

КИЇВСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
БУДІВНИЦТВА І АРХІТЕКТУРИ

МОХОРТ Микола Аркадійович

УДК 691.5:666.189:006.354

ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ І КОНСТРУКЦІЙНІ ВОЛОКНИСТІ МАТЕРІАЛИ  
НА ОСНОВІ ЛУЖНОГО АЛЮМОСИЛІКАТНОГО ЗВ'ЯЗУЮЧОГО

Спеціальність 05.23.05 - Будівельні матеріали та вироби



А в т о р е ф е р а т  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата технічних наук

Київ - 1997

AB 39.556

Дисертація є рукопис.

Робота виконана в Науково-дослідному інституті в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д.Глуховського і на кафедрі будівельних матеріалів Київського державного технічного університету будівництва і архітектури.

Науковий керівник - доктор технічних наук, професор Кривенко Павло Васильович, завідувач кафедри будівельних матеріалів Київського державного технічного університету будівництва і архітектури

Офіційні опоненти: - доктор технічних наук, професор Сербін Володимир Петрович, професор кафедри хімічної технології в'язучих речовин Національного технічного університету України  
- кандидат технічних наук Поздняков Владислав Федорович, завідувач відділом Науково-дослідної лабораторії базальтових волокон Інституту проблем матеріалознавства НАН України

Провідна установа Державна академія будівництва і архітектури, м.Одеса

Захист відбудеться "18" лютого 1998 р. о 13 годині на засіданні спеціалізованої ради К 01.18.08 "Будівельні матеріали та вироби. Основи і фундаменти" у державному технічному університеті будівництва і архітектури за адресою:

252037, м.Київ-37, Повітрянофлотський проспект, 31.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці державного технічного університету будівництва і архітектури.

Автореферат розісланий "30" грудня 1997р.

Вчений секретар спеціалізованої вченої ради, к. т. н., доцент

Ракша В. О.

ЛННБ України ім. В. Стефаника



00737747 (Z)

### ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність роботи.** Науково-технічний прогрес пов'язаний зі створенням, виробництвом та широким використанням в сучасному будівництві та інших галузях промисловості нових композиційних, в тому числі волокнистих, матеріалів з спеціальними властивостями. Лужне середовище, в якому проходить твердіння більшості традиційних неорганічних зв'язуючих, викликає корозію мінеральних волокон практично всіх відомих типів, що різко обмежує використання таких зв'язуючих для виробництва волокнистих композиційних матеріалів. Також однією з найбільш важливих в теперішній час проблем при експлуатації виробів на основі мінеральних волокон є використання їх потенційних властивостей по температуростійкості, оскільки в більшості випадків робоча температура зв'язуючого нижча, ніж температура розкльовування волокна.

В теперішній час, в умовах загострення екологічних проблем, подорожчання і дефіцитності продуктів органічного синтезу, а також в зв'язку з гострою потребою в температуростійких і пожегобезпечних композиційних матеріалах, актуальною є проблема заміни традиційно використовуваних при їх виробництві токсичних, горючих і схильних до старіння органічних полімерів екологічно чистими, негорючими і температуростійкими неорганічними зв'язуючими на основі недорогої і доступної на території України сировини.

**Ціль роботи.** Розробка екологічно чистих технологій отримання негорючих неорганічних теплоізоляційних і конструкційних волокнистих матеріалів на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих.

**Задачі роботи.** Для здійснення цілі роботи були поставлені наступні задачі:

-дослідити вплив ступеня проходження реакцій утворення цеолітоподібних лужних гідроалюмосилікатів в системі " $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ " на корозію мінерального волокна в залежності від умов твердіння;

-дослідити вилугування зв'язуючого в залежності від складу та умов твердіння;

-вивчити механізм впливу органічних модифікаторів на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих;

-дослідити структуру волокнистого композиту в залежності від вмісту і складу зв'язуючого;

-розробити компонентний склад лужних алюмосилікатних зв'язуючих, який гарантує зберігання різних типів волокон в їх складі;

-встановити оптимальні технологічні параметри отримання волокнистих теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких, і конструкційних матеріалів, які забезпечують виготовлення м'яких, напівжорстких, жорстких, підвищеної жорсткості, твердих і конструкційних виробів з заданими властивостями;

-вивчити основні фізико-механічні і спеціальні властивості розроблених матеріалів, а також зміну міцностних показників і ступеня корозії теплоізоляційних матеріалів в часі;

-здійснити дослідно-промислове впровадження розроблених матеріалів і визначити техніко-економічну ефективність їх застосування.

**Методологія досліджень:** аналіз літературних даних, формулювання задач, визначення складів зв'язуючого на основі фізико-хімічних, мікроскопічних і реологічних досліджень, виконання експериментальних досліджень при розробці теплоізоляційних матеріалів і технологій їх отримання, планування експерименту по визначенню складів конструкційних матеріалів і технологічних параметрів їх отримання, математична обробка результатів досліджень, визначення оптимальних значень досліджуваних факторів, розробка нормативно-технічної документації, дослідно-промислове впровадження розроблених матеріалів і визначення техніко-економічного ефекту, формулювання висновків.

