

На правах рукописи



КОЧЕРГИНА МАРИЯ ПЕТРОВНА

**СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ
КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СИЛИКАТНАТРИЕВЫХ СВЯЗУЮЩИХ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦИНКОСОДЕРЖАЩИМИ РАСТВОРАМИ**

Специальность 05.23.05 – Строительные материалы и изделия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук

Пенза – 2017

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Иващенко Юрий Григорьевич

Официальные оппоненты: **Хозин Вадим Григорьевич**,
доктор технических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Казанский государственный
архитектурно-строительный университет»,
заведующий кафедрой «Технология строительных
материалов, изделий и конструкций»

Гришина Анна Николаевна
кандидат технических наук,
ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский
Московский государственный строительный
университет», старший научный сотрудник
Научно-образовательного центра
«Наноматериалы и нанотехнологии»

Ведущая организации Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Ивановский государственный политехнический
университет»

Защита состоится 29 декабря 2017 года в 13-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.184.01, созданного на базе ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», по адресу: 440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, д. 28, корп. 1, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Пензенского государственного университета архитектуры и строительства и на сайте <http://dissovet.pguas.ru/index.php/contact-us/d-212-184-01/87-171-kochergina-mariya-etrovna>.

Автореферат разослан 27 октября 2017 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета



Бакушев
Сергей Васильевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Приоритетными направлениями развития промышленности строительных материалов является обеспечение качества и конкурентоспособности продукции, снижение энергоемкости технологического процесса получения, использование местных сырьевых ресурсов, а также увеличение объема их производства.

Перспективы применения силикатнатриевых связующих (СНС) для получения строительных материалов широкой номенклатуры с заданными свойствами обусловлены: наличием комплекса вяжущих свойств, адгезионных и когезионных составляющих; высокой химической активностью; способностью вспучиваться при воздействии повышенных температур; технологичностью и доступностью исходного сырья для их производства; комплексом свойств в изделиях – стойкостью к воздействию высоких температур, агрессивных сред (разбавленных и концентрированных кислот).

Современные методы модифицирования позволяют улучшить функциональные свойства силикатнатриевых композиций (СНК). Повышение водостойкости, в первую очередь, позволит расширить области их применения в строительстве, что приобретает особую значимость для регионов, имеющих запасы опал-кристобалитовых пород (опока, диатомит, трепел и т.д.). Поволжский регион располагает масштабной сырьевой базой силицитов – опок, которые могут быть использованы в качестве местного сырьевого компонента для получения СНС по энергоэффективному одностадийному способу производства.

Таким образом, решение научно-технических задач по разработке модифицированных силикатнатриевых композитов с улучшенными функциональными характеристиками является весьма актуальным.

Тема разрабатывалась в соответствии с целевой программой «Развитие жилищного строительства в Саратовской области» на 2011-2015 годы (постановление Правительства области от 1 декабря 2010 года № 600-П) подпрограмма: «Развитие стройиндустрии и промышленности строительных материалов. Содействие применению энергоэффективности в строительстве».

Исследования по теме диссертационной работы выполнялись при поддержке индивидуального гранта Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы «УМНИК» 2013 г.

Степень разработанности темы исследования. В области исследования структуры, свойств жидкостекольных систем и прикладных аспектов их применения известны работы Брыкова А.С., Григорьева П.Н., Данилова В.В., Каргина В.А., Корнеева В.И., Матвеева М.А., Пустовалова Е.В., Рабухина А.И., Рыжкова И.В., Сычева М.М., Толстого В.С., Тотурбиева Б.Д. и др. отечественных исследователей, а также зарубежных ученых Р. Айлера, Э. Тило, Р.В. Хармана и др.

Теоретическую и методологическую основу диссертационного исследования составили научные труды Акуловой М.В., Баженова Ю.М., Гарькиной И.А., Данилова А.М., Ерофеева В.Т., Иващенко Ю.Г., Иванова Н.К., Калашникова В.И., Комохова П.Г., Корнеева А.Д., Королева Е.В., Кудякова А.И., Кудрявцева П.Г.,

Логаниной В.И., Лесовика В.С., Низиной Т.А., Патуроева В.В., Пичугина А.П., Прошина А.П., Рахимова Р.З., Рыбьева И.А., Селяева В.П., Соломатова В.И., Строковой В.В., Слизневой Т.Е., Хозина В.Г., Хрулева В.М., Федосова С.В., Фиговского О.Л., Чернышева Е.М., Черкасова В.Д. и др.

