

УДК 678

РАЗРАБОТКА ТЕРМОСТОЙКОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

Павлычева Е.А.

*ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет
имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых»,
Владимир, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

В данной работе рассматриваются результаты экспериментальных исследований по разработке термостойкого полимерного композиционного материала теплоизоляционного назначения, в котором связующее было получено при использовании 10%-ного раствора поликарбосилана в ксилоле, в качестве наполнителей применялись полые корундовые или полые алюмосиликатные микросферы с дополнительным введением кварцевых волокон в качестве упрочняющей добавки. По результатам экспериментов выявлено, что у образцов полимерного композиционного материала, содержащего в качестве наполнителя полые корундовые микросферы, эксплуатационные характеристики выше, чем у образцов, содержащих полые алюмосиликатные микросферы. Установлено, что при содержании 20–70 мас. % полимерного связующего, 15–65 мас. % корундовых полых микросфер и 10–45 мас. % кварцевых волокон разработанный композиционный материал характеризуется низкими значениями теплопроводности и плотности, высокой прочностью на сжатие, в том числе после воздействия температур до 700 °С в воздушной среде в течение не менее 10 ч. Таким образом, разработанный полимерный композиционный материал может эффективно применяться для термостойкой технической теплоизоляции поверхностей, которые в процессе эксплуатации нагреваются до 700 °С, в различных отраслях промышленности.

Ключевые слова: полимерные композиционные материалы, теплоизоляционные пеноматериалы, поликарбосилан, полые корундовые микросферы, полые алюмосиликатные микросферы, кварцевые волокна

DEVELOPMENT OF HEAT-RESISTANT POLYMER COMPOSITE MATERIAL FOR TECHNICAL THERMAL INSULATION

Pavlycheva E.A.

*Vladimir State University of a name of Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs,
Vladimir, e-mail: pavlychevaliza@mail.ru*

The paper considers the results of experimental studies on the development of a heat-resistant polymer composite material for thermal insulation purposes, in which the binding was obtained by using a 10% solution of polycarbosilane in xylene, hollow corundum or hollow aluminosilicate microspheres were used as fillers with the addition of quartz fibers as a strengthening additive. According to the results of experiments, it was revealed that the performance characteristics of samples of a polymer composite material containing hollow corundum microspheres as a filler are higher than those of samples containing hollow aluminosilicate microspheres. It was found that at a content of 20-70 wt. % poly-dimensional binder, 15-65 wt. % of corundum hollow microspheres and 10-45 wt. % of quartz fibers the developed composite material is characterized by low values of thermal conductivity and density, high compressive strength, including after exposure to temperatures up to 700 °C in the air for at least 10 hours. Thus, the developed polymer composite material can be effectively used for heat-resistant technical thermal insulation of surfaces that are heated up to 700 °C during operation in various industries.

Keywords: polymer composite materials, heat-insulating foams, polycarbosilane, hollow corundum microspheres, hollow aluminosilicate microspheres, quartz fibers

В настоящее время широкое распространение получили полимерные композиционные материалы, состоящие из полимерной основы (матрицы) и различных наполнителей. Данная разновидность композиционных материалов отличается большим разнообразием по составу, структуре и свойствам, характеризуется сочетанием высокой прочности, легкости, химической стойкости, низким водопоглощением, высокими диэлектрическими характеристиками и другими эксплуатационными показате-

лями, что является причиной их широкого применения во многих областях человеческой деятельности [1–3]. Путем комбинирования связующих и наполнителей из различных материалов, а также за счет изменения соотношений между ними можно получать композиционные материалы с широким диапазоном значений основных эксплуатационных свойств.

Одной из сфер применения полимерных композиционных материалов является строительная и техническая те-

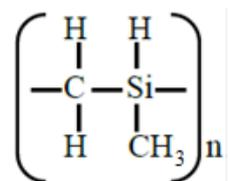
плоизоляция. Низкая теплопроводность полимерных композиционных материалов обеспечивается наличием в их структуре пор или элементов, образующих пустоты (сотовых каркасов или микросфер), а также за счет различных наполнителей [4, 5]. Одной из разновидностей теплоизоляционных полимерных композиционных материалов являются синтактные материалы, в которых наполнителем являются полые микросферы из различных материалов [4, 6, 7]. При этом в зависимости от нормативных требований и условий применения синтактного материала для его получения могут использоваться различные полимерные связующие [7–9]. Полые микросферы в составе синтактных материалов не только снижают теплопроводность, что позволяет использовать их для строительной и технической теплоизоляции, но и уменьшают плотность материала и изделий, получаемых из него [3, 5, 10]. Для улучшения прочности, адгезии и других эксплуатационных характеристик синтактного материала в его состав могут вводиться минеральные наполнители в виде порошков или волокон, а также различные функциональные добавки: стабилизаторы, пластификаторы и т.д. [8, 11, 12].

