

УДК 661.683/.684+677.521

## Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства

Н. И. Малявский

*НИКОЛАЙ ИВАНОВИЧ МАЛЯВСКИЙ — кандидат химических наук, доцент, профессор кафедры общей химии Московского государственного строительного университета (МГСУ). Область научных интересов: золь-гель-синтез силикатов, прикладные аспекты химии щелочных силикатов и гидросиликатов.*

129337 Москва, Ярославское шоссе, д. 26, каф. общей химии МГСУ, тел. (095)183-32-92, факс (095)183-53-19, E-mail: nikmal@mgsu.ru

### Введение

В последние десятилетия растет интерес к возможности замены органополимерных утеплителей неорганическими пеноматериалами, сочетающими низкую теплопроводность с термостойкостью и негорючестью. Среди последних весьма перспективными представляются щелочно-силикатные пеноматериалы (ЩСПМ), получаемые путем термического или холодного вспенивания водных растворов силикатов щелочных металлов (жидкого стекла) или твердых щелочно-силикатных гидрогелей. К основным преимуществам ЩСПМ, по сравнению с другими неорганическими утеплителями, относятся возможность достижения весьма низких значений кажущейся плотности и водостойкости: до  $60 \text{ кг/м}^3$  и  $0,03 \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)}$  соответственно при сохранении достаточной прочности структуры, а также относительно легкая регулируемость процессов вспенивания и отверждения материала в широких пределах. Оба эти достоинства связаны с равновесностью и гомогенностью основного компонента сырьевых смесей ЩСПМ — жидкого стекла и получаемых из него гидрогелей (в последнем случае — квазигомогенностью).

Тем не менее после более чем 30 лет интенсивных фундаментальных и прикладных исследований получение ЩСПМ так и не достигло пока крупнотоннажного промышленного производства, а ограничивается короткими сериями продуктов, изготовленных на экспериментальных или полупромышленных установках. Кроме относительной дороговизны ЩСПМ (жидкое стекло в 3—5 раз дороже портландцемента), здесь играет роль также коллоидная природа жидких стекол, серьезно усложняющая технологию производства, повышенная вязкость и возможность преждевременного желирования сырьевой массы, медленная сушка гидрогеля и т.д. Наконец, общим недостатком всех ЩСПМ является недостаточная химическая стойкость, прежде всего по отношению к воде (особенно горячей) и щелочным растворам.

Способы преодоления этих недостатков известны, соответствующие технологии созданы и успешно оп-

робованы. Это позволяет надеяться на значительное расширение производства ЩСПМ в ближайшие годы и на завоевание ими серьезных позиций в таких секторах рынка, как теплоизоляция коттеджей, котельных и промышленных установок, трубопроводов и др.

Настоящий обзор посвящен химическим и физико-химическим свойствам ЩСПМ и их сырьевых смесей, а также химическим аспектам технологий их производства.

### Структура жидкого стекла и щелочносиликатных гидрогелей

Все модификации диоксида кремния, а также большинство кремниевых кислот и их солей относятся к неорганическим полимерам, связанным с помощью силоксановой связи  $\equiv\text{Si—O—Si}\equiv$ . У известных к настоящему времени кристаллических силикатов щелочных металлов (здесь не будут рассмотрены силикаты четвертичных аммониевых оснований, представляющие собой отдельную тему для обсуждения) представлены все типы химических структур: островные мономеры и димеры, линейные, слоистые и каркасные полимеры. В табл. 1 приведены характеристики химических структур кристаллических силикатов и некоторых гидросиликатов натрия.

Для характеристики степени «заполимеризованности» кремнекислородных анионов (ККА) здесь использованы три параметра: степень полимеризации  $n$  (среднее число атомов кремния в ККА), основность  $x$  (мольное отношение  $\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2$  в молекуле соответствующей кремнекислоты) и связность  $Q$  (среднее число мостиковых атомов кислорода при одном атоме кремния). Для характеристики химической структуры слабо заполимеризованных силикатов удобна степень полимеризации, сильно заполимеризованных —  $x$  и  $Q$ . Так, для предельно заполимеризованной структуры значения  $n$ ,  $x$  и  $Q$  равны соответственно  $\infty$ , 0 и 4.

Полимерная природа водных растворов силикатов щелочных металлов была установлена Харманом еще в 1928 г. [4]. Вплоть до конца 1960-х годов для исследования их структуры применяли, главным образом

Химическая структура кристаллических силикатов и гидросиликатов натрия [1, 2]

Кристаллическая фаза	Тип структуры	Характеристика ККА		
		$n$	$x$	$Q$
$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	Островной (орто-)	1	2,0	0
$\text{Na}_6\text{Si}_2\text{O}_7$	Островной (диорто-)	2	1,5	1
$\text{Na}_2\text{SiO}_3$	Линейный полимер	$\infty$	1,0	2
$\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ( $\alpha$ - и $\beta$ -формы)	Слоистый полимер	$\infty$	0,5	3
$\text{Na}_6\text{Si}_8\text{O}_{19}$ ( $\alpha$ - и $\beta$ -формы)	Каркасный полимер	$\infty$	0,375	3,25
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$	Каркасный полимер	$\infty$	0,33	3,33
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 1,5\text{--}9\text{H}_2\text{O}$	Островной (орто-)	1	2,0	0
$\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}^*$	Каркасный полимер	$\infty$	0,33 (?)	3,33 (?)