Своего развития требуют вопросы направленного регулирования структуры и свойств жидкостекольных композиционных материалов. Проблеме повышения водостойкости строительных композитов на основе СНС посвящены работы многих исследователей. Несмотря на накопленный экспериментально-теоретический материал, всестороннего исследования не получили особенности модификации СНС соединениями поливалентных металлов (Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+}), взаимодействие с которыми приводит к образованию различных форм труднорастворимых силикатов.

Целью диссертационной работы является разработка эффективных силикатнатриевых материалов с повышенными строительно-эксплуатационными свойствами путем направленного структурообразования за счет модификации связующего органическим цинкосодержащим соединением (ацетатом цинка).

Для достижения поставленной цели требовалось решить следующие задачи:

- научно обосновать выбор модифицирующего цинкосодержащего соединения, изучить его совместимость с СНС и экспериментально подтвердить эффективность модификации;
- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций на начальных этапах взаимодействия компонентов;
- исследовать процессы структурообразования модифицированных силикатнатриевых композиций при воздействии повышенных температур ($T=200-450\text{ }^{\circ}\text{C}$);
- изучить влияние основных рецептурно-технологических факторов на строительно-эксплуатационные свойства пористых гранул на основе модифицированных СНС, вспученных в условиях СВЧ-нагрева и композитов низкотемпературного отверждения; исследовать биологическую стойкость СНК;
- разработать составы теплоизоляционных материалов и кислотостойких изделий с заданными свойствами; выбрать основные технологические операции и установить технологические параметры режимов, обеспечивающих получение материалов с минимизацией затрат на производство;
- обосновать технико-экономическую эффективность получения строительных материалов на основе модифицированных СНК;
- произвести апробацию результатов исследования в производственных условиях

Научная новизна:

- доказана эффективность модифицирования силикатнатриевых связующих растворами на основе цинковой соли уксусной кислоты (ацетата цинка) и установлены закономерности структурообразования и формирования свойств силикатнатриевых композитов;
- развиты представления о механизме образования труднорастворимых комплексов при модифицировании силикатнатриевых связующих цинкосодержащими растворами (водными и водно-спиртовыми). Показано, что в

твердеющих системах силикатнатриевое связующее – ацетат цинка в виде раствора и силикатнатриевое связующее – ацетат цинка в виде раствора – кремнефтористый натрий (отвердитель) в диапазоне температур 110-450 °С образуются различные формы гидроксидов, силикатов и гидросиликатов цинка, что способствует повышению водостойкости силикатнатриевых композитов;

- определены основные параметры управления процессами синтеза новообразований в исследуемых силикатнатриевых системах (соотношение, время и скорость перемешивания реагирующих компонентов, температура нагрева), оказывающие доминирующее влияние на показатель водостойкости материала и установлена их взаимосвязь;

- выявлено, что область рационального содержания ацетата цинка в виде 24 % водного раствора в композиции (7-12 % по массе связующего), установленная по показателям прочности и водостойкости, характеризуется максимальными значениями диэлектрической проницаемости образцов. Установленная характерная зависимость может быть обусловлена процессами колоидизации в модифицированной силикатнатриевой системе и является подтверждением представлений о структурных изменениях на начальных этапах структурообразования композиций;

- получены качественно-количественные зависимости свойств силикатнатриевых композитов (прочностных характеристик, водостойкости, биостойкости и теплотехнических характеристик) от вида цинкосодержащего раствора и его количественного содержания в композициях. Показано, что путем совершенствования процессов структурообразования за счет направленной модификации жидкого натриевого стекла водно-спиртовым раствором ацетата цинка можно существенно улучшить теплотехнические характеристики гранулированного теплоизоляционного материала.

Теоретическая и практическая значимость работы.

Теоретическая значимость работы заключается в развитии методологических основ модифицирования силикатнатриевых связующих цинксодержащими растворами, обеспечивающих получение материалов с требуемыми строительно-эксплуатационными свойствами.

Практическая значимость работы состоит в научно-практическом обосновании технических решений по созданию технологии получения силикатнатриевых композитов с использованием региональной сырьевой базы. На основании проведенных исследований и опытно-промышленной апробации разработаны технологические регламенты на производство пористого силикатнатриевого заполнителя и стеновых блоков на его основе.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационного исследования послужили фундаментальные положения полиструктурной теории композиционных строительных материалов (КСМ), методов системного анализа, научных дисциплин (материаловедения, физико-химической механики гетерогенных структур, физической и коллоидной химии и др.). В процессе диссертационного исследования использовались физико-механические и физико-химические методы испытаний и анализа (РФА, ИКС, ДТА,

ТГ, ПЭМ), метод измерения диэлектрической проницаемости образцов; статистические методы обработки экспериментальных данных.

