неорганическими наполнителями».

Цель работы: разработка составов и низкотемпературных технологий получения пористых теплоизоляционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов.

Для достижения поставленной цели решались **следующие задачи:**

1. Разработка составов композиций на основе жидкого стекла с учетом целевых характеристик теплоизоляционных материалов.
2. Исследование физико-химических процессов, протекающих в растворах жидкого стекла и в его смесях с отвердителями и природными наполнителями.
3. Разработка схем получения и исследование закономерностей формирования микро и макроструктуры теплоизоляционных материалов на основе композиций с жидким стеклом.
4. Исследование зависимости свойств полученных материалов от состава и условий получения.
5. Установление факторов влияющих на порообразование и теплоизоляцию в материалах, определение оптимальных условий получения.
6. Разработка низкотемпературных технологий получения теплоизоляционных материалов, разработанных составов.
7. Исследование физико-химических и эксплуатационных свойств материалов и разработка рекомендации по их практическому использованию.

Научная новизна

1. Установлено, что при низком значении силикатного модуля 1-3 (рН более 9) в растворе находятся полисиликат-ионы, из которых хорошо формируются пористые объемные структуры. При высоких значениях силикатного модуля 7-10 (рН раствора ниже 9,0) образуются золи кремневой кислоты стабилизированные щелочью, из таких растворов с добавлением этилового спирта при нанесении на поверхность образуются тонкопленочные наносистемы. Ионы щелочно-земельных металлов и алюминия способствуют коагуляции растворов жидкого стекла и образованию пленок на поверхности силикатных наполнителей.

2. Установлено, что основным источником газов при порообразовании в материалах на основе жидкого стекла и природных силикатов является адсорбционная и кристаллизационная вода жидкого стекла. Наиболее пористыми до 86,8% с размерами пор от 0,011 до 0,2 мм получают композиционные материалы с добавками цеолита, за счет участия «цеолитной» воды в процессе порообразования. Цеолит частично растворяется в жидком стекле, что приводит при термообработке к формированию нового слоя аморфной цеолитоподобной структуры теплоизоляционных материалов.

3. Установлено, что покрытие, сформированное на пористом композиционном материале из раствора жидкого стекла с силикатным модулем более 10, увеличивает химическую устойчивость материалов, за

счет образования защитной пленки закрывающей микропоры и трещины цеолитоподобной структуры.

4. Установлено, что пироксеновые и амфиболовые силикаты волластонит, диопсид, тремолит химически не взаимодействуют с жидким стеклом, сохраняют свою структуру в теплоизоляционных материалах и выполняют армирующую роль, что способствует увеличению их механической прочности. Оптимальное соотношение пористости и прочности достигается в композициях, где в качестве наполнителей используется цеолит совместно с пироксеновыми и амфиболовыми силикатами.

5. Установлено, что факторами, влияющими на пористость, структурно-механические свойства и химическую устойчивость композиционных материалов являются: концентрация раствора жидкого стекла; содержание отвердителей и наполнителей (10-20 масс%); время отверждения (15мин); температура и время вспенивания (350-400С°, 40-45 мин); мощность СВЧ волны (540-720Вт).

Практическая ценность

1. Разработаны составы и технология получения теплоизоляционных материалов и защитных покрытий на основе жидкого стекла, природных силикатов - цеолита, волластонита, диопсида и тремолита, обладающих высокой механической прочностью и химической устойчивостью.

2. Разработана СВЧ-технология получения теплоизоляционных материалов на основе композиций с жидким стеклом. Предложен способ повышения химической стойкости пористых теплоизоляционных материалов за счет создания тонкопленочного покрытия из раствора на основе жидкого стекла и этилового спирта.

3. Предложены технологические схемы получения теплоизоляционных материалов СВЧ и омическим нагревом.

Реализация работы

Полученные пористые керамические материалы предложены в качестве теплоизоляционных строительных материалов, материалов технологической оснастки. Практическое апробирование прошли на опытном производстве в ОАО "Томскводпроект", ООО "ТИЭМ" как строительные материалы, а также материалы технологической оснастки, в ООО "ПИК" как теплоизоляционные материалы для сушильных шкафов.

Апробация работы

Материалы диссертации доложены и обсуждены на международных, всероссийских и региональных конференциях, семинарах, в том числе: Научно-практической конференции «Перспективные материалы,

технологии, конструкции» (Красноярск, 1999); Международном семинаре «Нетрадиционные технологии в строительстве» (Томск, ТГАСУ, 1999); Региональной научно-практической конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2000); XXXVIII Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2000); Слете Ползуновские гранты «Студенты и аспиранты малому наукоемкому бизнесу» (Барнаул, 2000г.); Российской научно-практической конференции «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы» (Томск, 2001); Региональной научно-практической конференции «Получения и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2001,2002); Российской молодежной научно-практической конференции «Получения и свойства веществ и полифункциональных материалов, диагностика, технологический менеджмент» (Томск, 2003).

Образцы разработанных материалов демонстрировались на выставках и удостоены диплома Комитета по науке, вузам и инновационной политике Администрации г.Томска; диплома лауреата конкурса Томской области в сфере образования и науки; диплома и малой медалью Минпромнауки .

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 14 работах.