\* Микропористое кристаллическое вещество, синтезированное золь-гель-методом [3]

косвенные методы (потенциометрический, кондуктометрический, вискозиметрический, криоскопический, молибдатный и др.). Было обнаружено, что в жидких стеклах имеет место равновесие между ККА, различающимися по степени полимеризации, связности и величине отрицательного заряда. С ростом молярного модуля жидкого стекла ( $[\text{SiO}_2]/[\text{M}_2\text{O}]$ ), особенно выше трех, равновесие смещается в сторону высокополимерных форм.

На ранних этапах исследований большинство исследователей придерживалось модели линейной поликонденсации ККА в жидком стекле, по аналогии с органическими полимерами (здесь можно упомянуть работы Тило с сотр. [5, 6] или Иванова с сотр. [7, 8]).

Однако еще в начале 1960-х годов Матвеев и Рабухин показали, что ККА в жидких стеклах имеют не линейное, а трехмерное каркасное строение, причем степень полимеризации в них по сравнению с органическими полимерами невелика [9]. Переломным моментом в изучении полимерной структуры жидких стекол можно считать использование в начале 1970-х годов прямых методов: сначала метода триметилсилилирования с последующей газовой и гель-хроматографией, а затем и более информативного метода ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$ , позволяющих определить не только среднюю заполимеризованность ККА, но и структуры отдельных типов ККА и их концентрации. В связи с этим следует упомянуть работы Дента Глассера с сотр. [10, 11], Харриса и Найта [12]. Основные результаты этих работ суммированы в монографии Айлера [1]. Согласно ей, в водных растворах силикатов щелочных металлов равновесно сосуществуют мономерные и олигомерные ККА бициклической структуры (бициклогексамер  $\text{Si}_6\text{O}_{15}^{6-}$ , но главным образом, бициклооктамер  $\text{Si}_8\text{O}_{20}^{8-}$ ). С ростом модуля жидкого стекла бициклы становятся центрами дальнейшей поликонденсации с образованием полимерных частиц почти сферической формы диаметром до 30 нм. По данным более поздней работы Свенссона с сотр. [13] в жидких стеклах также есть значительное количество более легких олигомеров, в частности циклотетрамера  $\text{Si}_4\text{O}_{12}^{8-}$ , который в концентрированном жидком стекле в практически важном интервале модулей 2—3,5 занимает второе место после бициклооктамера. Со-

гласно тем же данным при модуле ниже 1,9 на первое место по концентрации выходит димер, а при модуле выше 3,5 — высокополимерные частицы, сформированные вокруг бициклооктамера и содержащие внутри атомы четырехсвязанного ( $Q = 4$ ) кремния.

Исследования последних лет в основном подтверждают такую структуру жидких стекол с дальнейшими уточнениями. В частности, в работе Роггендорфа с сотр. [14] показано, что молекулярно-массовое распределение в жидком стекле не зависит от метода синтеза, что подтверждает равновесность системы.

Наряду с прямыми методами изучения полимерной структуры жидких стекол и продуктов его обезвоживания до сих пор широко применяется и косвенный молибдатный метод, основанный на различной скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных ККА с молибденовой кислотой [1]. После модификации в 1980-х годах [15] этот метод с успехом применяют не только для определения средней степени полимеризации или основности ККА, но и для оценки параметров молекулярно-массового распределения [16, 17].

В ходе получения утеплителей на основе жидкого стекла и композиций с ним обязательной стадией является сушка, а при получении материалов горячего вспенивания — также термическая дегидратация. Оба эти процесса, учитывая степень заполимеризованности жидкого стекла и безводных силикатов щелочных металлов, должны быть сопряжены с поликонденсацией ККА. И действительно, как было показано [18] с помощью молибдатного метода, в ходе сушки натриевого жидкого стекла (массовая концентрация 41,7%, молярный модуль 2,9) средняя основность ККА последовательно уменьшается с 0,94 до 0,78 (гидрогель с 38%-й влажностью), а затем, по мере сушки гидрогеля, до 0,34 (безводное стекло), причем наиболее резко уменьшение величины  $x$  наблюдается в интервале водосодержания 28—38% и ниже 12—20 % (рис. 1).