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности механизма модификации СНС цинкосодержащими растворами;
- закономерности формирования структуры и свойств строительных композитов на основе модифицированных силикатнатриевых композиций;
- рациональные составы, технология изготовления модифицированных силикатнатриевых композитов и технико-экономическая эффективность их получения.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность и обоснованность результатов научных исследований, выводов и практических рекомендаций обеспечивается применением классических положений материаловедения, базой экспериментальных данных, полученной с применением поверенного оборудования, высокоинформативных методов исследований, подтверждением положительными результатами апробирования разработок в промышленных условиях на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» г. Саратова.

Основные результаты работы представлены и доложены на конкурсе «УМНИК» в рамках XXVI Международной научной конференции «Математические Методы в Технике и Технологиях» – ММТТ- 26 (Саратов, СГТУ, 2013г.); Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона» (Саратов, СГТУ, 2013-2016 г.г.); Всероссийской научно-технической конференции «Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций» (Саранск 2014г.); VI Международной научно-практической конференции «Отечественная наука в эпоху изменений: постулаты прошлого и теории нового времени» (Екатеринбург, 2015г.); Международной научно-технической конференции в рамках Международной выставки «СТРОЙСИБ-2015» (Новосибирск, 2015г.); I Международной научно-практической конференции «Повышение надежности и безопасности транспортных сооружений и коммуникаций» (Саратов, СГТУ, 2015г.).

Личный вклад автора состоит в проведении анализа научно-технической, патентной литературы и решении поставленных задач исследования; теоретическом обосновании и экспериментальном подтверждении эффективности модифицирования СНС цинкосодержащими растворами; выполнении экспериментальных исследований, математической обработки, анализа и оформлении результатов экспериментов.

Публикации. Основные положения и результаты диссертационного исследования опубликованы в 19 печатных работах, в том числе в четырёх изданиях, рекомендуемых ВАК. Получен патент РФ на изобретение.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 213 страницах текста, состоит из введения, шести глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы из 178 наименований, 10 приложений (изложены на 25 страницах), содержит 45 рисунков и 41 таблицу.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность и сформулированы степень разработанности темы исследования, цель и задачи работы, показаны научная новизна, практическая значимость работы, степень достоверности и апробация результатов исследования, представлены основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен обзор научно-технической литературы, в котором отражены основные свойства жидких стекол и представления об их структуре; содержит анализ влияния отвердителей, модификаторов и наполнителей на формирование структуры и свойств композитов на основе жидких натриевых стекол, технология и область их применения в строительстве.

Анализ научно-технической литературы показал, что повышение водостойкости силикатнатриевых материалов достигается модифицированием СНС оксидами и гидроксидами поливалентных металлов. Интерес представляет вариант процесса *in situ*, когда формирование MeO и $\text{Me}(\text{OH})_2$ осуществлялось бы непосредственно в силикатнатриевой матрице. Обращают на себя внимание методы, которые используют при направленном синтезе высокодисперсных частиц металлов и их соединений в органических полимерных матрицах. Такие методы основаны на использовании в качестве прекурсоров солей металлов (преимущественно нитратов, сульфатов, оксалатов и ацетатов), которые способны при щелочном гидролизе образовывать $\text{Me}(\text{OH})_2$, а при термолизе разлагаться до соответствующих MeO .

На основании вышеизложенного выдвинута рабочая гипотеза, которая заключается в возможном образовании труднорастворимых соединений через стадию щелочного гидролиза, а также термолиза солей поливалентных металлов непосредственно в объеме связующего при температурах 400-900 °С, способствуя тем самым повышению водостойкости силикатнатриевых материалов.

Во второй главе приведены характеристики применяемых материалов, физико-химические методы исследования, статистические методы обработки экспериментальных данных.

Объектом исследования являлись модифицированные СНК на основе: товарного жидкого натриевого стекла, соответствующего ГОСТ 13078-81 ($\rho=1480 \text{ кг/м}^3$; силикатный модуль $M=2,7$); СНС, полученного методом гидротермального синтеза местных силицитов в водном щелочном растворе (силикатный модуль $M=1,4$; $\rho=1580 \text{ кг/м}^3$). В качестве основных сырьевых материалов для получения СНС использовался силицит с содержанием SiO_2 более 80 % (опока карьера с. Поливновка Саратовской обл.); щелочной компонент – натр едкий технический (ГОСТ 2263-79). В качестве отвердителя в составах использовался кремнефтористый натрий (ТУ 6-09-05807960-114-94). В качестве наполнителей использовались кварцевый песок (0,65-2,5 мм), кварцевый молотый песок ($S_{\text{уд}}=250-500 \text{ м}^2/\text{кг}$), тонкомолотая опока с $S_{\text{уд}}=300-350 \text{ м}^2/\text{кг}$. В качестве модификатора использовали органическое цинксодержащее соединение – дигидрат ацетата цинка (ГОСТ 5823-78).

