

Н.В. Рябинина, Г.И. Шайдурова

Научно-производственное предприятие «Полис», Пермь, Россия

НОВЫЕ ПОДХОДЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНЫХ МАТЕРИАЛОВ РАСШИРЕННОГО СПЕКТРА НАЗНАЧЕНИЯ

Представлен новый подход к разработке материала, который относится к технологии производств нетоксичных высококремнеземных теплоизоляционных и огнестойких материалов. Структурно это композиция из смеси дисперсных наполнителей в совокупности с вязущим связующим из натриевого жидкого стекла с плотностью $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$, модулем основности 2,8 (состав: $\text{SiO}_2 = 29,6$, $\text{Na}_2\text{O} = 10,6 \%$, вода – остальное). В качестве кремнийсодержащих наполнителей технически обоснованно использование кварцевой пыли, минерального волокнистого наполнителя и дискретного стекловолокна (длина 4–6 мм). Материал неорганической высоконаполненной гетерогенной структуры, полученной при ультразвуковом воздействии в технологии смешивания с последующим двухстадийным отверждением при нормальной и повышенной температуре.

Высокотермическая композиция в готовом виде обладает низкой теплопроводностью 0,025–0,031 Вт/м·К при температуре 20 °С и плотности около 1000 кг/м³, высокими механическими характеристиками и стойкостью в условиях воздействия открытого пламени, без выделения токсичных газообразных продуктов.

Модификация высококремнеземосодержащих компонентов рецептуры специальным составом и в присутствии вязущего связующего на основе натриевого жидкого стекла приводит к получению материала, относительно легкого, обладающего водоотталкиванием и теплоизоляционными свойствами, повышенной огнестойкостью, для которого не свойственно выделение токсичных компонентов при улучшенных прочностных характеристиках, что отличает его от аналогов.

Разработка рецептур негорючих, нуминесцентных и нетоксичных материалов представляет задачу особой важности как для энергосберегающих технологий, так и для защиты различных агрегатов и сооружений в условиях экстремальной опасности при пожаре, особенно для обитаемых объектов.

Ключевые слова: высококремнеземные покрытия, композитные материалы, теплоизоляционный материал, огнестойкость, прочность, плотность, минеральные наполнители, жидкое стекло.

Разработка принципов получения нанокompозитов – это одно из интереснейших и перспективных направлений в науке о познании наноструктурных образований как на субстратах из волокнистых наполнителей различной природы, так и в полимерных матрицах, включая синтетиче-

ские смолы, натуральный и синтетический каучук, а также нуминесцентные жидкофазные неорганические гель-составы.

Эксплуатационные свойства композитов зависят от структуры и свойств межфазной границы между связующим и комплексом наполнителей.

Номенклатура применяемых изделий из волокнистых композиционных материалов становится всё шире, что связано с их низкой плотностью, высокими прочностными показателями, устойчивостью к коррозии и другими превосходящими свойствами. Прочностные свойства композиционных материалов определяются адгезией между волокном и полимерной матрицей, поэтому важным является образование взаимодействия между молекулами поверхности волокна и функциональными группами связующих. Изменение поверхностной энергии субстратов может в значительной степени повлиять на межфазное взаимодействие на границах наполнителей с полимерными матрицами как в исходном состоянии, так и в процессе хранения изделий до этапа эксплуатации [1].

По сравнению с другими материалами кремнийсодержащие обладают повышенной термостойкостью, высокими электроизоляционными свойствами. Например, известное стекловолокно не склонно к физико-химическим превращениям вплоть до температуры 850 °С, а тиксотропный наполнитель-аэросил (40–60 нм) в качестве малой добавки является активным гасителем пламени в совокупности с водой.

Существующий ассортимент такого рода материалов в основном базируется на образовании вспученных покрытий, которые получают в результате сублимации с выделением токсичных газообразных продуктов низкомолекулярного типа, относящихся ко 2–3-му классам опасности. Проблемной темой является создание таких рецептур, которые с одной стороны, не должны содержать органических соединений, склонных к физико-химическим превращениям и разложению на низкомолекулярные токсичные продукты, а с другой – должны быть стабильно устойчивыми в условиях пониженной влажности при штатной эксплуатации и обладать прочностью на уровне строительных блочных материалов при плотности менее 900 кг/м³. Таким образом, обозначилась проблемная научно-прикладная задача по созданию новых отечественных конструкционных материалов, которые в случае необходимости могут использоваться как покрытие для различных субстратов.