#### **Наукова новизна роботи:**

- теоретично обґрунтована та експериментально підтверджена можливість направленої синтезу в системі " $\text{Me}_2\text{O}-\text{Me}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ ", в якій використовуються принципи полімеризації силікатних структур, цеолітоподібних новоутворень, що створюють середовище з рН, близьким до нейтрального, і дають можливість отримувати нетоксичні і негорючі композиційні волокнисті матеріали за рахунок відсутності корозії волокна в складі композиту;

- встановлено вплив модифікуючої добавки бутадієнстирольного латексу на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих (геоцементів), суть котрих полягає в переводі атому алюмінію з чотирьохкоординованого стану в п'яти- або шестикоординований, зміні структури кінцевих елементів-алюмосилікатних ланцюгів в сторону зменшення кількості гідроксильних груп, що обумовлює збільшення ступеня полімерності цеолітоподібних новоутворень, і інтенсифікації процесів формування останніх;

- визначені принципи композиційної побудови реакційної

суміші на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, модифікованого органічними добавками (бутадієнстирольними латексами, поліефірними і ацетонформальдегідними смолами, кремнійорганічними полімерами), що забезпечують утворення оптимальної структури композиту за рахунок регулювання реологічних характеристик зв'язуючого (в'язкість і поверхневий натяг) і отримання ефективних матеріалів з високими експлуатаційними властивостями, які відповідають санітарно-гігієнічним і екологічним вимогам, на основі різних типів мінеральних волокнистих наповнювачів;

- розроблені ефективні технологічні методи отримання і модифікування лужного алюмосилікатного зв'язуючого і сформульовані критерії вибору мінеральних волокон, що дають можливість виготовляти в залежності від призначення волокнисті теплоізоляційні, вогнетривкі і конструкційні матеріали оптимальної структури.

**Практична цінність роботи.** Запропоновані технічні рішення, спрямовані на заміну традиційних органічних зв'язуючих в виробництві композиційних волокнистих матеріалів без зміни існуючих технологічних схем і параметрів виробництва, що забезпечують виготовлення таких видів будівельних матеріалів:

- теплоізоляційних м'яких, напівжорстких, жорстких та підвищеної жорсткості виробів на основі різних типів мінеральної вати і базальтових волокон, що задовольняють вимоги нормативних документів до виробів відповідних класів на основі органічних зв'язуючих і відрізняються підвищеними температуростійкістю, пожегобезпечністю і звукопоглинаючими властивостями;

- теплоізоляційних вогнетривких мулітокремнеземних м'яких матеріалів, що переважають за властивостями існуючі, і жорстких, підвищеної жорсткості та твердих футерувальних виробів, що характеризуються меншими теплопровідністю, втратами при прожарюванні, лінійною і об'ємною температурними усадками і підвищеною температуростійкістю в порівнянні з промисловими аналогами;

- конструкційних матеріалів на основі різних типів базальтових ровінгів, скло-, вугле- і базальтових тканин, що задовольняють вимоги по міцності, водостійкості і температуростійкості.

**Впровадження результатів роботи** здійснювалось: в дослідно-лабораторних умовах АТ "ГіпроНДІавіапром" (м. Москва) і НДІ Базальтових волокон ІПМ НАН України (м. Київ) шляхом випуску партій теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких матеріалів; в дослідно-промислових умовах АТ "Сіверський комбінат" (Донецька обл.) шляхом

випуску партій теплоізоляційних вогнетривких матеріалів і СКТБ Інституту механіки НАН України (м.Київ) при виготовленні конструкційних волокнистих матеріалів.

Розроблені ТР 16403272-23-95 "Технологічний регламент виробництва жорстких базальтоволокнистих теплоізоляційних плит на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого", технічні умови ТУ У В.2.7-16403272.001-97 "Зв'язуюче лужне алюмосилікатне" і ТУ У В.2.7-16403272.002-97 "Матеріали волокнисті теплоізоляційні на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого".

Розроблені конструкційні матеріали випробувані при виробництві корпусів арозольотворюючої гранати для пожежогасіння. Випробування на полігоні УкрНДІ Пожежної Безпеки МВС України показали, що за рахунок цього усунений головний існуючий недолік гранати - можливість вторинних займань від корпусу.

**Апробація роботи.** Основні положення роботи представлені на: II Міжнародній науково-практичній конференції "Прогресивні технології і конструкції в будівництві" (м. Санкт-Петербург, 1995 р.); XXXV Міжнародному семінарі "Моделювання і обчислювальний експеримент в матеріалознавстві" (м.Одеса, 1996р.); Міжнародному семінарі "Структуроутворення, міцність і руйнування композиційних будівельних матеріалів і конструкцій" (м.Одеса, 1996р.); 57-й науково-практичній конференції Київського Державного технічного Університету Будівництва і Архітектури (м.Київ, 1996р.).

**Публікації.** Основні положення дисертації викладені в восьми друкованих роботах.

**На захист виносяться:**

- теоретично обґрунтована і експериментально підтверджена можливість отримання нетоксичних і негорючих композиційних волокнистих матеріалів на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, відсутність корозії волокна в яких обумовлена хімічним зв'язуванням лугів в складі цеолітоподібних новоутворень;

- механізм впливу органічних модифікаторів на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих, який полягає в зміні координації атому алюмінію і структури алюмосилікатних ланцюгів, що викликає підвищення ступеня полімерності твердіючої системи, інтенсифікації процесів утворення лужних гідроалюмосилікатів і зниженні корозії волокна;

- способи управління в'язкістю і поверхневим натягом лужних алюмосилікатних зв'язуючих для оптимізації структури волокнистого

композиційного матеріалу;

- розроблені склади і технології отримання теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких, волокнистих матеріалів на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих, а також їх високі фізико-механічні, теплофізичні, звукопоглинальні властивості, температуростійкість і довговічність;

- розроблені склади і технології отримання конструкційних волокнистих матеріалів на основі лужних алюмосилікатних зв'язуючих, а також їх високі фізико- і термомеханічні властивості;

- техніко-економічна ефективність і екологічна безпека виробництва і застосування волокнистих композиційних матеріалів на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого.

