

СТАТЬИ

УДК 678

**ПОЛИМЕРНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ
ДЛЯ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ****Акимова А.С., Филиппова Л.С.***ФГБОУ ВО «Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых», Владимир, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com*

В работе представлены результаты получения полимерного композиционного материала теплоизоляционного назначения на основе тетраэтоксисилана, частично гидролизованного в среде водного раствора этилового спирта в присутствии азотной кислоты в качестве кислотного катализатора. Наполнение полимерного связующего проводилось полыми алюмосиликатными микросферами и белым электрокорундом. По результатам исследований выявлено влияние количества компонентов полимерной композиции на свойства получаемого материала и интервалы введения компонентов, позволяющие получить высокие показатели основных эксплуатационных свойств: теплопроводности, кажущейся плотности, прочности на сжатие до и после выдержки при 700 °С в воздушной атмосфере. Проведено сравнение полученного материала с известным и сходным с ним по составу и назначению. По результатам сравнения полученный материал незначительно уступает известному по теплоизоляционным показателям, но превосходит по прочности и теплостойкости. Полученный материал может применяться для технической теплоизоляции поверхностей, температура которых при эксплуатации нагревается до 700 °С. В качестве областей применения можно рекомендовать теплоизоляцию оборудования и сооружений в теплоэнергетике и на производственных предприятиях различных отраслей промышленности, тепловую защиту конструктивных элементов летательных аппаратов от воздействия газодинамического и теплового потоков.

Ключевые слова: теплоизоляционный пеноматериал, частично гидролизованный тетраэтоксисилан, полые алюмосиликатные микросферы, электрокорунд, теплостойкость

**POLYMER COMPOSITE MATERIAL
FOR THERMAL INSULATION AT ELEVATED TEMPERATURES****Akimova A.S., Filippova L.S.***Vladimir State University named after Alexander Grigorevich and Nikolay Grigorevich Stoletovs,
Vladimir, e-mail: fil.gasdertyu5@gmail.com*

The paper presents the results of obtaining a polymer composite material for thermal insulation purposes based on tetraethoxysilane partially hydrolyzed in an aqueous solution of ethyl alcohol in the presence of nitric acid as an acid catalyst. The filling of the polymer binder was carried out with hollow aluminosilicate microspheres and a white electrocorundum. According to the results of the research, the influence of the number of components of the polymer composition on the properties of the resulting material and the intervals of introduction of the components, allowing to obtain high indicators of the main operational properties: thermal conductivity, apparent density, compressive strength before and after exposure at 700 °C in an air atmosphere, was revealed. The comparison of the obtained material with the known and similar to it in composition and purpose is carried out. According to the results of the comparison, the obtained material is slightly inferior to the known one in terms of thermal insulation indicators, but superior in strength and heat resistance. The resulting material can be used to be used for technical thermal insulation of surfaces whose temperature heats up to 700 °C during operation. As areas of application, it is possible to recommend thermal insulation of equipment and structures in the heat power industry and at manufacturing enterprises of various industries, thermal protection of structural elements of aircraft from the effects of gas-dynamic and heat flows.

Keywords: thermal insulation foam, partially hydrolyzed tetraethoxysilane, hollow aluminosilicate microspheres, electrocorundum, heat resistance

К теплоизоляционным относятся материалы, которые характеризуются низким коэффициентом теплопроводности и предназначены для снижения теплообмена между теплоизолируемым объемом и окружающей средой. Различают два основных вида теплоизоляции: строительную, которая сохраняет комфортный температурный режим внутри помещения вне зависимости от времени года и погодных условий, и техническую, которая обеспечивает заданный технологическим режимом температурный режим внутри оборудования или внутри инженерных коммуникаций, таких как водо-

проводы, газопроводы, нефтепроводы и т.д. В условиях роста цен на тепловые и энергетические ресурсы и тенденции по развитию энерго- и ресурсосберегающих технологий производство и применение теплоизоляционных и энергоэффективных материалов становится всё более актуальным и востребованным [1–3].

При этом чем больше разница температур между теплоизолируемым объемом и окружающей средой, тем более жесткие требования предъявляются к качеству теплоизоляционных материалов и тем большая экономия тепла и электроэнергии достигается.

ется при правильной и эффективной теплоизоляции. В то же время надо учитывать и другие факторы, оказывающие влияние на теплоизоляционные материалы в процессе эксплуатации: наличие агрессивных сред и негативных факторов окружающей среды, влажность, вероятность и величина температурных колебаний в окружающей среде, возможность механических, электрических и других воздействий. Совокупность этих факторов создает перечень требований, предъявляемых к теплоизоляционному материалу для конкретных задач при эксплуатации в определенных условиях, и является основой для принятия решения о выборе материала для теплоизоляции.