Структура и объем диссертации

Диссертация изложена на 135 страницах машинописного текста и состоит из шести глав и основных выводов, содержит 27 рисунков, 18 таблиц, список цитируемой литературы включает 134 источника.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дано обоснование выбора темы, определены цели и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава включает аналитический обзор научных публикаций в области получения теплоизоляционных материалов. Рассмотрены общие закономерности формирования силикатных материалов ячеистой структуры, процессы порообразования. Предложена классификация теплоизоляционных материалов. Рассмотрены высокотемпературные и низкотемпературные технологии получения теплоизоляционных материалов и их сравнительные физико-химические и эксплуатационные свойства.

Предложен алгоритм целенаправленного синтеза пеносиликатных композиционных материалов. Обоснованы объекты исследования, цель и задачи работы.

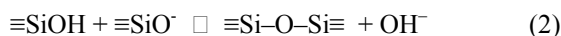
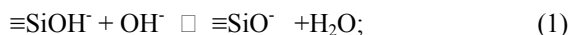
Во второй главе рассмотрены методики получения теплоизоляционных материалов, методики изучения физико-химических и целевых свойств, дана характеристика исходных веществ и материалов.

Для получения композиционных материалов в качестве связующего материала использовали жидкое стекло с различным силикатным модулем; растворы CaCl_2 , AlCl_3 в качестве отвердителей для получения гранул; в качестве наполнителей – группу магнезиальных силикатов цеолитовую породу Сахаптинского месторождения $\text{M}_{x/n}(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y \cdot w\text{H}_2\text{O}$, диопсидовую породу $\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$ Слюдянского месторождения, тремолитовую породу $2\text{CaO} \cdot 5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2$ Алгуйского месторождения, волластонитовую породу $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ Синюхинского месторождения.

Вязкость и электропроводность растворов измеряли с использованием вязкозиметра ВПЖ-2, ВПЖ-4 и установки для определения сопротивления раствора. Термический анализ проводили на дериватографе Q-1500 в интервале температур 17-800 °С, энергию активации рассчитывали по методу Горовица-Метцгера. ИК-спектроскопический анализ для исходных материалов и полученных образцов снимали на спектрофотометре Spekord 75 в диапазоне 4000-200 см^{-1} , рентгенофазовый - на приборе ДРОН-3М. Пористость определяли с использованием оптико-телевизионной измерительной системы, макро и микроструктуру с помощью электронного сканирующего микроскопа SEM-130, снабженного рентгеновским микроанализатором, толщину пленок на лазерном эллипсометре ЛЭФ-3М. Физико-химические и целевые свойства исследовали по стандартным методикам.

В третьей главе приведены результаты исследования физико-химических процессов протекающих в жидком стекле при различном значении силикатного модуля (pH), плотности раствора и температуре.

В результате исследований вязкости, электропроводности и РН растворов с различным содержанием кремнезема в зависимости от времени, температуры растворов было установлено, что эти характеристики определяют устойчивость силикатных растворов, т. е. склонность их к гелеобразованию и коагуляции. Зависимости вязкости и электропроводности от разбавления, показанные на рис.1. С увеличением концентрации жидкого стекла вязкость увеличивается, электропроводность уменьшается до тех пор, пока образующаяся сетка не станет захватывать воду во вновь сформировавшихся областях микрогеля. Процесс полимеризации происходит в результате протекания кислотно-основных реакций:



Реакция (1) – образование ионных форм кремнезема, реакция (2) – реакция полимеризации, которая приводит к образованию полисиликатов. Начальный этап формирования материала представляет собой агрегацию отдельных частиц кремнезема в короткие цепочки. Способность кремнезема к агрегации и полимеризации зависит от pH раствора. При pH больше 10,9 по Айлеру в растворе образуется дисиликат-ион $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$, до pH=9 наряду с дисиликат-ионом присутствуют полимерные ионы. Если pH раствора ниже 9,0, то в нем находятся частицы коллоидного кремнезема размерами до 100 нм, стабилизированные щелочью. При pH ниже 7 раствор из золя переходит в гель. Исследования pH растворов с различным силикатным модулем от 10 до 1 показали, что для получения объемных пористых композиционных материалов необходимо использовать растворы с низким содержанием силикатного модуля от 2 до 3 и значениями pH раствора 9-10. Растворы жидкого стекла с высоким содержанием силикатного модуля, больше 7 со значениями pH ниже 9 могут быть использованы для получения плотных, защитных наноструктурных пленок.

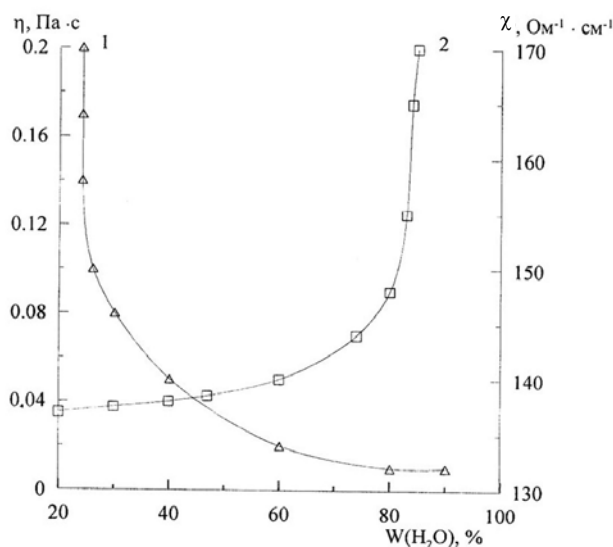


Рис.1 Зависимость электропроводности растворов и вязкости от концентрации жидкого стекла: 1 – вязкость растворов; 2 – электропроводность растворов

Растворы жидкого стекла обладают высокой реакционной способностью и легко переходит из жидкого состояния в твердое следующими способами:

потеря влаги при обычных температурах или при нагревании выше 100°C; введение специальных реагентов – отвердителей.