**Об'єм роботи.** Дисертація містить вступ, шість розділів, основні висновки загальним об'ємом 140 стор., а також список використаних джерел і 16 додатків. Вона включає 131 стор. основного тексту, 44 рисунки (з урахуванням додатків) на 26 стор., 35 таблиць (з урахуванням додатків) на 23 стор., список використаних джерел з 226 найменувань на 21 стор., 77 стор. додатків.

### **ЗМІСТ РОБОТИ**

**У вступі** обґрунтована актуальність роботи, визначена її направленість та коло вирішуваних питань; сформульовані положення, які автор виносить на захист.

**В першому розділі** на основі аналізу існуючих технологій виробництва теплоізоляційних і конструкційних матеріалів на базі мінеральних волокон з використанням традиційних неорганічних зв'язуючих показано, що з-за їх корозійного впливу на мінеральні волокна і невисокої адгезійної здатності, що обумовлює необхідність використання таких зв'язуючих в підвищених кількостях, волокнисті теплоізоляційні матеріали на їх основі характеризуються низькими довговічністю і водостійкістю, підвищеними щільністю і теплопровідністю. Вивчення публікацій показало, що більш широке застосування неорганічних зв'язуючих знайшли при виробництві конструкційних, армованих волокном, матеріалів, наукові основи технології отримання яких закладені в роботах О.О.Пашенко, В.П.Сербіна, К.Л.Бірюковича. В літературному огляді також узагальнені способи оптимізації властивостей неорганічних зв'язуючих за допомогою органічних сполук. На основі цього зроблений аргументований висновок про необхідність пошуку нових технічних

рішень для створення ефективних екологічно чистих, негорючих композитів, що задовольняють вимоги сучасного будівництва.

З урахуванням особливостей структури і властивостей теплоізоляційних і конструкційних матеріалів показано, що ефективними для створення волокнистих композитів можуть бути лужні алюмосилікатні зв'язуючі (геоцементи), які запропоновані професором В. Д. Глуховським і в подальшому вдосконалювались роботами вчених його школи Ж. В. Скурчинської, Г. С. Ростовської, Р. С. Жукової, Г. В. Румини, І. Ю. Петренко. У відповідності до класифікації лужних цементів, розробленої професором П. В. Кривенко, з усієї різноманітності їх видів найбільш перспективними для використання як зв'язуючі при отриманні композиційних матеріалів на основі мінеральних волокон є геоцементи, в яких використовуються принципи полімеризації силікатних структур. Технологія їх отримання передбачає утворення на початковому етапі цементуючої фази в аморфному високодисперсному стані, в якій лужні сполуки міцно зв'язані в лужні алюмосилікатні комплекси, з яких після термообробки і дії фактору часу конденсаційно-кристалізаційним шляхом формуються цеолітоподібні новоутворення. Л. В. Лавриненко показала, що в разі наявності в складі дисперсійного середовища, що створюється при твердінні лужних цементів на основі шлаку і рідкого скла, надміру аніонів  $SiO_4^-$  корозія мінерального волокна не відбувається внаслідок формування на його поверхні обоймоподібної оболонки лужного алюмосилікатного складу, яка утворюється в контактній зоні в'язуче-волокно і надійно захищає волокно від корозії.

Аналіз інформації в області синтезу штучного каменю на основі геоцементів, взаємозв'язку структури і властивостей теплоізоляційних і конструкційних волокнистих матеріалів, даних про оптимізацію властивостей таких матеріалів за допомогою модифікування неорганічних зв'язуючих органічними сполуками дозволив висунути гіпотезу про можливість розробки на основі геоцементів і різних типів мінеральних волокон негорючих, екологічно чистих, температуростійких композиційних волокнистих матеріалів, що не поступаються за властивостями традиційним, шляхом підбору складу зв'язуючого, який забезпечує його необхідні технологічні властивості і направлений синтез, в тому числі і за рахунок модифікування органічними сполуками, цеолітоподібних новоутворень, які обумовлюють високі експлуатаційні властивості матеріалів.

**В другому розділі** наведені характеристики сировинних мате-

рілів і методи дослідження.

При проведенні експериментів використовували лужні алюмосилікатні зв'язуючі на основі метакаоліну (дегідратованого при 650 °С каоліну), силікату натрію розчинного з  $M_c=2,8$  і  $\rho=1400$  кг/м<sup>3</sup>, натру і калі їдких технічних і силікоф'юму-силікатвміщуючого відходу виробництва металічного кремнію. Як волокнистий каркас для отримання композиційних матеріалів використовували мінеральну вату різних типів, супертонке, тонке, стовщене базальтові волокна, мулітокремнеземне волокно, а також різні типи базальтових ровінгів, скло-, вугле- і базальтових тканин і нетканих матеріалів.

Дослідження фазового складу вихідних речовин, продуктів твердіння і властивостей зв'язуючого здійснювали за допомогою комплексу фізико-хімічних, аналітичних і реологічних методів: рентгенофазового аналізу, ІЧ-спектроскопії, диференційно-термічного аналізу, ЯМР твердого тіла, рН-метрії, структурно-ротаційного виміру в'язкості, виміру поверхневого натягу по Дю Нуї.

Дослідження макроструктури розроблених матеріалів проводили за допомогою оптичних методів, а їх властивостей - за допомогою стандартних і спеціально розроблених методик. Спеціальні властивості досліджували при використанні ревербераційного методу і методу акустичного інтерферометра для виміру коефіцієнтів звукопоглинання, методу лінійної температурної усадки для визначення температуростійкості.