Химический механизм дегидратации жидких стекол исследовали в ряде работ, опубликованных в последние годы. Так, авторы работы [19] изучали ИК-спектры тонких пленок силикатов Li, Na и K (модуль 3,5—3,8) в ходе их сушки при 20—270 °C и обнаружили три стадии водоотделения: ниже 430 K (удаление

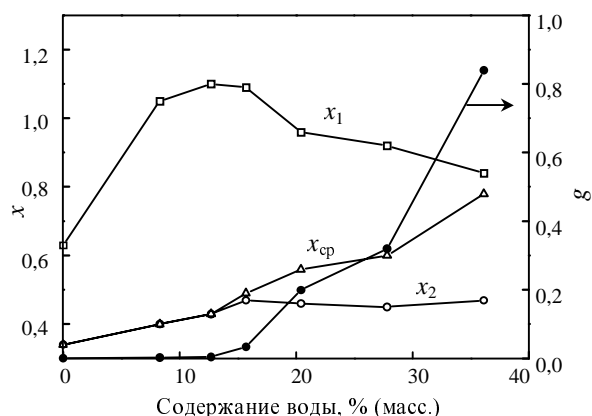


Рис. 1. Зависимость массовой доли  $g$  кислоторастворимого кремнезема, а также средней основности  $x_{cp}$  ККА в натрий-силикатном гидрогеле модуля 2,9, в его кислоторастворимой ( $x_1$ ) и кислотонерастворимой ( $x_2$ ) фракциях от водосодержания

молекул воды, сильно связанных водородными связями с полианионами), 430–480 К и выше 480 К (удаление силанольной воды в ходе поликонденсации ККА и ресинтеза силоксановых связей, соответственно). В работе [20] исследованы водосодержащие натрий-силикатные стекла с модулем 2,7. При водосодержании выше 3% (соответствует термообработке при 300 °С) вода находится в основном в виде молекул, водородно-связанных с одним кислородом, ниже 3% — главным образом в виде молекул, связанных с двумя немостиковыми кислородами.

Методами просвечивающей электронной микроскопии и термического анализа исследованы [21] продукты сушки натриевого жидкого стекла (модуль 3,3) при 30–100 °С, до содержания воды 12–45%. Образцы, высушенные при 40–60 °С до 30–45% воды, имеют фрактальную структуру с размерами агрегатов 30–100 нм, что, по мнению авторов, отражает коллоидную структуру жидкого стекла (гель как совокупность случайно-упакованных коллоидных агрегатов, разделенных раствором). При более глубокой сушке материал становится более однородным: фракталы если и есть, то размер их меньше 5 нм. У всех образцов обнаружен переход типа гель—коллоидное стекло при температурах от 80 до 270 °С, в зависимости от содержания воды.

Что касается химической структуры продуктов полного обезвоживания жидких стекол, то по мнению большинства исследователей молекулярно-массовое распределение ККА в них определяется, в основном, их химическим составом, с большей или меньшей степенью сглаженности кривых распределения в зависимости от катиона. Так, при исследовании методом ЯМР литий-, натрий- и калий-силикатных стекол с молярными модулями 1–4 обнаружено, что повышение ионной силы катиона от калия к литию ведет к активизации реакции диспропорционирования силикат-анионов и, следовательно, к увеличению сглаженности молекулярно-массового распределения [22].

Методом рентгеноэлектронной спектроскопии показано, что высокомолекулярные натриевые и литиевые гидрогели по мере повышения температуры термообработки приближаются по структуре к соответствующим

закаленным стеклам, полученным из расплава, но полностью с ними не сравниваются [23]. Кроме того, они более склонны к фазовому разделению, чем «классические» стекла. Структура натрий-силикатных стекол в широком интервале составов исследована методом ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  [24]. В стеклах с содержанием оксида натрия менее 26% (мол.) преобладают ККА со связностью 4 ( $Q^4$ ), от 26 до 50% — трехсвязанные ( $Q^3$ ) и выше 50% — двухсвязанные ( $Q^2$ ). В частности, стекло с модулем 3,0 имеет следующее распределение ККА по связности:  $Q^4$  — 48%,  $Q^3$  — 45%,  $Q^2$  — 7%.

От молекулярно-массового распределения ККА в щелочно-силикатных системах в значительной степени зависят такие практически важные свойства, как консистенция жидкостекольных сырьевых смесей, температура размягчения и вспучиваемость гидрогелей, химическая стойкость гидрогелей и обезвоженных вспененных стекол.

### Утеплители горячего вспенивания

Наиболее разработана технология получения пеноматериалов горячего вспенивания. Она обычно предусматривает получение пеноматериала в форме гранул диаметром 3–10 мм, а не плит, из-за трудностей равномерного прогрева внутренних слоев крупноразмерных образцов. Схема производства включает, как правило, четыре главные стадии: а) приготовление сырьевой смеси; б) грануляцию с одновременным отверждением; в) сушку гранулята и г) вспенивание гранулята при 300–600 °С. Порообразователем здесь является вода (в основном силанольная и молекулярная, сильно связанная водородными связями с немостиковыми атомами кислорода) [19]. Для вспучивания необходимо, чтобы материал во время водоотделения находился в размягченном, «пиропластическом» состоянии. Эффективное вспучивание гидрогеля, таким образом, возможно лишь при условии, что при данном водосодержании температура начала дегидратации  $T_d$  превышает температуру стеклования  $T_g$ , и это соотношение качественно сохраняется в ходе дегидратации вплоть до полного обезвоживания. Как известно, повышение степени полимеризации ККА в гидрогеле, особенно с образованием каркасной структуры, резко повышает  $T_g$  и снижает  $T_d$  (из-за перехода части воды из силанольной в молекулярную), что может сделать термическое вспенивание невозможным.