Наиболее распространенной и разнообразной группой теплоизоляционных материалов являются полимерные пеноматериалы, называемые также газонаполненными пластмассами [4–6], и полимерные композиционные материалы, наполненные материалами с низким коэффициентом теплопроводности: древесные и травянистые отходы, микропористые минералы (перлит, вермикулит и др.), золошлаковые отходы и т.д. [7–9]. Отдельной разновидностью полимерной теплоизоляции являются сферопластики, в которых связующими в большинстве случаев являются термореактивные полимеры, а в качестве отдельных или основных наполнителей применяют полые микросферы из различных материалов, которые позволяют уменьшить плотность и теплопроводность материала и получаемых из него изделий. Основными преимуществами сферопластиков перед большинством теплоизоляционных материалов являются высокие прочностные характеристики и низкое водопоглощение. В то же время, как и для большинства материалов на полимерной основе [10, 11], для них характерны водостойкость, химическая стойкость, легкость, диэлектрические характеристики и стойкость к большинству факторов окружающей среды [4, 12].

Однако, как и большинство материалов на полимерной основе, сферопластики теряют свои свойства при повышении температуры из-за низкой термостойкости и термодеструкции полимерных связующих и микросфер на полимерной основе. Это ограничивает сферу их применения, особенно в качестве технической теплоизоляции. В связи с этим повышение температур эксплуатации сферопластиков является актуальной задачей. В настоящее время такая задача наиболее часто решается за счет применения термостойких полимерных связующих, например кремнийорганиче-

ских соединений, и использования наполнителей, способных выдерживать высокие температуры, например применения микросфер на силикатной основе и дополнительного введения волокон на основе тугоплавких минералов [13, 14].

Цель данной работы заключалась в получении высокотемпературного полимерного композиционного материала, наполненного полыми микросферами, для технической теплоизоляции в условиях продолжительного температурного воздействия до 700 °С.

Материалы и методы исследования

Полимерным связующим для получения композиционного материала являлся тетраэтоксисилан, частично гидролизованный в среде водного раствора этилового спирта в присутствии азотной кислоты в качестве кислотного катализатора. Данное соединение относится к группе кремнийорганических связующих и представляет собой эфир ортокремниевой кислоты и этилового спирта общей химической формулы $(C_2H_5O)_4Si$.

Наполнение полимерного связующего проводили при помощи полых алюмосиликатных микросфер, полученных в результате флотации из золошлаковых отходов теплоэлектростанций. Используемые в данной работе микросферы имели следующий состав (в мас. %): 55,8 SiO₂, 35,5 Al₂O₃, 1,79 Fe₂O₃, 1,19 CaO, 1,5 Na₂O+K₂O, 1,17 TiO₂, 0,55 другие компоненты. Среди свойств данных микросфер можно отметить инертность, механическую прочность 18–27 МПа и сохранение свойств до температуры 1300 °С.

Дополнительным наполнителем для получаемого материала являлся белый электрокорунд марки 25А по ГОСТ 28818-90 с содержанием алюминия не менее 99,5 мас. %. Содержание примесей в электрокорунде данной марки ограничено следующими значениями (в мас. %, не более): 0,03 Fe₂O₃, 0,1 SiO₂, 0,2 Na₂O.

Для получения образцов изучаемого материала к полимерному связующему в соответствии с исследуемыми рецептурами полимерных композиций последовательно при перемешивании добавляли электрокорунд и полые алюмосиликатные микросферы. Компоненты перемешивали при температуре 20–25 °С в течение 30 мин, а затем полученную смесь заливали в формы и нагревали со скоростью 100 °С/ч до 1000 °С.

У полученных образцов по ГОСТ 23630-79 определяли теплопроводность через тепловое сопротивление при монотонном режиме нагрева до 250 °С при помощи прибора ИТ-λ-400, по ГОСТ 409-2017 определяли кажущуюся плотность через отношение

массы образца к его объему и по ГОСТ 4651-2014 определяли прочность на сжатие в условиях приложения нагрузки вдоль главной оси образцов с постоянной скоростью до разрушения. Испытания по прочности на сжатие дополнительно проводили у образцов, которые в течение 10 ч выдерживались при 700 °С в воздушной атмосфере.

Результаты исследования и их обсуждение

В результате предварительного этапа исследований в данной работе проводились эксперименты по получению образцов при разном количестве полимерного связующего с последующей визуальной оценкой. В ходе исследований было установлено, что из композиций, содержащих меньше 4 мас.% полимерного связующего, затруднительно получить композицию с хорошими реологическими показателями, а при использовании гидролизованного тетраэтоксисилана в количестве от 4 до 14 мас.% у образцов после термической обработки наблюдаются деформации, связанные с недостатком связующего. В то же время использование связующего в количестве свыше 76 мас.% приводит к появлению у образцов дефор-

маций, связанных с низкой термостойкостью композиции.