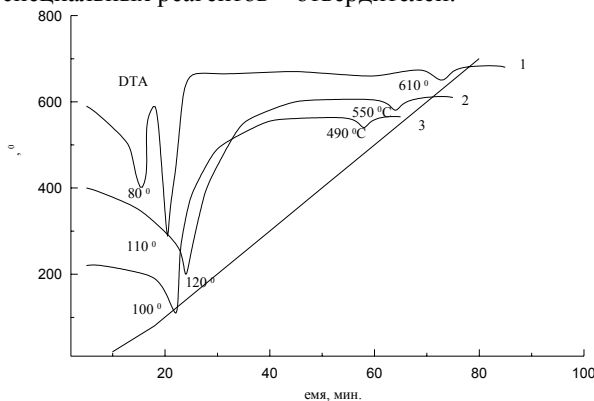
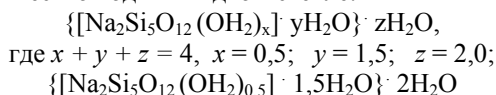


Рис.2 Кривые ДТА: 1 – жидкое стекло без разбавления; 2 – жидкое стекло с разбавлением на 50%; 3 – жидкое стекло с разбавлением на 90%.

По данным термического анализа (рис.2) установлено, что формирование силиката натрия протекает в три стадии. На кривой ДТА разложения жидкого стекла (кривая 1 рис.2) наблюдается 3 эндотермических эффекта при температурах 80°C, 110°C, и 610°C, при этом на первой стадии происходит испарение адсорбционной воды, входящей во внешнюю координационную сферу. На второй стадии идет интенсивное удаление кристаллизационной воды, входящей во внутреннюю координационную сферу, при более высокой температуре, на третьей стадии выделяется гидратная вода, таким образом, происходит полное обезвоживание силиката натрия. По результатам термогравиметрии установлено количество воды в жидком стекле:



Из табл.1 видно, что при разбавлении жидкого стекла адсорбционная вода входящая во внутреннюю и внешнюю координационную сферу удаляется не разделяясь, энергия активации (E_a) для температурной области 20-220°C характеризуется суммарным значением энергий активации этих двух процессов. При формировании пористого материала основным порообразователем является адсорбционная и кристаллизационная вода. Для получения пористых материалов необходим предварительный прогрев при температурах 80°C в течении 40 мин., с дальнейшим вспениванием при температуре 350-400°C в течении 40-45 мин.

При добавлении отвердителя в жидкостекольную систему ионы Ca^{2+} ,

Al^{3+} взаимодействуют с ионными формами жидкого стекла при этом происходит взаимодействие по уравнению (3) с образованием нерастворимых силикатов и происходит полная или частичная перезарядка частиц, что является причиной их укрупнения с дальнейшей коагуляцией:

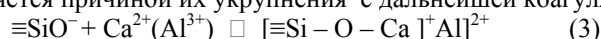


Таблица 1

Характеристики температур и энергии активации по данным термического анализа

Состав	Стадии формирования								
	1			2			3		
	Температур. интервал, °C	Т _{мах} , °C	Е _а , КДж/моль	Температур. интервал, °C	Т _{мах} , °C	Е _а , КДж/моль	Температур. интервал, °C	Т _{мах} , °C	Е _а , КДж/моль
1. Жидкое стекло без разбавления	25-95	80	15,76	95-220	110	17,28	220-610	610	39,72
2. Жидкое стекло с разбавлением на 50 %	-	-	-	25-220	120	25,85	220-580	550	31,3
3. Жидкое стекло с разбавлением на 90 %	-	-	-	20-220	100	19,89	220-525	490	20,15

Растворы жидкого стекла с силикатным модулем 7-10 в этиловом спирте были использованы для получения тонких пленок, толщиной до 100нм. Исходя из видов агрегации частиц золя, по Айлеру, в таких системах находятся коллоидные частицы кремнезема, стабилизированные щелочью, при этом в пленкообразующем растворе при получении пленок протекают процессы коацервации и гелеобразования. На стадии созревания пленкообразующего раствора происходит процесс коацервации, т.е. образование двух жидких фаз, а также адсорбция золем поверхностно-активных веществ, так, что поверхность кремнезема становится гидрофобной. При нанесении пленкообразующего раствора на поверхность, протекает расслоение дисперсной фазы и объединение частиц кремнезема в агрегаты, адсорбирующиеся на твердофазной поверхности в виде тонкого слоя, а ионы щелочных металлов, растворимые в воде остаются в растворе. В процессе термообработки на стадии гелеобразования, происходит поликонденсация гидроксильных групп и

процесс заканчивается полным структурированием и образованием тонкой пленки толщиной 80-100нм.

Таким образом, показана возможность получения пористых объемных материалов на основе жидкого стекла с pH выше 9, и тонких пленок из пленкообразующих растворов с pH растворов ниже 9. Ионы щелочно-земельных металлов и алюминия способствуют быстрой коагуляции жидкого стекла, за счет образования нерастворимых силикатов. Установлено, что основным порообразователем является адсорбционная и кристаллизационная вода жидкого стекла.