Основным преимуществом горячего вспенивания является возможность достижения у пеноматериалов минимально возможных значений кажущейся плотности (до 30–40 кг/м<sup>3</sup>) и теплопроводности (до 0,03–0,04 Вт/м·К) и максимально возможной химической стойкости (водо- и паростойкости). Из недостатков материалов этого класса следует отметить повышенную энергоемкость и трудность получения в плитной форме.

Здесь и далее водостойкость пеноматериалов будет оцениваться, кроме стандартных показателей коэффициента размягчения и водопоглощения, также по потере нелетучих компонентов ( $h$ , %) в результате 5-минутного кипячения гранул в 100-кратном количестве дистиллированной воды [25, 26]. Для сравнения водостойкости образцов с различной кажущейся плотностью и различным содержанием остаточной воды можно использовать величину

воды можно использовать величину эффективной водостойкости  $H$  (мг/см<sup>3</sup>), рассчитываемой по формуле:

$$H = 0,01\rho\left(1 - \frac{W}{100}\right)h,$$

где  $\rho$  — кажущаяся плотность, кг/м<sup>3</sup>;  $W$  — содержание летучих компонентов, %.

У лучших образцов водостойких пеноматериалов горячего вспенивания значения  $H$  не превышают трех; приемлемыми можно признать значения, меньшие 10.

Главной проблемой при получении ЩСПМ горячего вспенивания, как и ЩСПМ вообще, является необходимость повышения водостойкости конечного материала. Основной путь решения этой проблемы — использование водоупрочняющих добавок (ВУД) в сырьевой смеси, вводимых для повышения водостойкости пеноматериала.

Если не ставить целью получение особо легкого утеплителя ( $\rho < 100$ ), можно использовать ВУД кислотного характера (твердая кремнекислота, соли двух- и трехвалентных металлов), действие которых основано на повышении степени полимеризации силикатной матрицы. Однако эти добавки одновременно существенно снижают вспучиваемость гидрогеля, что утяжеляет пеноматериал.

Значительно более эффективны, хотя и несколько более дороги, добавки, содержащие такие элементы-стеклообразователи, как бор, алюминий и цинк. Исследование модифицирующего действия этих трех элементов в отношении натрий-силикатных гидрогелей и получаемых из них материалов горячего вспенивания предпринято авторами [24, 25]. Добавки вводили в жидкое стекло в виде водорастворимых соединений, устойчивых в щелочной среде (ортоборат аммония, алюминат натрия и гидроксид тетраамминцинка), что позволило получить квазигомогенные гидрогели. После термообработки из них получили пеноматериалы с кажущейся плотностью 30—50 кг/м<sup>3</sup>.

На рис. 2 показаны кривые зависимости эффективной водостойкости практически безводных пеноматериалов (после термообработки при 550 °С) от

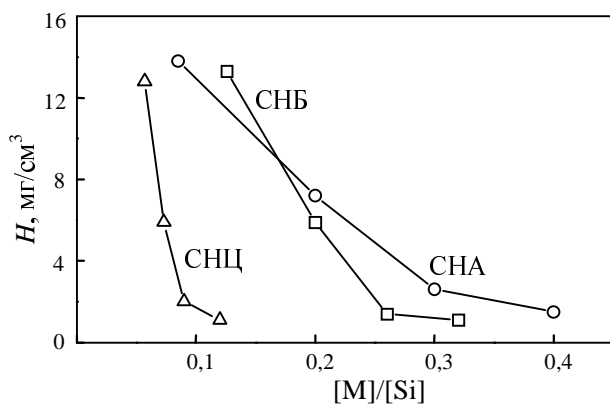
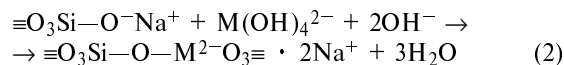
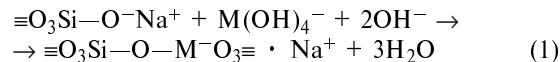


Рис. 2. Эффективная водостойкость  $H$  безводных стекол, приготовленных путем термического вспенивания (550 °С) жидкого стекла, модифицированного бором (СНБ), алюминием (СНА) и цинком (СНЦ), в зависимости от мольного отношения  $M/Si$

мольного соотношения элемента-модификатора и кремния ( $M/Si$ ). Видно, что введение модифицирующего элемента в количестве 15—40 молярных процентов позволяет повысить водостойкость ЩСПМ горячего вспенивания на порядок. Химический механизм этого эффекта достаточно хорошо изучен и связан со способностью атомов В, Al и, очевидно, Zn замещать атомы кремния в кремнекислородных тетраэдрах, составляющих основу структуры силикатного стекла [27, 28]. При этом образуются кислотные центры с присоединенными одним (модификация бором или алюминием) или двумя (модификация цинком) катионами натрия:



Комплексы «кислотный центр—катион натрия» ведут себя подобно нерастворимой в воде натриевой соли сильной кислоты, в отличие от силикатного такой натрий не способен к гидролитическому выщелачиванию водой, что резко повышает водостойкость материала.