Количество микросфер было ограничено 13–66 мас.%, так как при меньшем их количестве эффект от их введения незначителен, а при большем количестве наблюдается излишнее падение прочности материала. Добавка менее 3 мас.% электрокорунда также практически не дает эффекта, при более 42 мас.% электрокорунда наблюдается существенное повышение теплопроводности, что является ограничением для теплоизоляционного материала.

В связи с полученными результатами было принято решение провести определение свойств у образцов, полученных с использованием составов полимерных композиций, представленных в табл. 1.

Результаты определения теплопроводности и прочности на сжатие образцов представлены в табл. 2.

Как следует из данных таблицы, образцы полученного материала характеризуются средними для сферопластиков теплоизоляционными показателями, высокой прочностью и хорошей термостойкостью, которая проявляется в сохранении прочности после длительного воздействия повышенной до 700 °С температуры.

Таблица 1

Исследуемые составы полимерных композиций

№ состава	Содержание компонента, мас. %		
	Тетраэтоксисилан	Полие алюмосиликатные микросферы	Электрокорунд белый
1	14,0	66,0	20,0
2	30,0	40,0	30,0
3	45,0	13,0	42,0
4	60,0	16,0	24,0
5	76,0	21,0	3,0

Таблица 2

Свойства образцов получаемого композиционного материала

№ состава	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Теплопроводность при 250 °С, Вт/м·°С	Прочность на сжатие, МПа	Прочность на сжатие после 10 ч при 700 °С на воздухе, МПа
1	305	0,20	6,4	6,0
2	314	0,23	6,9	6,6
3	372	0,26	9,3	9,1
4	359	0,24	9,7	8,7
5	322	0,19	10,5	8,7

Таблица 3

Технические показатели известного и разработанного теплоизоляционного материалов

Показатель	Известный материал	Разработанный материал
Теплопроводность при 250 °С, Вт/ м·°С	0,11–0,25	0,19–0,26
Кажущаяся плотность, кг/м ³	290–346	305–359
Предел прочности при сжатии, МПа	5,4–7,2	6,4–10,5
Предел прочности при сжатии после 10 ч при 700 °С на воздухе, МПа	4,7–6,8	6,0–9,1

Хорошая термостойкость данного материала связана с высокими показателями тепло- и термостойкости компонентов полимерной композиции. Частично гидролизированный тетраэтоксисилан относится к кремнийорганическим соединениям, относящимся к термостойким соединениям. Частичный гидролиз данного соединения, который сопровождается процессами поликонденсации с образованием связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{Si}\equiv$ [15], приводит к повышению показателей адгезии к стеклу, атмосферостойкости. Основным веществом электрокорунда является оксид алюминия Al_2O_3 , который является термостойким и тугоплавким. Кроме того, данная добавка выполняет роль термостойкой армирующей добавки, способствуя сохранению прочности при повышении температуры. Материал алюмосиликатных микросфер также является термостойким. Таким образом, каждый из компонентов способствует повышению стойкости материала к воздействию температур, а его низкая теплопроводность за счет наличия микросфер также препятствует распространению теплового потока и повышает термостойкость в направлении от источника теплоты.

При этом следует учитывать, что более термостойким компонентом является электрокорунд, поэтому образцы, в составе которых его больше, отличаются более высокой термостойкостью и лучше сохраняют свою прочность после воздействия повышенной температуры. Образцы по составам с высоким содержанием микросфер отличаются чуть меньшей термостойкостью, но при этом их теплоизоляционные свойства выше, что связано с высокой теплопроводностью электрокорунда и низкой теплопроводностью алюмосиликатных микросфер. Образцы по составам с высоким содержанием полимерного связующего отличаются более высокой начальной прочностью, но у них выше теплопроводность при низком содержании микросфер и ниже термостойкость при низком содержании электрокорунда.

В то же время повышение количества микросфер снижает кажущуюся плотность материала, а повышение количества электрокорунда увеличивает данное свойство, что связано с высокой плотностью электрокорунда.

Для дополнительной оценки свойств полученного материала было проведено его сравнение с известным материалом для термостойкой технической теплоизоляции [14] на основе 20–70 мас. % раствора поликарбосилана в ксилоле, 15–65 мас. % полых алюмосиликатных микросфер и 10–45 мас. % кварцевых волокон (табл. 3).

Как видно из данных таблицы, разработанный материал несколько уступает известному по теплоизоляционным характеристикам, сравним с ним по кажущейся плотности, но превосходит его по прочности и термостойкости. Следовательно, полученный материал может быть использован для технической теплоизоляции, работающей при температурах изолируемых поверхностей до 700 °С, наравне с известным материалом.