В четвертой главе приведены результаты исследований физико-химических процессов формирования пористых и плотных материалов в системе жидкое стекло-отвердитель-наполнитель.

Введение природных силикатов в жидкое стекло позволяет регулировать прочность и пористость получаемых материалов, т.к. вводимые наполнители при получении композитов являются одновременно отвердителями, армирующими компонентами, участвуют в процессе порообразования.

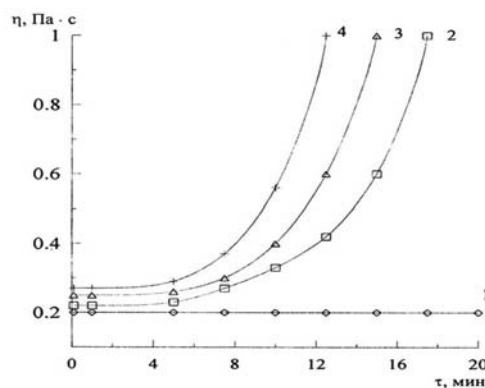


Рис.3 Зависимость вязкости от состава композиций жидкого стекла:

- 1 – жидкое стекло с силикатным модулем 2,5;
 2 – жидкое стекло -диопсид; 3 – жидкое стекло-волластонит;
 4 – жидкое стекло - тремолит

Из зависимостей вязкости от времени для различных композиций жидкого стекла с наполнителями, приведенных на рис. 3 кривая 2,3,4 наблюдается увеличение вязкости, за счет процессов поликонденсации в системе, причем повышение вязкости вначале не велико до тех пор, пока не будет достигнуто пороговое значение, при этом система из золя перейдет в гель. Кривая 1 (рис.3) показывает, что для жидкого стекла вязкость с

течением времени не меняется, так как процессы в системе находятся в равновесии.

По данным ИК-спектроскопического анализа приведенного в таб. 2. доказано существование в структурах полученных материалов групп $[\text{SiO}_4]^{4-}$ и установлено, что сцепление происходит через образование пироксеновых цепочек состоящих из тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$, между которыми располагаются ионы металлов для волластонита и диопсида, лент амфиболов характерных для тремолита, каркасных алюмосиликатных структур для цеолита.

Таблица 2

Данные ИК-спектроскопического анализа полученных композитов

	Тип колебания	Частота колебаний, см^{-1}			
		Пироксеновые цепи		Каркасный алюмосиликат	Ленты амфиболов
		диопсид	Волластонит	цеолит	тремолита
		$[\text{SiO}_3]_x$	$[(\text{SiO}_3)_3]_x$	$[\text{SiO}_4][\text{AlO}_4]_x$	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_x$
		1	2	3	4
1	Деформационные колебания T-O	-	-	470	-
2	(M-O) валентные и деформационные	520	470	-	545
3	(Si-O) деформационные	-	510	-	-
4	Колебания тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$	645	-	-	-
5	(Si-O-Si) валентные ν_s	670	640	-	750
6	Колебания двойных колец	-	-	520,590	-
7	(O-Si-O) валентные ν_s	-	925	-	920
8	(Si-O-Si) валентные ν_{as}	1014	1025	-	980
9	Валентные колебания внутри тетраэдров TO_4	-	-	700	-
10	Валентные колебания в структурах цеолита	-	-	730,800	-
11	(Si-O-Si) валентные ν_a	1190	-	-	-
12	(O-Si-O) валентные ν_{as}	930	1050	-	1070
13	(O-Si-O) валентные ν_{as}	970	-	-	-
14	Антисимметричные валентные колебания в структурах цеолитов	-	-	1050	-
15	Валентные O-T колебания	-	-	1210	-

где T – Al, Si; 1, 2, 3, 4 – Состав образцов и соответствие их полученным структурам
1 – Ж.С. -диопсид; 2 - Ж.С. -волластонит; 3 - Ж.С. - цеолит; 4 - Ж.С. –тремолит

На рис.4 приведена микроструктура полученных материалов, откуда видно, что природные силикаты тремолит, волластонит, диопсид в композитах химически не взаимодействуют с жидким стеклом и сохраняют свою структуру, что подтверждается рентгенофазовым анализом.