Прогнозну оцінку довговічності волокнистих теплоізоляційних матеріалів проводили шляхом порівняння міцностних показників і ступеня корозії волокна в часі.

Оптимізацію складу і технологічних параметрів отримання конструкційних матеріалів проводили за допомогою методів експериментально-статистичного моделювання.

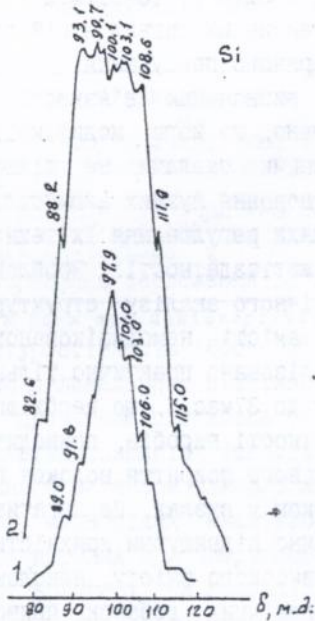
**Третій розділ** присвячений дослідженням закономірностей процесів взаємодії в системі "лужне алюмосилікатне зв'язуюче-мінеральне волокно" для обґрунтування можливості розробки на основі такого зв'язуючого довговічних волокнистих матеріалів різноманітного призначення.

Визначення впливу складу і умов твердіння зв'язуючого на ступінь зв'язування лужних сполук здійснювали за допомогою методів рН-метрії, вивчаючи вилуговування зв'язуючих і продуктів їх твердіння як при 20°С, так і при кип'ятінні. В результаті цих досліджень виявлено, що найбільш інтенсивне зв'язування лужних спо-

лук проходить в зв'язуючих, що характеризуються співвідношенням оксидів  $H_2O/Al_2O_3=17,5$ , після їх термообробки, про що свідчить зниження значень рН з 12-13 до 8-9. Це погоджується з результатами РФА, ІЧС и ДТА, в відповідності з якими встановлено формування в складі новоутворень цеоліту Р і анальциму, причому з підвищенням співвідношення оксидів  $H_2O/Al_2O_3$  вміст анальциму, що характеризується найбільш щільною і вузькопористою, і, відповідно, найменш підлягаючою вимиванню лугів структурою, зменшується, а цеоліту Р збільшується. Отримані результати підтверджуються дослідженнями ступеня корозії волокна в залежності від складу зв'язуючого. Також встановлено, що ефективними модифікуючими добавками до досліджуваних зв'язуючих є бутадієнстирольні латекси і поліефірні смоли, які значно знижують ступінь корозії волокна.

За допомогою методу ЯМР твердого тіла встановлено, що введення бутадієнстирольного латексу в лужне алюмосилікатне зв'язуюче при будь-яких режимах термообробки помітно знижує значення напівширини лінії ( $\Delta\nu$ , Гц) в спектрі ЯМР  $^1H$ , що свідчить про збільшення ступеня упорядкування структури твердіючої системи. При цьому необхідно відзначити, що в зв'язуючих процес упорядкування проходить з включенням до полісилікатних ланцюгів метакалолініту (для якого значення  $\Delta\nu$  складає 33750), що доводиться відмінністю форми його спектру від спектрів зв'язуючих, особливо у випадку модифікування останніх латексом.

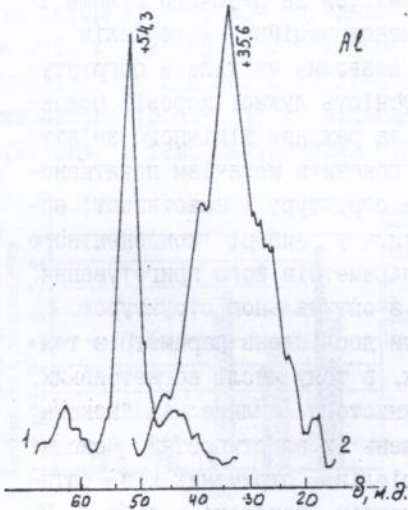
Вплив добавок латексу також полягає в переведенні атому Al в місця структурної локалізації з більш високим координаційним числом (к.ч.) за атомами кисню. Так, при 20 і 180°C модифікація зв'язуючого, в якому Al знаходиться в чотирьохкоординатному стані, латексом переводить Al в п'ятикоординатний стан (див. рис.1 - сигнал домінуючої форми спостерігається при 35,6 м.д., хоча виявлено і незначний вміст форм з к.ч. 4 (52 м.д.) і к.ч. 6 (біля 0 м.д.)). В п'ятикоординатний стан Al у випадку немодифікованого зв'язуючого переходить тільки при використанні гарячого пресування. Твердіння модифікованого зв'язуючого в умовах гарячого пресування супроводжується повним переходом чотирьохкоординатного Al в п'ятикоординатний стан і утворенням з невеликим виходом (біля 25 %) октаедричної форми. Спостережувані зміни к.ч. Al можна пояснити поліморфними перетвореннями під сумісним впливом температури і тиску або добавок, як у випадку, наприклад,  $Al_2SiO_5$ , коли одна з модифікацій - силіманіт - характеризується к.ч. 4 і 6, а



Si

інша -андалузит- 5 і 6. Вплив латексу також виявлений при порівнянні спектрів ЯМР  $^{27}\text{Al}$  зв'язуючих, відпалених при  $850^\circ\text{C}$ . У випадку немодифікованого зв'язуючого спостерігається тільки тетраедрична форма Al, а для модифікованого поряд з тетраедричною і така ж кількість октаедричної, що обумовлено диспропорціонуванням п'ятикоординованого стану алюмінію:  $2\text{AlO}_5 \rightarrow \text{AlO}_4 + \text{AlO}_6$ .