В случае применения в условиях высоких температур, важное значение имеет термостойкость синтактного материала, которая во многом определяется связующим. Наиболее распространенными термостойкими связующими являются полиорганосилоксаны, однако изделия на их основе можно длительно использовать при температурах, не превышающих 250 °С, так как при более высоких температурах прочность материалов на основе полиорганосилоксанов снижается, а при температурах свыше 300 °С кроме термоокислительной деструкции протекает еще и термическая деструкция [13, 14]. В результате деструкции синтактный материал необратимо теряет свои эксплуатационные свойства.

Целью данной работы является разработка полимерной композиции для получения термостойкого до 700 °С композиционного материала для технической теплоизоляции на основе кремнийорганического связующего, наполненного полыми микросферами.

Материалы и методы исследования

В данной работе основу полимерной матрицы составлял 10%-ный раствор поликарбосилана в ксилоле. Кремнийорганическое связующее готовилось путем растворения порошка поликарбосилана с молекулярной массой 2500–3500 в ксилоле. Структурная формула звена поликарбосилана представлена на рисунке [15].



где n – количество карбосилановых групп.

Структурная формула линейного звена поликарбосилана

В зависимости от метода получения в структуре поликарбосилана наряду с линейными звеньями могут присутствовать кольцевые и разветвленные звенья, для которых характерно наличие большого количества активных боковых и перекрестных связей [15].

Для наполнения полимерного связующего в данной работе рассматривалось два варианта микросфер: полые корундовые (ПКМ) и полые алюмосиликатные микросферы (ПАСМ), характеристики которых представлены в табл. 1.

Применяемые в данной работе ПКМ представляли собой инертные сферические частицы, полученные путем раздува струи расплава оксида алюминия. Содержание примесей в ПКМ (в мас. %): 0,5 SiO₂; 0,05 Fe₂O₃; 0,3 Na₂O. Наряду с ПКМ в данной работе применяли ПАСМ, получаемые при сгорании топлива на тепловых электростанциях, где зола от сгорания угля удаляется в виде водной пульпы. ПАСМ образуются в результате грануляции расплава минеральной части углей, которая при дроблении образует мелкие капли, раздувающиеся под действием газовых включений. Химический состав ПАСМ (в мас. %): 59–65 SiO₂; 18–37 Al₂O₃; оксиды K, Na Fe, Ca, Mn, Mg, Ti, Cr – остальное.

Таблица 1

Основные характеристики полых микросфер

Микросферы	Средний размер, мкм	Плотность, г/см ³	Теплопроводность, Вт/(м·°С)	Температура эксплуатации, °С
ПКМ	30–60	0,29–0,40	0,05–0,15	до 1800
ПАСМ	60–90	0,32–0,45	0,12–0,23	до 1400

В качестве волокнистого минерального наполнителя в данной работе использовались кварцевые волокна (КВ) с содержанием 99,9 мас. % SiO_2 , длиной 50–500 мкм и диаметром 1–2 мкм. Температура плавления кварцевых волокон составляет 1750 °С, плотность равна 2,2 г/см³, а модуль упругости равен 80 ГПа. Кварцевые волокна использовались как прочностная термостойкая армирующая добавка, что является важным при разработке термостойкого пеноматериала.

Полимерную композицию для получения термостойкого материала готовили путем предварительного приготовления 10%-ного раствора поликарбосилана в ксилоле, в который затем добавляли полые микросферы и кварцевые волокна, перемешивая компоненты до однородной смеси

при температуре 100–130 °С для удаления растворителя. Затем полимерные композиции разливали по формам, которые нагревали в печи в инертной атмосфере азота до 1000 °С при скорости нагрева 100 °С/час.

У полученных образцов разрабатываемого материала определяли кажущуюся плотность по ГОСТ 409-2017, предел прочности на сжатие по ГОСТ Р 58527-2019 и теплопроводность по ГОСТ 23630.2-79.