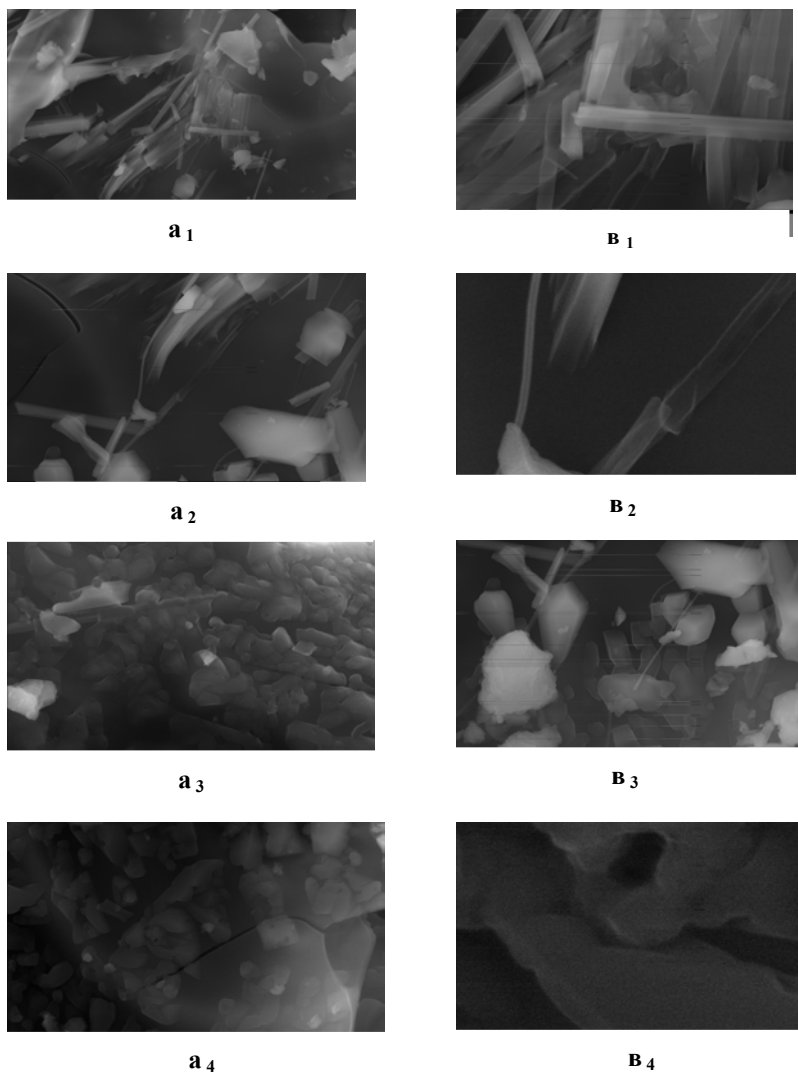


Рис. 4 Микроструктура полученных композитов ($\times 1000$, $\times 10000$):
1 – жидкое стекло – тремолит; 2 – жидкое стекло – волластонит; 3 – жидкое стекло – диопсид; 4 – жидкое стекло - цеолит

Наблюдаются кристаллы с выраженными игольчатыми и призматическими габитусами, и включения примесных минералов: кальцита для тремолита, граната для волластонита и кварца для диопсида, что позволяет получить переплетенную армирующую сетку и способствует увеличению механической прочности материалов. Цеолит частично растворяется в жидком стекле, это связано с тем, что цеолиты относятся к структурам с окнами, каналами и полостями на уровне кристаллической решетки и обладают молекулярно-ситовым эффектом, высокой сорбционной и каталитической способностью.

При соприкосновении с жидким стеклом частицы цеолита всасывают воду из жидкого стекла и в присутствии щелочи происходит реакция гидратации, которая с увеличением температуры до 400°C приводит к формированию аморфной алюмосиликатной цеолитоподобной фазы для всего композиционного материала, в виде глобулярных образований, имеющих каналы и микро поры размерами до 100 нм.

Более пористой макроструктурой по сравнению с другими наполнителями до 86% с размерами пор от 0,011 до 0,2мм обладают композиты, полученные из жидкого стекла с цеолитом за счет участия "цеолитной" воды в процессе вспенивания. На рис. 5 приведена макроструктура и распределение размеров пор в пеносиликате, полученное с использованием оптико-телевизионной измерительной системы.

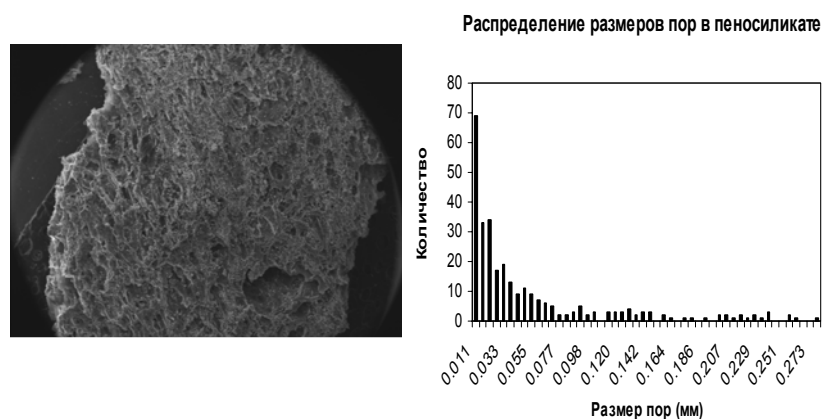


Рис.5 Макропористая структура и размеры пор композиции жидкого стекла с цеолитом

В работе были изучены кислотно- основные свойства полученных материалов в зависимости от природных наполнителей. Самая низкая кислотность у композита с тремолитом (рис.6), этот композит является самым прочным за счет устойчивости кислотных комплексов, что

согласуется с данными теории Годовикова, согласно которой большую роль в определении структурных типов кристаллических веществ играют кислотно-основные свойства входящих компонентов.

Оптимальное соотношение пористости и прочности можно достигнуть формированием сложных композиций с варьированием составов и содержанием двух наполнителей: цеолита и тремолита, цеолита и волластонита, цеолита и диопсида. Замена до 30% цеолита пироксеновыми и амфиболовыми силикатами приводит к увеличению прочности композиционных материалов на 50%, при сохранении той же пористости.