Создание композиции с высоким содержанием кремния достаточно перспективно для функциональных материалов, огнестойких в течение длительного времени, что актуально для различных областей промышленности [2].

Среди множества наноструктур значительное место принадлежит кремнийсодержащим образованиям, создающим дополнительные связи в тройной сетке структуры материала.

Целью данной работы является разработка технологии изготовления и использования созданных новых импортозамещающих рецептурных составов с содержанием кремния на уровне 90 % включая результаты физико-химических превращений при высокотемпературном нагреве при долговременной или экстремальной эксплуатации различных агрегатов и конструкций.

Материалы и методы. Теплоизоляционный огнестойкий высококремнезёмистый материал имеет неорганическую структуру, полученную путём перемешивания и отверждения рецептурного состава, приготовленного смешиванием дисперсных наполнителей с жидким стеклом [3; 4]. В состав дисперсных наполнителей входит комплекс сухих наполнителей из смеси минеральных наполнителей, рубленое стекловолокно. Отвержденный материал обладает теплопроводностью 0,025–0,031 Вт/м·К при 20 °С. Дисперсия наполнителей выбрана из группы кремнийсодержащих компонентов со свойственным для них отрицательным тепловым эффектом при воздействии температуры до 1000 °С.

Наиболее устойчивыми термоогнестойкими материалами, являются структуры, содержащие жидкое стекло и наполнители из группы «кварцевый песок», кварцит, перлит, вермикулит, шамот и др., которые обладают высокой плотностью [5; 9]. Известный термостойкий материал на водной основе с вышеуказанными наполнителями в процессе хранения и эксплуатации способен накапливать влагу из окружающей среды и вступать в химическую реакцию, что приводит к ослаблению механических, физико-химических связей с последующим разрушением материала в целом.

Широко представлены композиции с применением хлорсульфированного полиэтилена с наполнителями, которые, хотя и обладают высокой кратковременной огнестойкостью, являются токсичными при деструкции хлорсульфированного полиэтилена на низкомолекулярные мономеры (хлорсодержащие соединения) [7; 8].

На основе анализа области применения и назначения исследуемого материала и параметров существующих аналогов выведены требования по ряду параметров:

– материал должен обладать высокими теплоизоляционными свойствами; теплопроводность не должна превышать соответствующие параметры аналогов. Значения коэффициентов теплопроводности ближайших аналогов 0,056–0,061 Вт/(м·К);

– плотность материала должна обеспечивать оптимальное соотношение пористости и механической прочности. Значения плотности ближайших аналогов находятся в диапазоне 980–1050 кг/м³;

– влагостойкость – возможность длительной или экстремальной эксплуатации материала в условиях высокой влажности вплоть до непосредственного воздействия водного потока с минимальным влагопоглощением;

– класс горючести – должна быть полностью исключена возможность воспламенения материала самопроизвольно или под действием внешних источников;

– предел огнестойкости – материал должен выдерживать десятки минут прямого воздействия газового потока, нагретого до 1000 °С, без существенного разрушения структуры;

– материал должен быть нетоксичным при всех условиях эксплуатации, в том числе экстремальных.

Образцы – демонстраторы вновь созданного материала марки TFS «П» прошли первичные испытания на стойкость и негорючесть по методике испытаний ВНИИПО МЧС РФ, предусмотренной ГОСТ 31251–2008, и подтвердили непревзойденный уровень огнестойкости при отсутствии какой-либо горючести и токсичности (оплавление без газовыделений). Для измерения использовали термоанализатор Du Pont 9900. Твердость материала измеряли с помощью твердомера по Шору NOVOTEST ТШ–Ц.

Термический анализатор Linseis STA PT 1600 был использован в процессе наработки пробных составов для проведения исследования методом дифференциально-сканирующей калориметрии с получением дериватограммы.

Для оценки влагосодержания погружали образцы в воду на длительные периоды времени с последующей оценкой.