Результаты исследования и их обсуждение

Образцы при выполнении данной работы изготавливались в соответствии с составами композиций, представленными в табл. 2.

У полученных образцов были определены основные характеристики, значения которых представлены в табл. 3.

Таблица 2

Составы композиций для получения образцов разрабатываемого материала

№ образца	Состав композиции, мас. %			
	10%-ный раствор поликарбосилана в ксилоле	ПКМ	ПАСМ	КВ
1	20	65	–	15
2	40	15	–	45
3	70	20	–	10
4	10	70	–	20
5	80	15	–	5
6	20	–	65	15
7	40	–	15	45
8	70	–	20	10
9	10	–	70	20
10	80	–	15	5

Таблица 3

Основные характеристики образцов разрабатываемого материала

№ образца	Кажущаяся плотность кг/м ³	Теплопроводность при 250 °С, Вт/м·°С	Предел прочности при сжатии, МПа	Предел прочности при сжатии после 10 ч при 700 °С на воздухе, МПа	Визуальный контроль
1	275	0,09	6,1	5,1	–
2	304	0,17	6,6	6,1	–
3	280	0,22	8,4	7,6	–
4	–	–	–	–	Деформация
5	–	–	–	–	Деформация
6	290	0,11	5,4	4,7	–
7	346	0,17	5,6	5,1	–
8	308	0,25	7,2	6,8	–
9	–	–	–	–	Деформация
10	–	–	–	–	Деформация

Таблица 4

Основные свойства известного и разработанного термостойких композиционных теплоизоляционных материалов

Показатель	Композиционный материал	
	Известный	Разработанный
Теплопроводность при 250 °С, Вт/м·°С	0,12–0,23	0,09–0,22
Кажущаяся плотность, кг/м ³	242–395	275–304
Предел прочности при сжатии, МПа	4,9–6,1	6,1–8,4
Предел прочности при сжатии после 10 ч при 700 °С на воздухе, МПа	4,2–7,3	5,1–7,6

Как следует из полученных данных, при использовании от 20 до 70 мас. % связующего и от 15 до 70 мас. % микросфер могут быть получены полимерные композиционные материалы с высокой прочностью, низкой насыпной плотностью и низкой теплопроводностью. При этом термостойкость и прочность материала подтверждаются прочностью на сжатие образцов после 10 ч при 700 °С на воздухе и обеспечиваются всеми компонентами материала. Так, для поликарбосилана, как и для других кремнийорганических соединений, характерно наличие силоксановой связи Si-O с высокой энергией связи, что и обеспечивает не только термостойкость, но также химическую стойкость, прочность и хорошие диэлектрические свойства. В случае термической деструкции поликарбосилана и при отрыве углеводородных групп возникают новые поперечные связи между макромолекулами, поэтому полимерная цепочка не распадается, а термостойкость и основные свойства связующего сохраняются [15].

Кварцевые волокна выполняют функцию основной армирующей добавки, повышающей прочность, и наряду с микросферами состоят преимущественно из термостойких и тугоплавких материалов: оксидов кремния и алюминия. Следует отметить, что полые микросферы также повышают прочность материала, и наиболее высокие прочностные показатели наблюдаются при совместном использовании полых микросфер и волокон. Кроме того, замена части кварцевых волокон полыми микросферами способствует снижению вязкости полимерной композиции.

Из табл. 3 также следует, что у композиционного материала, наполненного ПКМ, рассматриваемые показатели выше, чем у материала, наполненного ПАСМ. Образцы, полученные с использованием ПКМ, отличаются более низкой плотностью и более низкой теплопроводностью, а также превосходят образцы, полученные

с использованием ПАСМ, по прочности, в том числе после выдержки в течение 10 ч при 700 °С на воздухе, что свидетельствует об их более высокой термостойкости.

На основании полученных данных было принято решение выбрать в качестве итогового состава композицию, состоящую из 20–70 мас. % раствора поликарбосилана в ксилоле, 15–65 мас. % ПКМ и 10–45 мас. % кварцевых волокон. Свойства материала на основе выбранного состава были оценены в сравнении с известным термостойким пеноматериалом, который может быть получен на основе композиции, содержащей 15–70 мас. % раствора поликарбосилана в ксилоле с аналогичной данной работе концентрацией поликарбосилана (10%), 12–65 мас. % полых углеродных микросфер и 8–43 мас. % кварцевых волокон [15]. Свойства известного и разработанного композиционных материалов представлены в табл. 4.