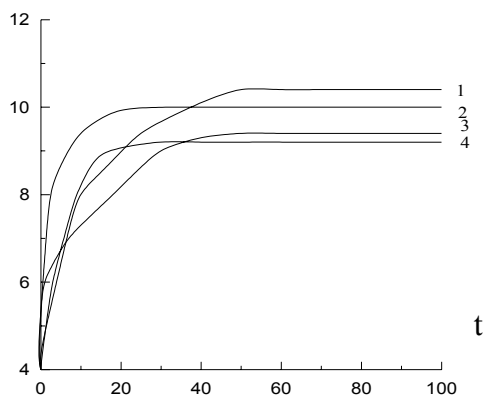


Рис.6 Кислотно-основные свойства композиций жидкое стекло - наполнитель: 1 – ж.с.- цеолит; 2 – ж.с.- диопсид; 3 – ж.с.-волластонит; 4 – ж.с.- тремолит

Исходя из теории Гребенщикова, увеличение химической устойчивости материалов на основе силикатных систем следует связывать не только с химической природой образуемых соединений, но и с формированием поверхностного защитного слоя полученного естественным или искусственным путем. Для увеличения химической устойчивости цеолитоподобных структур композиционных материалов были получены защитные покрытия толщиной до 100 нм., из растворов жидкого стекла с высоким содержанием силикатного модуля. Полученная при температуре 200°C тонкая пленка-оболочка на композите затрудняет доступ молекул воды к поверхности силиката и выход продуктов реакции в межзеренное пространство и соответственно уменьшает водопоглощение, тем самым улучшает эксплуатационные свойства полученных композитов. Данные по свойствам полученных материалов приведены в таб. 3.

Таблица 3

Свойства полученных композиционных материалов на основе жидкого стекла

№	Состав компози- ов: жидкое стекло – наполнитель (моль%)	Растворимость			Порис- тость, %	Проч- ность при сжа- тии, МПа	Сред- няя плотн- ость, Кг/м ³	Водо- пог- лоще- ние, Об. %	Тепло про- вод- ность, Вт/ (мК)	Терми- ческая устой- чи- вость, ° С
		в воде	в HCl (0,1M)	в NaOH (0.1M)						
1	Жидкое стекло – цеолит (20%)	н/р	р	р	86,8	1,44	250	27,3	0,06	500
2	Жидкое стекло - диопсид (20%)	н/р	р	н/р	68,3	2,01	390	23,2	0,08	500
3	Жидкое стекло – волластонит (20%)	н/р	р	н/р	64,4	2,22	430	20,1	0,09	500
4	Жидкое стекло – тремолита (20%)	н/р	р	н/р	60,4	2,35	590	20,0	0,11	500
5	Жидкое стекло - цеолит (14%), тремолит (6%)	н/р	р	н/р	78,6	2,00	450	20,2	0,09	500
6	Жидкое стекло - цеолит(14%),вол- ластонит (6%)	н/р	р	н/р	80,6	1,95	400	20,8	0,08	500
7	Жидкое стекло- цеолита (14%), диопсида (6%)	н/р	р	н/р	82,4	1,84	340	21,8	0,07	500
8	Жидкое стекло - цеолит(14%)- тремолит(6%) с защитным покрытием	н/р	н/р	н/р	81,6	2,03	460	2,5	0,09	500

Таким образом, установлено, что композиционные материалы, полученные с цеолитом, по сравнению с другими наполнителями, обладает более пористой структурой до 86%, с размерами пор от 0,011 до 0,2мм, за счет участия "цеолитной" воды в процессе вспенивания. Цеолит частично взаимодействует с жидким стеклом, что приводит к образованию однородной структуры межпоровых перегородок. Волластонит, тремолит, диопсид химически не взаимодействуют с жидким стеклом и сохраняют свою структуру в материалах, это способствует увеличению их

механической прочности, за счет армирования вещества в межпоровых перегородках.

В пятой главе решалась задача управления структурно-механическими свойствами, отработка режимов изготовления. Методом планирования эксперимента были получены математические модели зависимости свойств от состава и условий формирования материалов.

В качестве исходной величины для построения математической модели была выбрана твердость материала, независимыми факторами при омическом нагреве: концентрация наполнителя, концентрация $AlCl_3$ и время вспенивания; при СВЧ нагреве: концентрация наполнителя, концентрация $AlCl_3$ и мощность СВЧ-прогрева (см.табл. 4) Оценка коэффициентов моделей по критерию Стьюдента показала, что значимыми являются коэффициенты модели отвечающие за концентрацию наполнителя и за время вспенивания, а при СВЧ нагреве концентрацию наполнителей и мощности СВЧ-прогрева. Согласно приведённой модели для выбранных режимов с увеличением концентрации наполнителя, и с уменьшением времени вспенивания для омического нагрева, а также уменьшением мощности СВЧ-прогрева твёрдость пеносиликата увеличивается.