Вследствие того, что каждый атом цинка образует два кислотных центра, пеностекла, модифицированные цинком, должны обладать примерно такой же водостойкостью, как пеностекла, модифицированные алюминием или бором, с удвоенным отношением  $M/Si$ . Данные рис. 2 подтверждают это предположение и соответственно предложенный химический механизм водоупрочнения (водостойкость алюминийсодержащих стекол при высоких  $M/Si$  несколько снижена по сравнению с борсодержащими из-за меньшей величины отношения  $SiO_2/Na_2O$ ).

Представленные результаты объясняют высокую водостойкость гранулированного щелочно-силикатного утеплителя, выпускавшегося в 1980-х годах под торговой маркой Стеклопор. В качестве ВУД в них использовали кристаллическую борную кислоту [29] или смесь оксида цинка с водным раствором аммиака [30]. Из-за низкой скорости растворения твердых компонентов сырьевых смесей реакции (1) и (2) не успевали пройти до конца, поэтому гидрогели получались недостаточно однородными, а пеноматериалы — недостаточно легкими ( $\rho = 60 \div 100$  кг/м<sup>3</sup>), но водостойкость была исключительно высокой ( $H$  порядка 1—2 мг/см<sup>3</sup>). В работе [31] оксид алюминия (в виде отработанного катализатора ИМ 2201) вводили в сырьевую смесь для повышения жаростойкости и водостойкости, причем конечный пеноматериал характеризовался кажущейся плотностью 450 кг/м<sup>3</sup> и коэффициентом размягчения 0,9.

Примером ЩСПМ горячего вспенивания с гомогенным введением ВУД может служить Биспор, производство которого налажено владимирской фирмой «Группа Кварц» [32]. В качестве модификатора использовали концентрированный водный раствор алюмината натрия с молярным алюминатным модулем ( $Al_2O_3/Na_2O$ ) 0,65—0,75. Квазигомогенный характер гидрогеля позволяет получить гранулированный пеноматериал с кажущейся плотностью 40—60 кг/м<sup>3</sup> и эффективной водостойкостью 1—2 мг/см<sup>3</sup>. По сравне-

нию с другими модифицированными щелочно-силикатными пеноматериалами Бисипор обладает повышенной паростойкостью, выдерживая до 100 ч пропаривания, что позволяет использовать его в качестве заполнителя в легких бетонах (монолитный бисипоробетон имеет прочность на сжатие 0,5–10 МПа).

Другим вариантом ВУД, применяемым для получения ЩСПМ горячего вспенивания, являются кальциевые соединения основного характера, прежде всего гидроксиды, а также оксиды и силикаты. В отличие от добавок кислотного характера, они не приводят к лавинообразной поликонденсации ККА в жидком стекле и, тем самым, к резкому утяжелению пеноматериала. Механизм их водоупрочняющего действия основан на образовании нерастворимых гидросиликатов кальция, близких по составу и структуре к тем, которые образуются при твердении портландцемента [33]. Реакция таких добавок с жидким стеклом происходит медленно и неполно, однородных гидрогеля и пеностекла не получается, поэтому их эффективность существенно ниже, чем добавок предыдущего класса. Тем не менее из-за дешевизны добавки и относительной простоты технологии соответствующие составы и способы производства предлагаются довольно часто. Например, гранулированный утеплитель — кальцийсодержащий Бисипор [34], для производства которого предложено вводить в жидкое стекло известь-пушонку и этилсиликат (последний для предотвращения налипания массы). При этом достигается кажущаяся плотность 70–90 кг/м<sup>3</sup> и эффективная водостойкость 2–5 мг/см<sup>3</sup>. Другим примером успешного применения кальцийсодержащих ВУД является технология получения плитного материала горячего вспенивания, описанная в работе [35]. В состав сырьевой смеси там входят известковое тесто и этанол (для получения достаточно влажного и более однородного гидрогеля). Для предотвращения трудностей, сопряженных с горячим вспениванием в объеме, используется термообработка с помощью СВЧ-излучения мощностью 0,1–1 МВт на 1 м<sup>3</sup> пеноматериала. Полученный плитный утеплитель имеет плотность 50–120 кг/м<sup>3</sup> и водопоглощение менее 25%.

#### Утеплители холодного вспенивания

Как уже отмечалось, недостатком технологий горячего вспенивания силикатов щелочных металлов является чрезвычайная трудность получения пеноматериала (Бисипор, Стеклопор и др.) в плитной форме вследствие плохого прогрета внутренних слоев плиты из-за низкой теплопроводности вспучившихся наружных слоев. Этому недостатку лишены технологии получения щелочно-силикатных утеплителей путем вспенивания жидкостекольных сырьевых смесей при комнатной или слегка повышенной (но ниже температуры начала кипения жидкого стекла) температуре за счет постороннего газообразователя или механического вовлечения воздуха. ЩСПМ холодного вспенивания обладают такими важными преимуществами перед ЩСПМ горячего вспенивания, как малая энергоемкость и простота технологии производства, а также более низкая теплопроводность и более высокая прочность при равной кажущейся плотности — за счет большей доли закрытых пор. Холодным вспениванием, однако, не удастся получить легкие материалы (с

плотностью ниже 100 кг/м<sup>3</sup>) с достаточно низкой теплопроводностью. Другим недостатком низкотемпературной технологии является пониженная химическая стойкость (прежде всего водостойкость) продукта вспенивания.