Вновь созданный высококремнезёмистый материал марки TFS «П» при высокотемпературном воздействии до 1000 °С продемонстрировал сохранность исходной массы при наличии незначительного оплавления (рисунок) [6].

Результаты и их обсуждение. В результате проведения комплекса экспериментов и испытаний следует отметить – главным отличием материала от известных аналогов является выбор дополнительных кремнийсодержащих компонентов, включая рубленое наностекловолокно и антипирены, что приводит к уменьшению теплопроводности и существенному повышению стойкости материала к окислительной деструкции. При выборе компонентов предпочтение было отдано наличию содержания кремния в преобладающем большинстве компонентов.



Рис. Материал высококремнезёмистый, теплоизоляционный, огнестойкий, нетоксичный: *а* – при непосредственном воздействии огня на образец; *б* – тот же образец после воздействия огня на протяжении 180 мин

Продукт относится к тугоплавким композитам, включающим высококремнезёмистые теплоизоляционные вещества, способные в совокупности удовлетворять требования эффективной огнезащиты различных тепловых установок и агрегатов в энергетике, металлургии, строительстве и многих других отраслях промышленности, а также обеспечивать надёжную теплоизоляцию при ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций (пожаров, возгораний и т.д.), защитные средства для формирования пожарных подразделений и др.

Технология получения отверждённого материала основана на использовании дисперсного состава с жидким стеклом. При разработке композиции применялось промышленное жидкое стекло по ГОСТ 13078–81 с плотностью $\rho = 1,45 \text{ г/см}^3$, модулем основности 2,8 (состав: $\text{SiO}_2 = 29,6$, $\text{Na}_2\text{O} = 10,6 \%$, вода – остальное).

Следует отметить, что первичные рецептуры не обеспечивали стабильность фактора формы из-за повышенной концентрации аэросил, вследствие чего материал подлежал более длительному термостатированию. Из-за неоптимального содержания модификатора наблюдалось ускорение процесса схватывания, что снижает уровень технологичности при формировании изделий (таблица).

Поверхностное оплавление с минимальной потерей массы ($\sim 8 \%$) в условиях воздействия скоростного газового потока ($\sim 50 \text{ м/с}$) подтвердило эрозионную стойкость на уровне $5 \cdot 10^{-4} \text{ мм/с}$, что значительно превосходит ассортимент эрозионно-стойких термоизолирующих материалов.

Варианты рецептов с покомпонентным составом

№ п/п	Исходные компоненты	Варианты рецептов, м.ч.		
		№ 1	№ 2	№ 3
1	Жидкое стекло	80	85	90
2	Аэросил (SiO ₂) / сажа белая	10/0	3/7	2/8
3	Минеральные наполнители	11	12	20
4	Стекловолокно (рубленое) L = 4–6 мм	10	3	2
5	Модификатор	9	10	18

Примечание: м.ч. – массовые части.

Оплавление поверхности тормозит процесс последующей деструкции. Дальнейшие исследования направлены на обработку технологических параметров.

Выводы. Анализ результатов огнестойкости вновь созданного материала марки TFS «П» показывает, что по уровню термоизоляции он превосходит все известные аналоги (по назначению) и не выделяет токсичных, газообразных продуктов в процессе оплавления.

TFS «П» может быть рекомендован для теплозащиты многих тепловых агрегатов при незначительной толщине (10–15 мм), а также для традиционно применяемых материалов.

Таким образом, установлено, что новый материал обладает «прорывными» свойствами, имеет низкую плотность, высокую пористость, обладает низкой теплопроводностью, достаточно высокими механическими характеристиками на уровне бетона средней плотности и повышенной стойкостью к окислительной деструкции. Технология изготовления материала отличается простотой и широко доступна по ассортименту используемых компонентов, что представляет практическую значимость для реального сектора экономики в строительной индустрии.