Таблица 4
Составы и режимы получения композиционных материалов при СВЧ нагреве

№	Состав	Концентрация, моль/л		Мощность, Вт	Время, мин		Прочность при сжатии, МПа
		$AlCl_3$	$CaCl_2$		в отвердителе	Прогрева	
1	100 мл Ж.С.+ 5 г цеолита	0,01	2,16	360	15	20	1,24
2	100 мл Ж.С.+ 5 г цеолита	0,01	2,16	720	15	20	1,02
3	100 мл Ж.С.+ 15 г цеолита	0,03	2,16	360	15	20	2,15
4	100 мл Ж.С.+ 5 г цеолита	0,03	2,16	720	15	20	1,16
5	100 мл Ж.С.+ 15 г цеолита	0,01	2,16	360	15	20	2,05
6	100 мл Ж.С.+ 15 г цеолита	0,03	2,16	720	15	20	1,72
7	100 мл Ж.С.+ 10г цеолита	0,02	2,16	540	15	20	1,61
8	100 мл Ж.С.+ 10 г цеолита	0,02	2,16	540	15	20	1,63

Разработана технологическая схема получения пеносиликатных материалов (рис.7) с использованием омического и СВЧ нагрева.

Особенность СВЧ технологии позволяет исключить предварительную сушку и сократить время вспенивания до 15-25 мин. Материалы, полученные этим способом, имеют равномерную структуру по всему объему, т.к. СВЧ-волна проходит одновременно по всему образцу. При омическом нагреве происходит неравномерное нагревание образца.

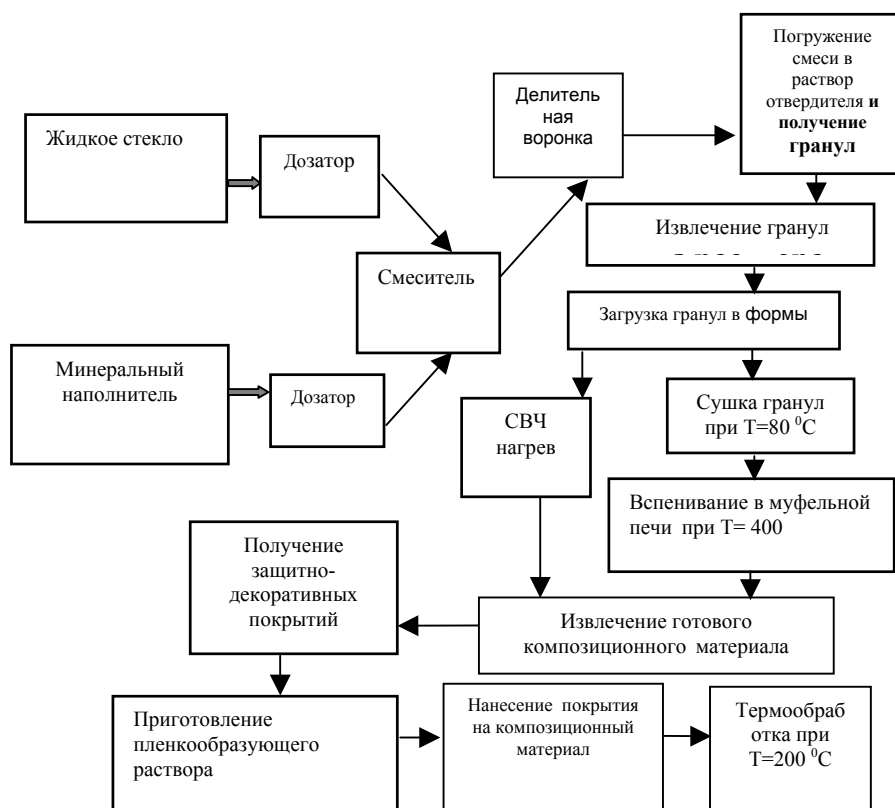


Рис.7 Технологическая схема получения пеносиликата

В шестой главе приведены результаты исследований целевых свойств полученных теплоизоляционных материалов. Пеносиликат является абсолютно негорючим, экологически чистый материал, что обусловлено его неорганической природой. По основным эксплуатационным свойствам полученные пеносиликаты не уступают пеностеклу, аналогичному материалу по основным потребительским свойствам, а по энергетическим затратам и экономическим показателям превосходят его. Согласно

приведенного в работе бизнес-плану общие затраты для пеносиликата ниже в 4 раза.

Проведено практическое апробирование полученных материалов и даны рекомендации по их использованию в гражданском и промышленном строительстве, бытовой технике (холодильные установки и др.), научном и учебном приборостроении (сушильные шкафы, термостатированные камеры и др.). Благодаря невысокой твердости и сравнительно высокой термостойкости пеносиликат с цеолитовыми наполнителем был применен в ОАО «Томскводпроект» для изготовления технологических форм акриловой сантехники.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Композиции жидкого стекла с природными силикатами цепочечного, ленточного и каркасного строения позволяют получать пористые теплоизоляционные материалы с плотностью в пределах от 70 до 400 кг/м³ в зависимости от содержания наполнителя в условиях омического и СВЧ-нагрева. Увеличение силикатного модуля жидкого стекла позволяет из пленкообразующих растворов получить защитно-декоративные покрытия на композите.

2. Пористые объемные материалы целесообразно получать из композиций жидкого стекла с модулем 1-3 (рН выше 9), тонкопленочные покрытия из растворов жидкого стекла в этиловом спирте с модулем 7-10 (с рН ниже 9). Введение ионов щелочно-земельных металлов и алюминия способствуют быстрой коагуляции жидкого стекла, за счет образования нерастворимых силикатов.

3. Добавки наполнителей из природных силикатов способствуют коагуляции растворов на основе жидкого стекла и быстрому гелеобразованию. Содержание наполнителей для получения пористых композитов допускается до 20%.