При сравнении значений свойств из табл. 4 видно, что разработанный материал превосходит известный полиорганосилоксановый пеноматериал по прочности, в том числе по прочности после воздействия высоких температур, и теплоизоляционным характеристикам, а также сравним с ним по плотности.

Заключение

По итогам выполнения данной работы был получен полимерный композиционный материал на основе кремнийорганического связующего, наполненного микросферами для снижения теплопроводности и кварцевыми волокнами для повышения прочности. При этом все компоненты сырьевой смеси способствуют получению термостойкого материала. В результате сравнительных экспериментов установлено, что при использовании полых корундовых микросфер эксплуатационные свойства материала выше, чем при использовании полых алюмосиликатных микросфер. При сравнении полученного материала со сходным с ним

по составу и области применения материалом выявлено, что разработанный материал превосходит известный по прочности при обычных условиях и после выдержки в течение 10 ч при 700 °С на воздухе. В связи с этим разработанный материал может эффективно применяться в качестве термостойкого композиционного материала для технической теплоизоляции поверхностей, которые в процессе эксплуатации нагреваются до 700 °С.

Список литературы

1. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Современные энергоэффективные конструкционные и облицовочные материалы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 7. С. 76–87.
2. Виткалова И.А., Торлова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Разработка способа получения облицовочного композиционного материала на основе полимерных и стеклянных отходов // Экология промышленного производства. 2018. № 3. С. 2–6.
3. Павлычева Е.А. Разработка теплоизоляционного полимерного покрытия, наполненного фенолформальдегидными микросферами // Инженерный вестник Дона. 2020. № 5. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.ivdon.ru/ru/magazine/archive/N5y2020/6497> (дата обращения: 15.06.2021).
4. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные газонаполненные полимерные материалы и изделия // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 10. С. 54–67.
5. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные эффективные теплоизоляционные материалы на органической основе // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 4. С. 74–85.
6. Волков Д.П., Заричняк Ю.П., Марова А.А. Структура и теплопроводность многокомпонентных полимерком-
позитов, наполненных керамическими и силиконовыми полыми микросферами // Пластические массы. 2016. № 5–6. С. 38–41.
7. Sun G., Yang L., Liu R. Thermal insulation coatings based on microporous particles from Pickering emulsion polymerization. *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 151. Article 106023.
8. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Диэлектрические свойства герметизирующей композиции на основе эпоксидиановой смолы, модифицированной полиметилфенилсилоксаном, в сантиметровом СВЧ-диапазоне // Клеи. Герметики. Технологии. 2015. № 3. С. 6–10.
9. Торлова А.С., Виткалова И.А., Пикалов Е.С. Технологии производства, свойства и области применения композиций на основе фенолформальдегидных смол // Научное обозрение. Технические науки. 2017. № 2. С. 96–114.
10. Song X., Xiao W., Wang P., Liao B., Yan K., Zhang J. Hollow glass microspheres-based ultralight non-combustible thermal insulation foam with point-to-point binding structure using solvent evaporation method. *Construction and Building Materials*. 2021. Vol. 292. Article 123415.
11. Tao Y., Mao Z., Yang Z., Zhang J. Preparation and characterization of polymer matrix passive cooling materials with thermal insulation and solar reflection properties based on porous structure. *Energy and Buildings*. 2020. Vol. 225. Article 110361.
12. Xu J., Hong C., Geng J., Jin X., Pan Y., Wang H., Luo X., Zhang X. Facile synthesis, mechanical toughening, low thermal conductivity and fire-retardant of lightweight quartz fiber reinforced polymer nanocomposites. *Composites Science and Technology*. 2021. Vol. 211. Article 108836.
13. Селиванов О.Г., Михайлов В.А. Теплоизоляционные синтактовые материалы на основе термостойкого кремнийорганического полимера // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2014. № 7. С. 12–13.
14. Брык М.Т. Деструкция наполненных полимеров. М.: Химия, 1989. 192 с.
15. Ильина М.Е., Курочкин И.Н. Разработка термостойкого теплоизоляционного пеноматериала // Международный научно-исследовательский журнал. 2019. № 10–1. С. 26–30.