ЩСПМ холодного вспенивания весьма близки по технологиям приготовления к газо- и пенобетону, но имеют перед последними важное преимущество — быстрое (1–2 ч) достижение необходимой структурной прочности. Обязательными компонентами их сырьевых смесей являются, кроме щелочно-силикатного компонента (жидкое стекло или водная суспензия тонкомолотого силиката), пенообразователь, ПАВ и активная добавка. Процесс приготовления, как правило, включает следующие стадии: а) смешение компонентов сырьевой массы; б) вспенивание; в) отверждение вспененной массы и г) сушка при 20–120 °С. В некоторых вариантах технологии, аналогичных технологии пенобетона, первые две стадии меняются местами.

В качестве пенообразователей наиболее часто используются металлические газообразователи, действие которых основано на гетерогенной реакции металла (как правило, амфотерного: Al, Zn, Ti и др.) или неметалла (Si, B) в виде порошка с размером частиц 10–150 мкм со щелочным раствором, сопровождающейся выделением водорода. Действие газообразователей химического типа основано на жидкофазной реакции разложения (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и пероксиды, выделяющие кислород) или окисления (полиэтилгидросилоксаны, выделяющие водород). Наконец, возможно применение летучих вспенивателей, действие которых основано на испарении вещества, нерастворимого в жидком стекле (CCl<sub>4</sub>, сухой лед). Качественные характеристики применяемых вспенивателей по ряду практически важных химико-технологических и экономических параметров приведены в табл. 2.

Как видно, наилучшим сочетанием свойств обладает алюминий, что и объясняет его наиболее частое применение в качестве вспенивателя. Существенным недостатком его (а также весьма часто применяемого кремния) является сильная зависимость скорости и объема газовыделения от состояния поверхности частиц и от рН сырьевой смеси. Этому недостатку лишен пероксид водорода (применяется совместно с гетерогенным катализатором, например MnO<sub>2</sub>), что с учетом близкого значение газовыделения на единицу стоимости позволяет считать его весьма перспективным вспенивателем.

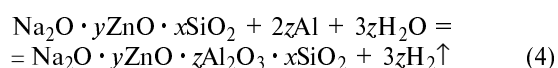
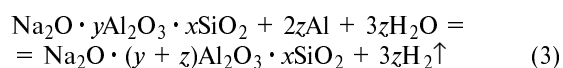
Активная добавка служит ускорителем схватывания (желатинизации) сырьевой смеси и одновременно повышает химическую стойкость конечного пеноматериала. Как правило, это вещество, обеспечивающее медленную поликонденсацию ККА в жидком стекле. При холодном вспенивании, когда кажущаяся плотность конечного пеноматериала зависит в основном от эффективности пенообразователя и живучести сырьевой массы, нет жестких ограничений на использование отвердителей (в варианте горячего вспенивания это объяснялось необходимостью сохранения пиропластического состояния гидрогеля). Здесь широко применяются отвердители кислотного характера, например H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> [36] и фторосиликаты [37], нерастворимые силикаты в виде клинкера портландцемента [38], стеклобоя [39], доменного шлака [40].

Свойства вспенивателей, используемых для холодного вспенивания жидкостекольных (ЖС) композиций

Вспениватель	Легкость диспергирования в ЖС	Зависимость газообразования от pH	Водоупрочняющее действие	Газообразование, л	
				на 1 кг вспенивателя	на 1 руб стоимости вспенивателя
Si пор.	+	+	–	1600	40
Al пор.	+	+	+	1250	17
CO <sub>2</sub> тв.	–	–	+	510	25
CaC <sub>2</sub>	–	–	+	340	38
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+	–	–	330	18
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	–	–	–	260	18
Эмульсия ГКЖ-94	+	–	–	150	0,8

Для оптимальной структуры и стабилизации пены необходимо применение в составе жидкостекольной сырьевой смеси поверхностно-активных веществ, как правило анионоактивных, а также амфотерных и неионогенных. Особенно важна роль ПАВ при технологии, аналогичной технологии пенобетона и основанной на воздухоовлечении без применения внешнего газообразователя. Эффективность традиционных и новых ПАВ в технологии получения жидкостекольного пенобетона с молотым доменным шлаком в качестве активного компонента приведена в [39].