Аналіз динаміки величин хімічних зсувів  $^{29}\text{Si}$ , дозволяє заключити, що кінцеві ділянки алюмосилікатних ланцюгів не вміщують структурних елементів з трьома гідроксильними групами  $-\text{Si}(\text{OH})_3$  ( $\delta=80$  м.д.). Кінцеві атоми Si зв'язані з однією або двома гідроксогрупами:  $-\text{Si}(\text{OSi})_2(\text{OH})_2$  ( $\delta=90$  м.д.),  $-\text{Si}(\text{OSi})_3\text{OH}$  ( $\delta=100$  м.д.),  $(-\text{O})_2\text{Si}(\text{OH})_2$  ( $\delta=94$  м.д.) і  $(-\text{O})_3\text{SiOH}$  ( $\delta=103$  м.д.), причому в модифікованому зв'язуючому домінують кінцеві структурні елементи з однією гідроксогрупою, що свідчить про підвищення ступеня полімерності твердіючої системи при її модифікації латексом. Дані ЯМР  $^{29}\text{Si}$  свідчать, що введення латексу обумовлює переважне утворення алюмосилікатів в системі, про що свідчить значне збільшення інтегральної інтенсивності сигналів в області



Al

Рис.1 - ЯМР-спектри немодифікованого (1) і модифікованого (2) зв'язуючих на ядрах  $^{29}\text{Si}$  и  $^{27}\text{Al}$ .

103-118 м. д., за якими ідентифікуються елементи  $-Si-O-Al-$  (виняток складають сигнали  $Si(OSi)_4$  ( $\delta=110$  м. д.) і  $Si(O-)_4$  ( $\delta=112$  м. д.). У випадку немодифікованого зв'язуючого інтенсивний сигнал в цій області наявний тільки при використанні гарячого пресування.

На основі проведених досліджень по визначенню в'язкості і поверхневого натягу зв'язуючого встановлено, що його модифікація бутадієнстирольними латексами і поліефірними смолами не тільки позитивно впливає на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих, але й відкриває шляхи регулювання їх технологічних властивостей при збереженні життєздатності. Зроблені висновки добре ілюструють дані мікроскопічного аналізу структури матеріалу. Дослідження показали, що при вмісті немодифікованого зв'язуючого від 5,5 до 10 мас.% воно локалізовано практично тільки у перехрестях волокон. Збільшення вмісту до 37 мас.%, що необхідно для отримання жорстких і підвищеної жорсткості виробів, приводить до краплеподібного, а потім і до плівкового покриття волокон по довжині без додаткового зв'язування волокон у вузлах. Це негативно впливає на властивості матеріалу, значно підвищуючи крихкість, теплопровідність і щільність за рахунок високого вмісту неволоконистої частини. Введення модифікуючих органічних добавок приводить до переважного осадження зв'язуючого у вузлах і підвищенню еластичності виробів. Композит з вмістом зв'язуючого більше 37 мас.% має структуру, характерну для конструкційних матеріалів.

Комплекс проведених досліджень дозволив не тільки обґрунтувати правомірність висновку про відсутність лужної корозії волокон в композиті на основі геоцементів за рахунок хімічного зв'язування лугів на стадії приготування і пояснити механізм позитивного впливу органічних модифікаторів на структуру і властивості волоконистих матеріалів, але й визначитись у виборі компонентного складу зв'язуючого і технологічних параметрів його приготування, що забезпечують отримання матеріалів з оптимальною структурою.

**Четвертий розділ** вміщує результати досліджень параметрів технологій виготовлення теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких, матеріалів способом проливання волоконистого килима і "мокрим" способом, а також результати досліджень їх властивостей. Основні характеристики теплоізоляційних матеріалів, отриманих при оптимальних значеннях технологічних параметрів, наведені в табл. 1. На основі дослідження спеціальних властивостей встановлено, що розроблені матеріали відрізняються високими пожежобезпечністю, тем-

Таблиця 1 - Основні властивості теплоізоляційних матеріалів

Найменування показника	Для виробів видів			
	М	Н	Ж	ПЖ
1. Середня щільність, кг/м <sup>3</sup>	90-140	180-200	180-200	220-400
2. Вміст зв'язуючого, мас. %	2-10	8-15	8-20	2-30
3. Теплопровідність при (298±5) К, Вт/(м·К)	0,044	0,044-0,046	0,044-0,048	0,044-0,056
4. Стискуваність (при P=0,002 МПа), %	31-35	6-16	3-4	2-2,5
5. Міцність при 10%-ому стиску, МПа	-	-	-	0,053
6. Водопоглинання, %	до 16	до 60	0-30	20-30
7. Сорбційне зволоження за 24 г, %	1.6	1.3	1.1	2-3*

М, Н, Ж, ПЖ - м'які, напівжорсткі, жорсткі, підвищеної жорсткості. \* за 72 г пературостійкість (600-850°C в залежності від типу волокна) і звукопоглинальними властивостями (рис. 2).

Проведена прогнозна оцінка довговічності мінераловатних і базальтоволокнистих теплоізоляційних матеріалів на основі модифікованого латексом лужного алюмосилікатного зв'язуючого. Стабільність міцностних властивостей (рис. 3) і відсутність збільшення пилоутворення при зберіганні зразків в умовах нормальної і підвищеної вологості на протязі двох років свідчать про високі експлуатаційні характеристики матеріалів і їх довговічність.