Библиографический список

1. Аскадский А.А., Попова М.Н., Кондращенко В.И. Физико-химия полимерных материалов и методы их исследования: учеб. пособие. – М.: АСВ, 2015. – 407 с.
2. Жидкостекольная композиция: пат. Рос. Федерация / Иващенко Ю.Г., Фомин Р.В. – № 2002130689/03; заявл. 15.11.2002; опубл. 10.02.2005, Бюл. № 4.
3. Клименко Н.Н., Михайленко Н.Ю. Строительный материал на основе жидкого стекла и процессы его упрочнения // Мир техники и технологий. – 2012. – № 7. – С. 60–63.
4. Михайленко Н.Ю., Клименко Н.Н. Оптимизация технологических параметров синтеза высококремнеземистых жидкостекольных композитов строительного назначения // Стекло и керамика. – 2013. – № 5. – С. 11–17.
5. Клименко Н.Н., Михайленко Н.Ю. Высококремнеземистый композиционный материал строительного назначения на жидкостекольном связующем // Композиционные материалы в промышленности, 4–8 июня 2012 г. – Ялта, 2015. – С. 250–252.
6. Рябинина Н.В., Шайдунова Г.И., Шевяков Я.С. Высококремнеземистые композиционные материалы и покрытия широкого спектра назначения // Приоритетные направления развития науки и техноло-

гий: доклады XXVI Междунар. науч.-практ. конф., Тула, 15 декабря 2019 г. / под общ. ред. В.М. Панарина. – Тула: Инновационные технологии, 2019. – С. 3–6.

7. Соколов И.И. Сферопластики на основе терморезистивных связующих для изделий авиационной техники: автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 2013. – 20 с.

8. Типовые диаграммы состояния трехкомпонентных систем / Н.В. Голубев, Е.С. Игнатъева, С.В. Кирсанова [и др.]. – М.: Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, 2017. – 72 с.

9. Влияние связующих на свойства новых теплоизоляционных покрытий с использованием стеклянных микросфер / А.С. Филимонов, В.А. Тарасов, М.А. Комков, В.А. Моисеев, М.П. Тимофеев, Н.В. Герасимов // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Машиностроение. – 2012. – № 9. – С. 185–192.

References

1. Askadskii A.A., Popova M.N., Kondrashchenko V.I. Fiziko-khimiia polimernykh materialov i metody ikh issledovaniia [Physico-chemistry of polymer materials and methods of their research]. Moscow, Assotsiatsiia stroitel'nykh vuzov, 2015, 407 p.

2. Ivashchenko Yu.G., Fomin R.V. Zhidkostekol'naia kompozitsiia [Liquid glass composition]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2002130689/03 (2013).

3. Klimenko N.N., Mikhailenko N.Yu. Stroitel'nyi material na osnove zhidkogo stekla i protsessy ego uprochneniia [Building material based on liquid glass and processes of its hardening]. *Mir tekhnologii i tekhnologii*, 2012, no. 7, pp. 60-63.

4. Mikhailenko N.Yu., Klimenko N.N. Optimizatsiia tekhnologicheskikh parametrov sinteza vysoko kremnezemistykh zhidkostekol'nykh kompozitov stroitel'nogo naznacheniiia [Optimization of technological parameters for the synthesis of high-silica liquid-glass composites for building purposes]. *Glass and Ceramics*, 2013, no. 5, pp. 11-17.

5. Klimenko N.N., Mikhailenko N.Yu. Vysokokremnezemisty kompozitsionnyi material stroitel'nogo naznacheniiia na zhidkostekol'nom sviazuiushchem [High-silica composite material for construction purposes based on liquid glass binder]. *Composite materials in industry*, 4-8 June 2012, Yalta, pp. 250-252.

6. Ryabinina N.V., Shaidurova G.I., Shevyakov Ya.S. Vysokokremnezemistye kompozitsionnye materialy i pokrytiia shirokogo spektra naznacheniiia [High-silica composite materials and coatings for a wide range of purposes]. *Priority directions for the development of science and technology. Doklady XXVI Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii*. Tula, Innovatsionnye tekhnologii, 2019, pp. 3-6.

7. Sokolov I.I. Sferoplastiki na osnove termoreaktivnykh sviazuiushchikh dlia izdelii avia-tsionnoi tekhniki [Spheroplastics based on thermosetting binders for aircraft products]. Abstract of Ph. D. thesis. Moscow, 2013, 20 p.

8. Golubev N.V., Ignat'eva E.S., Kirsanova S.V. et al. Tipovye diagrammy sostoiianiia trekhkomponentnykh sistem [Typical diagrams of the state of three-component systems]. Moscow: Rossiiskii khimiko-tekhnologicheskii universitet im. D.I. Mendeleeva, 2017, 72 p.