Как уже отмечалось, одним из основных недостатков ЩСПМ холодного вспенивания является недостаточная химическая стойкость (водостойкость) конечного материала. Ее можно повысить [25] путем совместного использования модифицированного (алюминием или цинком) жидкого стекла с модифицирующим вспенивателем (металлическим алюминием). Такой прием позволяет «домодифицировать» жидкое стекло в процессе вспенивания согласно суммарным реакциям



В результате эффективная водостойкость пеноматериалов с 15–20%-й влажностью повышается (потеря массы снижается) в 4–9 раз, до величин порядка 25 мг/см<sup>3</sup> (при плотности 100–200). Такой водостойкости гидрогеля нельзя добиться ни с помощью исходного модифицирования жидкого стекла (при таких концентрациях модификатора оно немедленно желатинизируется), ни использованием повышенного количества алюминиевого вспенивателя (выделится избыточное количество водорода, которое слишком разрыхлит структуру пеноматериала). Похожий метод, но для получения жаростойкого газобетона использован авторами работы [37].

#### Новые направления

В большинстве ЩСПМ, особенно в материалах холодного твердения, основной вклад в стоимость вносит жидкое стекло. В связи с этим в последние годы предложен ряд подходов, позволяющих упро-

стить и удешевить производство щелочносиликатного гидрогеля.

Среди них наибольшее развитие, вплоть до стадии промышленного производства, получили технологии с безавтоклавным получением гидрогеля из водного раствора едкого натра и природного аморфного кремнезема (трепела, диатомита, опоки) или промышленных отходов (микрокремнезема). Из-за неполноты реакции и трудности отделения продукта такой способ, по всей видимости, малоперспективен для получения товарного жидкого стекла (хотя соответствующие технологии время от времени предлагаются [41]), но для производства утеплителя, в котором непрореагировавший кремнезем остается в стеклообразной силикатной матрице в качестве наполнителя, такая технология вполне подходит.

В качестве примера можно привести технологию производства утеплителя Кремнезита, разработанную фирмой КСВ (Киев) и реализованную на ряде предприятий Украины и Московской области [42]. Технология включает интенсивное перемешивание высококачественного трепела (с месторождений Кировоградской области Украины) с концентрированным раствором NaOH при 80–90 °С, дробление образующейся твердой стекловидной массы (35–38%-й влажности) и вспучивание дробленых частиц в псевдооживленном слое при 180–300 °С. Коэффициент вспучивания при оптимальном режиме составляет примерно 3, насыпная масса получаемого кремнезитового песка — 150–250 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощение — до 35%. Следует отметить, что водостойкость кремнезита, измеренная по методике, описанной выше (пятиминутное кипячение в дистиллированной воде), весьма высока и составляет 0,5–1% при кажущейся плотности 350 ( $H \approx 2$ ), что можно объяснить влиянием алюминия, перешедшего в гидрогель из глинистых примесей в трепеле. Из вспученного кремнезитового песка и молотого гидрогеля (связка) были также получены теплоизоляционные блоки, плиты, скорлупы и т.д. с кажущейся плотностью 250–400 кг/м<sup>3</sup>, прочностью на сжатие 0,7–1,5 МПа и теплопроводностью 0,065–0,085 Вт/(м·К).

Как показано в более поздних исследованиях [43], кировоградский трепел обладает уникальным сочетанием свойств (хорошая распушиваемость в водных растворах, оптимальная дисперсность, пониженное

содержание кристаллических ингредиентов), обеспечивающим легкость силикатизации, оптимальные вспучиваемость гидрогеля и водостойкость конечного материала. Некоторые другие виды кремнезема природного и промышленного происхождения по ряду параметров приближаются к кировоградскому трепелу. Подобная же технология была реализована компанией «Диатомит Инвест» на базе диатомита Инзенского месторождения.