Також розроблені теплоізоляційні вогнетривкі матеріали, що характеризуються при середній щільності 310-420 кг/м<sup>3</sup> граничною міцністю при згині до 0.4 МПа, і відрізняються зниженими теплопровідністю при 600°C (0.18-0.22 Вт/(м·К)), втратою маси при прожарюванні (0.01-1 %) і підвищеними вмістом оксидів Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub> (97-98%) і температуростійкістю (1300°C).

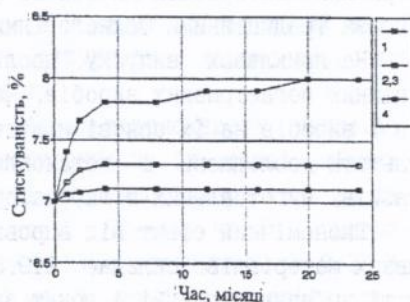
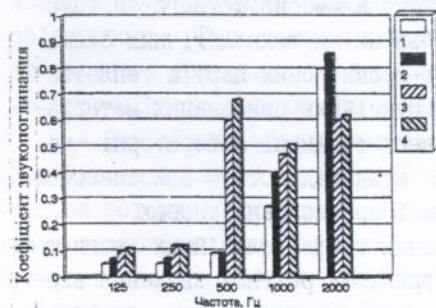


Рис. 2-Коефіцієнти звукопоглинання для: 1-картону ТК-4; 2-базальтоволокнистих плит; 3-розроблених аналогів.

Рис. 3-Зміна в часі стискуваності мінераловатних зразків на основі зв'язуючого з: 1 -2.5 %; 2 -5 %; 3 -10 %; 4 - 20 % латексу.

**П'ятий розділ** присвячений розробці технології виготовлення конструкційних волокнистих матеріалів. Вивчення впливу параметрів гарячого пресування і вмісту органічного модифікатора на міцність таких матеріалів при згині проводили у відповідності до 3-рівневих 3-х і 4-х факторних планів експерименту. Властивості виготовлених при оптимальних значеннях технологічних параметрів матеріалів на основі різних типів волокнистого наповнювача, які можуть бути використані при заміні температуростійких асбестоцементних прокладок і для отримання облицювальних і конструкційних пожегобезпечних виробів, наведені в табл.2.

Таблиця 2 - Властивості розроблених конструкційних матеріалів

Найменування показника	Типи волокнистого наповнювача					
	тканини				ровінги	
	НП-550	ХПС-Т-2.5	ТБСр-1000	ЛУ-3	ЖБТН-А1-2800	РБ-12 РБ-9
Сер. щільність, кг/м <sup>3</sup>	900	1430	1800	2330	900	1000
Вміст: зв'язуючого, мас. %	38.2	28	21	49.4	42.5	49.0
полімеру, мас. %	5.6	12.0	12.3	11.4	0.0	10.0
R <sub>згину</sub> , МПа	100	94	130	110	28.8	29.5
K <sub>водостійкості</sub>	0.98	0.94	1.00	1.00	-	-
Температуростійкість, °С	400	300	380	300	500	250

**В шостому розділі** представлені результати дослідно-лабораторних і дослідно-промислових впроваджень розроблених композиційних матеріалів. Дослідження, проведені в дослідно-лабораторних умовах, показали можливість виробництва негорючих, температуростійких і екологічно чистих теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких, матеріалів на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого за традиційними технологіями, без зміни технологічних схем.

На прикладах випуску дослідно-промислових партій теплоізоляційних вогнетривких виробів, конструкційних пресованих матеріалів і виробів на їх основі підтверджені отримані лабораторні результати досліджень і встановлена відповідність властивостей зразків, виготовлених в лабораторних і промислових умовах.

Економічний ефект від впровадження теплоізоляційних вогнетривких матеріалів складає 219.5 грн/т за рахунок зниження вартості зв'язуючого і 21.4 грн/т за рахунок зниження енерговитрат при сушінні відповідно для виробництва плит МКРП-340 и МКРПГ-400.

## ОСНОВІ ВИСНОВКИ ПО РОБОТІ

1. Теоретично обґрунтована і експериментально підтверджена можливість отримання нетоксичних, негорючих, температуростійких теплоізоляційних і конструкційних матеріалів на основі геоцементів і мінеральних волокон. За допомогою комплексу фізико-хімічних і аналітичних методів дослідження встановлено, що високі експлуатаційні властивості розроблених матеріалів і відсутність корозії мінерального волокна обумовлені хімічним зв'язуванням лугів в складі водостійких цеолітоподібних продуктів твердіння, що створюють середовище з рН, близьким до нейтрального.

2. Встановлено, що ефективними модифікуючими добавками до лужних алюмосилікатних зв'язуючих є бутадієнстирольні латекси і поліефірні смоли, які підвищують еластичність матеріалу, та кремнійорганічні полімери і ацетонформальдегідні смоли, що забезпечують гідрофобність. Методами ЯМР твердого тіла вивчений механізм впливу добавок бутадієнстирольного латексу на процеси структуроутворення лужних алюмосилікатних зв'язуючих, який полягає в переведенні атому Al з чотирьохкоординованого стану в п'яти- або шестикоординований і інтенсифікації процесу формування цеолітоподібних новоутворень. При цьому встановлено, що добавка латексу приводить до зростання ступеня полімерності твердіючої системи за рахунок зміни структури кінцевих елементів алюмосилікатних ланцюгів в сторону зменшення кількості гідроксильних груп.