9. Filimonov A.S., Tarasov V.A., Komkov M.A., Moiseev V.A., Timofeev M.P., Gerasimov N.V. Vliianie sviazuiushchikh na svoistva novykh teploizoliatsionnykh pokrytii s ispol'zovaniem stekliannykh mikrosfer [Influence of binders on the properties of new heat-insulating coatings using glass microspheres]. *Herald of the Bauman Moscow State Technical University, Series Mechanical Engineering*, 2012, no. 9, pp. 185-192.

N. Ryabinina, G. Shaidurova

NEW APPROACHES AND PROSPECTS FOR THE USE OF HIGH-SILICA MATERIALS FOR A WIDE RANGE OF APPLICATIONS

This article presents a new approach to the development of a material that relates to the production technology of non-toxic high-silica heat-insulating and fire-resistant materials. Structurally, it is a composition of a mixture of dispersed fillers in combination with a binder made of sodium water glass with a density of $\rho = 1.45 \text{ g/cm}^3$, a basicity modulus of 2.8 (composition: $\text{SiO}_2 = 29.6 \%$, $\text{Na}_2\text{O} = 10.6 \%$, water-rest). As silicon-containing fillers, the use of quartz dust,

mineral fiber filler and discrete glass fiber (length 4–6 mm) is technically justified. The material is an inorganic highly filled heterogeneous structure obtained by ultrasonic treatment in mixing technology followed by 2-stage curing at normal and elevated temperatures.

The finished high-thermal composition has a low thermal conductivity of 0.025-0.031 W/m·K at 200 °C and a density of ≈ 1000 kg/m³, high mechanical characteristics and stability under open flame conditions, without the release of toxic gaseous products.

Modification of high-silicon components of the formulation with a special composition and in the presence of a binder based on sodium liquid glass leads to a material that is relatively light, has water repellency and thermal insulation properties, increased fire resistance, which does not tend to release toxic components with improved strength characteristics, which is a hallmark of its counterparts.

The development of formulations of non-combustible, numinescent and non-toxic materials is a task of particular importance both for energy-saving technologies and for the protection of various units and structures in conditions of extreme fire hazard, especially for habitable objects.

Keywords: high-silica coatings, composite materials, heat-insulating material, fire resistance, strength, density, mineral fillers, liquid glass.

Рябинина Наталия Владимировна (Пермь, Россия) – главный специалист, научно-производственное предприятие «Полис» (Пермь, 614054, ул. Соликамская, 281А, e-mail: natochka59@yandex.ru).

Шайдурова Галина Ивановна (Пермь, Россия) – генеральный директор, доктор технических наук, главный химик, научно-производственное предприятие «Полис» (Пермь, 614054, ул. Соликамская, 281А, e-mail: sgi615@mail.ru).

Nataliya Ryabinina (Perm, Russian Federation) – Chief Specialist, Research and Development enterprise “Polis” (281A, Solikamskaya str., 614054, Perm, e-mail: natochka59@yandex.ru).

Shaydurova Galina (Perm, Russian Federation) – Chief Officer, Doctor of Technical Sciences, Chief Chemist, Research and Development enterprise “Polis” (281A, Solikamskaya str., 614054, Perm, e-mail: sgi615@mail.ru).

Финансирование. Исследование не имело спонсорской поддержки.

Конфликт интересов. Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Вклад авторов равноценен.

Поступила: 31.03.2021

Одобрена: 11.05.2022

Принята к публикации: 30.08.2022

Просьба ссылаться на эту статью в русскоязычных источниках следующим образом: Рябинина, Н.В. Новые подходы и перспективы использования высококремнезёмистых материалов расширенного спектра назначения / Н.В. Рябинина, Г.И. Шайдурова // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Прикладная экология. Урбанистика. – 2022. – № 2. – С. 14–21. DOI: 10.15593/2409-5125/2022.02.02

Please cite this article in English as: Ryabinina N., Shaidurova G. New approaches and prospects for the use of high-silica materials for a wide range of applications. *PNRPU Bulletin. Applied ecology. Urban development*, 2022, no. 2, pp. 14-21. DOI: 10.15593/2409-5125/2022.02.02