Заключение

В результате выполнения работы установлено, что на основе 14–76 мас. % тетраэтоксисилан, частично гидролизированный в среде водного раствора этилового спирта в присутствии азотной кислоты в качестве кислотного катализатора, 13–66 мас. % полых алюмосиликатных микросфер и 3–42 мас. % белого электрокорунда может быть получен термостойкий композиционный материал теплоизоляционного назначения.

Все применяемые компоненты способствуют повышению термостойкости получаемого материала. При этом связующее дополнительно придает термостойкость и атмосферостойкость, микросферы понижают теплопроводность, а электрокорунд позволяет повысить прочность и термостойкость.

При сравнении полученного материала с известным и сходным с ним по составу и назначению установлено, что полученный материал незначительно уступает извест-

ному по теплоизоляционным показателям, но превосходит по прочности и теплостойкости, сохраняя свою прочность в течение длительного времени при 700 °С.

Таким образом, полученный материал может применяться для технической теплоизоляции поверхностей, температура которых при эксплуатации нагревается до 700 °С. В качестве областей применения можно рекомендовать теплоизоляцию оборудования и сооружений в теплоэнергетике и на производственных предприятиях различных отраслей промышленности, тепловую защиту конструктивных элементов летательных аппаратов от воздействия газодинамического и теплового потоков.

Список литературы

1. Крашенинникова А.Р., Масленников Д.Н. Применение высокоэффективных теплоизоляционных материалов как основа энерго- и ресурсосбережения на всех стадиях жизненного цикла объекта недвижимости: тенденции, анализ, расчеты // Российское предпринимательство. 2018. № 23. С. 3863–3876.
2. Абрамян С.Г., Михайлова Н.А., Котляревский А.А., Семочкин В.О. Теплоизоляционные материалы, обеспечивающие энергоэффективность фасадных систем // Инженерный вестник Дона. 2018. № 4. С. 221.
3. Павлычева Е.А., Пикалов Е.С. Современные энергоэффективные конструкционные и облицовочные материалы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2020. № 7. С. 76–87.
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. Тихонов В.Б., Колесниченко М.П. Особенности использования современных теплоизоляционных материалов на полимерной основе // Энергобезопасность и энергосбережение. 2011. № 1. С. 24–27.
6. Zhao J.R., Zheng R., Tang J., Sun H.J., Wang J. A mini-review on building insulation materials from perspective of plastic pollution: Current issues and natural fibres as a possible solution. *Journal of Hazardous Materials*. 2022. Vol. 438. Article 129449.
7. Колосова А.С., Пикалов Е.С., Селиванов О.Г. Теплоизоляционный композиционный материал на основе древесных и полимерных отходов // Экология и промышленность России. 2020. № 2. С. 28–33.
8. Бурдонов А.Е., Барахтенко В.В., Зелинская Е.В., Толмачева Н.А. Теплоизоляционный материал на основе термореактивных смол и отходов теплоэнергетики // Строительные материалы. 2015. № 1. С. 48–52.
9. Колосова А.С., Пикалов Е.С. Современные эффективные теплоизоляционные материалы на органической основе // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 4. С. 74–85.
10. Чухланов В.Ю., Селиванов О.Г. Модификация полиорганосилоксаном связующего на основе полиуретана // Пластические массы. 2013. № 9. С. 8–10.
11. Чухланов В.Ю., Усачева Ю.В., Селиванов О.Г., Ширкин Л.А. Новые лакокрасочные материалы на основе модифицированных пиперилентирольных связующих с использованием гальваношлама в качестве наполнителя // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. № 12. С. 52–55.
12. Anirudh S., Jayalakshmi C.G., Anand A., Kandasubramanian B., Ismail S.O. Epoxy/hollow glass microsphere syntactic foams for structural and functional application-A review. *European Polymer Journal*. 2022. Vol. 171. Article 111163.
13. Логинова Н.А., Григорьев С.В., Лапин Е.Е., Погорелов С.И., Рыженков А.В. Выбор и оптимизация соотношения компонентов для разработки быстромонтируемых термостойких теплоизоляционных конструкций // Теплоэнергетика. 2016. № 5. С. 51–55.
14. Павлычева Е.А. Разработка термостойкого полимерного композиционного материала для технической теплоизоляции // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2021. № 7. С. 51–55.
15. Антошкина Е.Г., Ракова О.В., Ефремов А.Н. Получение композитных гелей на основе тетраэтоксисилана, модифицированных неорганическими веществами // Исследования в области естественных наук. 2014. № 8. С. 28–31.