4. Основным источником газов при порообразовании в материалах на основе жидкого стекла и природных силикатов является адсорбционная и кристаллизационная вода жидкого стекла. Композиты, полученные с цеолитом, по сравнению с другими наполнителями, обладают более пористой структурой, за счет участия "цеолитной" воды в процессе вспенивания.

5. Цеолит частично взаимодействует с жидким стеклом, что приводит к образованию развитой пористой структуры композиционных материалов. Волластонит, тремолит, диопсид химически не взаимодействуют с жидким стеклом и сохраняют свою структуру в композитах, это способствует увеличению механической прочности материалов, за счет образования в последних цепочечных и ленточных структур исходных силикатов и участие наполнителей в формировании межпористых перегородок.

6. Оптимальное соотношение пористости и прочности достигается формированием сложных композиций с варьированием составов и концентрациями двух наполнителей: цеолита и тремолита, цеолита и волластонита, цеолита и диоксида. Замена до 30% цеолита волокнистым наполнителем (тремолитом, волластонитом) в композиции повышает прочность теплоизоляционных материалов на 50%, при тех же показателях пористости.

7. Формирование на композиционном материале защитной пленки толщиной до 100 нм из пленкообразующего раствора на основе жидкого стекла (коллоидного раствора кремнезема в этиловом спирте) приводит к повышению химической устойчивости материалов, за счет закрытия пор и трещин на микроуровне.

8. Определены оптимальные составы и условия получения пористых композиционных материалов с использованием низкотемпературных технологий омического и СВЧ-нагрева. СВЧ-нагрев позволяет снизить время формирования композиции и получать материалы с равномерной структурой по всему объему. Прочность, водопоглощение, теплопроводность изделий зависит от их структуры и микропористости исходного наполнителя, а также режимов твердения и вспенивания.

10. Испытание композиций на основе жидкого стекла показали наибольшую эффективность использования их в качестве теплоизоляционных строительных материалов, материалов матрицы для форм технологической оснастки, теплоизоляции сушильных шкафов.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Козик А.В. Целенаправленный синтез композиционных материалов на основе щелочных силикатов. // Научно-практическая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых: Тез. Док.— Томск, 1999. —С.18-20.
2. Козик А.В. Полифункциональные тонкопленочные оксидные материалы.// Материалы Региональной научно-практич. конф. "Полифункциональные химические материалы и технологии". —Томск: Изд. Том. ун-та, 2000. —С. 25-26.
3. Козик А.В., Борило Л.П., Мишенина Л.Н., Мухин А.С., Сундеева Л.А. Композиционные материалы на основе щелочных силикатов.// Депонир. В ВИНИТИ, № 789-ВОО от 24.03.2000
4. Шульпеков А. М, Турецкова О.В., Козик А.В. Полифункциональные тонкопленочные оксидные материалы.// Материалы Региональной научно-практической конференции "Полифункциональные химические материалы и технологии". —Томск: Изд. Том. ун-та, 2000. —С. 25-26.
5. Козик А.В., М.В. Сырякин Разработка пеносиликатных материалов и продвижение их на рынок.// «Студенты и аспиранты малому наукоемкому бизнесу» Ползуновские гранты.— Барнаул, 2000. —С. 101-109.

6. Козик А.В., Мухин А.С. Получение и изучение физико-химических свойств керамических материалов на основе жидкого стекла. // Полифункциональные материалы. –Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. –С.83-89
7. Козик А.В., Мухин А.С. Пористые строительные материалы на основе силиката натрия с добавлением природных соединений.// Материалы Российской научно-практической конференции «Химия редких и редкоземельных элементов и современные материалы». –Томск: Изд-во Том. ун-та, 2001. –С.93-95.
8. Козик А.В., Мухин А.С. Целенаправленный синтез композиционных материалов на основе жидкого стекла и природных силикатов.// Вопросы химии и химического материаловедения./ Под ред. Б.М.Марьянова.– Томск: Изд-во Том. ун-та, 2002. –С. 13-19.
9. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика, —2002. —№9. —С.26-28.
10. Борило Л.П., Козик А.В., Бородин И.А., Турецкова О.В. Наноструктурные тонкие пленки в качестве критерия устойчивости композиционных материалов.// Материалы VI Всероссийской (международной) конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем»— М.: МИФИ, 2002. —С. 414-415.
11. Козик А.В. Маркетинговый анализ пеносиликатов// Материалы III региональной молодежной научно-практической конференции «Получение и свойства новых неорганических веществ и материалов, диагностика, технологический менеджмент». –Томск: Изд-во Том.ун-та. 2002. —С.114-115
12. Заболотская А.В., Мухин А.С., Ксенов Н.И. Разработка технологии получения и исследование пеносиликата. // Материалы Российской молодежной научно-практической конференции, посвященной 125-летию Томского госуниверситета. –Томск: Изд-во Том.ун-та. 2003. —С.25-26
13. Борило Л.П., Козик А.В., Мишенина Л.Н. Целенаправленный синтез керамических материалов на основе щелочных силикатов // Перспективные материалы, технологии, конструкции. –Красноярск, 1999. –Вып. 5. –С. 57-59.
14. Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Физико-химическое изучение пористых композиционных материалов на основе SiO_2 // Химия и химическая технология.— 2003. —Т.46, — Вып.8 - С. 138-140.