3. Встановлено, що оптимальна структура теплоізоляційних матеріалів формується при використанні лужного алюмосилікатного зв'язуючого складу  $(0,28K_2O + 0,72Na_2O) \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 17,5H_2O$  за рахунок його осадження у вузлах волокнистого каркасу при введенні модифікуючих добавок, які регулюють поверхневий натяг і в'язкість зв'язуючого. При цьому показано, що вміст більш як 37 мас. % зв'язуючого приводить до формування структури, характерної для конструкційного волокнистого композиту.

4. Розроблені мінераловатні і базальтоволокнисті теплоізоляційні матеріали і технології виготовлення на їх основі м'яких, напівжорстких, жорстких і підвищеної жорсткості виробів, що характеризуються при середній щільності 90-410 кг/м<sup>3</sup> теплопровідністю при 25°C 0.044-0.056 Вт/(м·К), стискуваністю 2-35 %, сорбційним зволоженням за 72 г 2-10 мас. %, температуростійкістю в інтервалі 600-850°C в залежності від типу волокна, високими звукопоглинаючими властивостями і відрізняються негорючістю і поже-

жобезпечністю (втрата міцності при пожежі не більше, як 20 %).

5. Розроблені мулітокремнеземні теплоізоляційні вогнетривкі матеріали і технології виготовлення на їх основі м'яких, напівжорстких, жорстких і підвищеної жорсткості виробів, що характеризуються при середній щільності 90-380 кг/м<sup>3</sup> теплопровідністю при 25°С 0.040-0.048 і при 600°С (для жорстких і підвищеної жорсткості виробів) 0.20-0.22 Вт/(м·К), стискуваністю 2-35 %, граничною міцністю при 10%-му стиску (для жорстких і підвищеної жорсткості) 0.062 МПа, сорбційним зволоженням за 72 г 3-11 мас.%, температуростійкістю для м'яких виробів - 1150°С, для інших - 1300°С і втратою маси при прожарюванні 0.1-1 %.

6. Розроблені мулітокремнеземні футеровочні вогнетривкі матеріали і технології виготовлення на їх основі твердих виробів, що характеризуються при середній щільності 390-420 кг/м<sup>3</sup> граничною міцністю при згині 0.4 МПа, втратою маси при прожарюванні 0.01-0.02 %, теплопровідністю при 600°С 0.18-0.20 Вт/(м·К) і температуростійкістю 1300°С. Встановлено, що при періодичному тепловому навантаженні ( $T_{max}=1200^{\circ}C$ ) лінійна і об'ємна температурні усадки становлять, відповідно, не більше 0.5 и 2 %, що значно переважає показники промислового аналогу.

7. Розроблені конструкційні волокнисті матеріали і технології отримання виробів на основі різних типів волокнистих наповнювачів. Встановлено, що вироби на основі ровінгів характеризуються при середній щільності 865-1000 кг/м<sup>3</sup> граничною міцністю при згині 28.8-29.5 МПа і температуростійкістю 250-500°С. Вироби на основі скло- і базальтових тканин і нетканого матеріалу, захищених органічними полімерами, характеризуються при середній щільності 900-1800 кг/м<sup>3</sup> граничною міцністю при згині 94-130 МПа, коефіцієнтом водостійкості 0.94-1, температуростійкістю 300-400°С і граничною температурою короткочасного впливу 450-500°С. Вироби на основі вуглетканини характеризуються при середній щільності 2330 кг/м<sup>3</sup> граничною міцністю при згині 110 МПа, коефіцієнтом водостійкості 1 і температуростійкістю 300°С.

8. Проведена прогностична оцінка довговічності мінераловатних і базальтоволокнистих теплоізоляційних матеріалів на основі модифікованого органічними добавками лужного алюмосилікатного зв'язуючого. Стабільність міцностних властивостей і відсутність збільшення пилоутворення при зберіганні зразків в умовах нормальної і підвищеної вологості на протязі двох років свідчать про високі

експлуатаційні характеристики матеріалів і їх довговічність.

9. На дослідно-лабораторних установках АТ "ГіпронДІавіапром" (м. Москва) і НДЛ БВ ІПМ НАН України (м. Київ) здійснений випуск теплоізоляційних, в тому числі вогнетривких, виробів на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого, що за властивостями відповідає вимогам нормативних документів на вироби таких класів на основі органічних зв'язуючих. Розроблені ТР16403272-23-95 "Технологічний регламент виробництва жорстких базальтоволоконних теплоізоляційних плит на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого", ТУ У В.2.7-16403272.001-97 "Зв'язуюче луже алюмосилікатне" і ТУ У В.2.7-16403272.002-97 "Матеріали волокнисті теплоізоляційні на основі лужного алюмосилікатного зв'язуючого".

10. Результати проведених досліджень підтверджені випусками дослідно-промислових партій теплоізоляційного вогнетривкого м'якого рулонного матеріалу, що переважає за властивостями промисловий аналог, і жорстких теплоізоляційних вогнетривких плит, які відрізняються підвищеною температуростійкістю і меншими втратами при прожарюванні, в умовах АТ "Сіверський комбінат" (Донецька обл.) і конструкційних волокнистих матеріалів, які задовольняють за показниками вимоги до матеріалів таких класів, в умовах СКТБ Інституту механіки НАН України (м. Київ).

Економічний ефект від впровадження розроблених теплоізоляційних вогнетривких виробів при заміні плит МКРП-340 складає 219.5 грн/т і досягається за рахунок зниження вартості зв'язуючого, при заміні плит МКРПГ-400 - 21.4 грн/т і досягається за рахунок зниження енерговитрат при сушінні (на 30.6 %).