Таким образом, упомянутые преимущества ЩСПМ перед другими неорганическими утеплителями делают их предпочтительным при теплоизоляции трубопроводов, коттеджей и др. Дальнейшее развитие технологий ЩСПМ с целью удешевления сырья и способа получения, а также улучшения свойств конечного продукта (повышение водо- и паростойкости, уменьшение хрупкости стенок пор, повышение доли закрытой пористости и др.) уже в ближайшие годы будет способствовать расширению производства и областей практического использования щелочносиликатных теплоизоляционных материалов. Кроме того, «на подходе» новое поколение утеплителей, например кремнеземистые аэрогели, прозрачные теплоизоляционные материалы с плотностью от 70 кг/м<sup>3</sup> и теплопроводностью от 0,05 Вт/(м·К), технологии производства которых, в том числе из жидкого стекла [44], стремительно упрощаются, что вкупе с уникальностью свойств аэрогелей создает условия для их массового производства в не столь отдаленном будущем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Айлер Р. Химия кремнезема. М: Мир, 1982, ч. 1, 416 с.
2. Никонова Н.С. В кн.: Химическая энциклопедия, т. 3, с. 360—361; М.: «Большая российская энциклопедия», 1992, 639 с.
3. Matijasic A., Marler B., Patarin J. Int. J. of Inorg. Mater., 2000, v. 2, № 2—3, p. 209—16.
4. Harman H.C. Naturforsch, 1974, 29B, 7/8, p. 495—499.
5. Thilo E., Kruger G. Z. Elektrochemie. Ber. Bunsenges. Physik. Chem., 1957, Bd. 6, № 1, S. 24—35.
6. Тило Е. Химия и технология полимеров. Мат. межд. Симп. по макромолекулярной химии. М.: Иностран. лит-ра, 1960, № 7—8, с. 73—77.
7. Иванов Н.К., Арбузов Н.В., Воронцова Н.В., Зырянова Л.В. Ж. прикл. химии, 1976, т. 69, № 9, с. 1897—1904.
8. Иванов Н.К., Арбузов А.М., Максимова И.П. Там же, 1978, т. 51, № 3, с. 572—577.
9. Матвеев М.А., Рабухин А.И. Ж. Всес. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева, 1963, т. 8, № 2, с. 205—210.
10. Dent Glasser L.S., Smith D. J. Roy. Soc. Chem. Com., 1980, v. 15, p. 727—728.
11. Dent Glasser L.S., Lachowski E.E. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1980, v. 3, p. 393—402.
12. Harris R.K., Knight C.T.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2, 1983, v. 79, p. 1525—1561.
13. Svensson I.L., Sjoberg S., Ohman L.-O. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 1986, v. 82, p. 2635—3646.
14. Buckerman W.-A., Warmuth W.M., Frischat G.H. Glastechn. Ber., 1992, v. 65, № 1, p. 18—21.
15. Маляевский Н.И., Александрова Г.К., Мартынычева Е.И. Комплексный метод анализа фазового состава высокополимеризованных силикатов. Деп. ОНИИТЭ-ХИМ, г. Черкассы, № 1136-85, 1985 г.
16. Maliavski N.I., Tchekounova E.V., Dushkin O.V. J. Sol-Gel Sci. and Technol., 1994, v. 2, p. 51—54.
17. Toutorski I.A., Tkachenko T.E., Maliavski N.I. Ibid., 1998, v. 13, p. 1057—1060.
18. Чекунова Э.В. Дисс.... канд. хим. наук, МХТИ, Москва, 1988, 281 с.
19. Красовский А.Н., Одяницкая В.С., Баранов В.Г., Агафонов Г.И. Лакокрасочные материалы, 1989, т. 6, с. 81—85.
20. Uchino T., Sakka T., Iwasaki M. J. Am. Ceram. Soc., 1991, v. 74, № 2, p. 306—313.
21. Roggendorf H., Boeschel D., Trempler J. J. Non-Cryst. Sol., 2001, p. 293—295.
22. Maekawa H., Maekawa T., Kawamura K., Yokokawa T. Ibid., 1991, v. 127, p. 53—64.
23. Roy B., Jain H. J. Am. Ceram. Soc., 1998, v. 81, № 9, p. 2360—2370.
24. Bukermann W.A., Mueller-Warmuth W., Frischat G.H. Glastechn. Ber., 1992, Bd. 65, № 1, S. 18—21.
25. Maliavski N.I., Dushkin O.V., Krifuks O.V., Generalov B.V. 1st Int. Conf. on Inorganic Materials, Versailles. 1998. Abstracts, G16.
26. Сидоров В.И., Маляевский Н.И., Покидько Б.В. Известия ВУЗов, Строительство, 2002, № 8 (524), p. 27—32.
27. Чмель А.Е. Изв. АН СССР: Неорган. материалы, 1996, т. 32, с. 356—360.
28. Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия, 1986, 152 с.
29. Лейченко И.Я., Меркин А.П., Фирскин Е.С., Горлов Ю.П. Строит. материалы, 1976, № 9, с. 23—27.
30. Авт. свид. СССР № 841230, 1981 г.
31. Комиссаренко Б.С., Мизюряев С.А., Жигулина А.Ю. Строит. материалы, 2001, № 10, с. 27—28.
32. Генералов Б.В., Крифукс О.В., Маляевский Н.И. Там же, 1999, № 1, с. 7—8.
33. Рыжков И.В., Толстой В.С. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом. Харьков: Вища школа, 1975, 139 с.
34. Патент РФ № 93040868/03, 1996 г.
35. Горемыкин А.В., Пасечник И.В. Строит. материалы, 1997, № 4, с. 7—9.
36. Михеенков М.А. Там же, 1997, № 12, с. 32—35.
37. Ульянов В.А., Маркан И.Ф. Изв. ВУЗов. Строительство и архитектура, 1986, № 9, с. 57—61.
38. Кривенко П.В., Ковальчук Г.Ю. Строит. материалы, 2001, № 7, с. 26—28.
39. Румянцев Б.М., Зайцева Е.И. Изв. ВУЗов. Строительство, 2002, № 8, с. 24—27.
40. Комар А.Г., Величко Е.Г., Белякова Ж.С. Строит. материалы, 2001, № 7, с. 12—15.
41. Патент РФ № 2188793, 2002 г.
42. Эйне И.А., Хвастухин Ю.И. Экотехнологии и ресурсосбережения, 2000, № 5, с. 13—18.
43. Сидоров В.И., Маляевский Н.И., Никонова Н.С. и др. В сб.: Наука, инновации, подготовка кадров в строительстве, М., МГСУ, 2002, 125 с. (с. 26—29).
44. Venkateswara Rao A., Nilken E., Einarsrud M.-A. J. Non-Cryst. Sol., 2001, v. 296, p. 165—171.