Виготовлені конструкційні волокнисті матеріали випробувані при виробництві корпусів аерозольотворюючої ручної гранати для пожежогасіння. Випробування на полігоні УкрНДІ ПБ (м. Київ) показали, що за рахунок заміни високотеплоємного металевого корпусу розробленим матеріалом вторинні займання від матеріалу корпусу після гасіння пожежі не виникають.

#### **ОСНОВНІ ПОЛОЖЕННЯ ДИСЕРТАЦІЇ ОПУБЛІКОВАНІ В РОБОТАХ:**

1. Кривенко П. В., Скурчинская Ж. В., Мохорт Н. А. Теплоизоляционные материалы на основе минеральных волокон и неорганического связующего // Будівництво України. - 1996. - №2. - С. 28-32.
2. Кривенко П. В., Бродко О. А., Мохорт Н. А. Исследование технологических параметров изготовления новых теплоизоляционных материа-

- лов на основе минеральных волокон и щелочного алюмосиликатного связующего// Будівництво України.- 1996.- №5.- С.24-28.
3. Кривенко П. В., Бродко О. А., Мохорт Н. А. Теплоизоляционные огнеупорные материалы на основе муллитокремнеземистого волокна и щелочного алюмосиликатного связующего// Будівництво України.- 1996.- №6.- С.31-34.
  4. Мохорт Н. А., Кривенко П. В., Скурчинская Ж. В. Изучение коррозии различных типов минеральной шерсти под воздействием щелочного алюмосиликатного связующего// Будівництво України.- 1997.- №4.- С.22-24.
  5. Мохорт М. А., Кривенко П. В. Вплив реологічних властивостей та поверхневого натягу лужного алюмосиликатного зв'язуючого на параметри виготовлення та структуру волокнистих композиційних матеріалів// Будівництво України.- 1997.- №6.- С.32-33.
  6. Скурчинская Ж. В., Мохорт Н. А., Бродко О. А. Теплоизоляционный материал на основе базальтового волокна и щелочного алюмосиликатного связующего//Тез. докл. II Междунар. науч.-практ. конф. "Прогрессивные технологии и конструкции в строительстве", Санкт-Петербург, 6-7 июня 1995г.- С.51-52.
  7. Кривенко П. В., Скурчинская Ж. В., Мохорт Н. А. Прогнозная оценка жесткости структуры теплоизоляционных изделий на основе щелочного алюмосиликатного связующего// Материалы XXXV междунар. семинара "Моделирование и вычислительный эксперимент в материаловедении", Одесса, 25-26 апр. 1996 г.- С.37-38.
  8. Мохорт Н. А. Структура и прочность теплоизоляционных волокнистых материалов на основе щелочных алюмосиликатных связующих// Материалы междунар. семинара "Структурообразование, прочность и разрушение композиционных строительных материалов и конструкций", Одесса, нояб. 1996 г.- С.56-57.

#### АНОТАЦІЯ

Мохорт М. А. Теплоізоляційні і конструкційні волокнисті матеріали на основі лужних алюмосиликатних зв'язуючих.- Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.23.05 Будівельні матеріали і вироб. Державний технічний університет будівництва і архітектури, Київ, 1997.

Розроблені рецептура і екологічно чисті технології виготовлення ефективних неорганічних теплоізоляційних, в тому числі вог-

нетривких, і конструкційних матеріалів на основі немодифікованих і модифікованих органічними добавками лужних алюмосилікатних зв'язуючих, що задовольняють поставлені до них вимоги і відрізняються підвищеними температуростійкістю, пожегобезпечністю і спеціальними властивостями.

Ключові слова: теплоізоляційні, конструкційні волокнисті матеріали, лужні алюмосилікатні зв'язуючі, органічні модифікатори, цеолітоподібні новоутворення.

#### **АННОТАЦИЯ**

Мохорт Н. А. Теплоизоляционные и конструкционные волокнистые материалы на основе щелочных алюмосиликатных связующих. - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.23.05 Строительные материалы и изделия. Государственный технический университет строительства и архитектуры, Киев, 1997.

Разработаны рецептура и экологически чистые технологии изготовления эффективных неорганических теплоизоляционных, в том числе огнеупорных, и конструкционных материалов на основе немодифицированных и модифицированных органическими добавками щелочных алюмосиликатных связующих, удовлетворяющие предъявляемым к ним требованиям и отличающиеся повышенными температуростойкостью, пожаробезопасностью и специальными свойствами.

Ключевые слова: теплоизоляционные, конструкционные волокнистые материалы, щелочные алюмосиликатные связующие, органические модификаторы, цеолитоподобные новообразования.

#### **ANNOTATION**

Mohort M. A. Heatinsulating and constructing fibrous materials based on alkaline aluminosilicate binders. - Manuscript.

Thesis for Candidate of science degree on speciality 05.23.05 Building materials and articles. The State Technical University of Construction and Architecture, Kiev, 1997.

The formulations and ecological friendly manufacturing technology of effective inorganic heatinsulating, refractory and constructing materials based on unmodified and modified by organic additives alkaline aluminosilicate binder, providing of required properties and distinguished by high heatresistance, fire-safety, and special properties have been elaborated.

Key words: heatinsulating, constructing fibrous materials, alkaline aluminosilicate binders, organic additives, zeolite-like new formations.

431901

**АВ 39.556**

Віддруковано з готових оригіналів

Наклад: 130 примірників

Комп'ютерно-видавнича лабораторія  
загальноуніверситетського навчально-наукового центру  
"Нові інформаційні технології"

Київ, Воровського, 49, тел. 216-02-16