В процессе исследования также использовались оксид цинка (ГОСТ 10262-73); одно- и многоатомные спирты (этиловый спирт ГОСТ Р 558778-2013;

изопропиловый спирт ГОСТ 9805-84; диэтиленгликоль ГОСТ 10136-77; глицерин ГОСТ 6824-96); полистирол ТУ 2214-126-05766801-2003; растворители для полистирола (солювент ГОСТ 10214-78, толуол ГОСТ 5789-78, ксилол ГОСТ 9410-78, декагидронафталин ТУ 2415-289-05742746-95, изопропилбензол ГОСТ 20491-75); портландцемент ЦЕМ I 42.5 Н ГОСТ 31108-2003; гипс строительный Г-5 ГОСТ 125-79; лигносульфонат технический ТУ 5870-002-46849456-03; стиролакриловая эмульсия «Эмульсар 272» ТУ 6-02-00209912-60-97; ОП-7 ГОСТ 8433-81; сульфанол ТУ 2481-106-07510508-2005.

Закономерности структурообразования СНК изучали с помощью комплекса современных физико-химических методов анализа. Рентгеноструктурный фазовый анализ (РФА) проводился с помощью дифрактометров ДРОН-3 и ДРОН-4. Инфракрасные спектры образцов регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Infracum FT-801. Дифференциально-термический (ДТА) и термогравиметрический (ТГ) анализы проводились на дериватографе Q-1500D (МОМ, Венгрия). Микроскопические исследования образцов проводились на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) Zeiss Libra 120 (Германия). Определение диэлектрической проницаемости образцов осуществлялось методом импедансной спектроскопии с помощью импедансметра Novocontrol Alpha AN from Novocontrol Technologies.

Определение строительно-эксплуатационных свойств силикатнатриевых композитов проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ и по стандартным методикам. Определение биостойких свойств композитов осуществлялось в соответствии с ГОСТ 9049-91. Использовали такие биодеструкторы (плесневые грибы) как *Aspergillus ochraceus* и *Penicillium verrucosum* var. *Cyclospium*.

Обработка экспериментальных данных (статистическая и графическая) проводилась с помощью программ STADI A 8.0., Excel и др.

В третьей главе обоснован выбор модифицирующего цинкосодержащего соединения, изучены процессы структурообразования модифицированных СНС на начальных этапах взаимодействия компонентов и при воздействии повышенных температур ($T=200-450$ °С).

Композиционные силикатнатриевые материалы представляют собой сложноорганизованные материальные системы с многоуровневой организацией структуры (от нано – до макроуровня), где проявляется многообразие физико-химических явлений структурообразования. Микроструктура в силикатнатриевых композитах формируется связующим с включением отвердителя и модифицирующих добавок. Традиционно для отверждения СНС используют кремнефтористый натрий (КН), занимающий особое место среди отвердителей, повышающих модуль жидкого стекла. Полагаем, что повышения водостойкости на уровне формирования микроструктуры возможно достигнуть введением в вязущую систему солей поливалентных металлов.

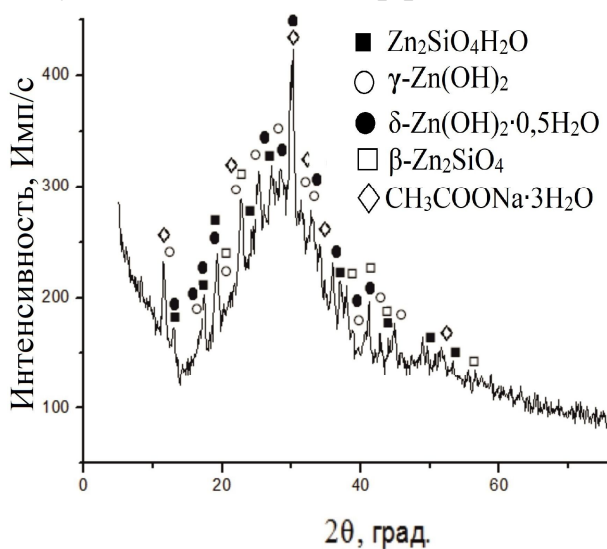
На основании сравнительного анализа физико-химических свойств (характера электролита, растворимости, температуры разложения до соответствующего оксида, рН раствора и др.) ацетатов, нитратов, сульфатов и оксалатов, которые содержат ионы Zn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , предложено использовать в качестве модификатора – ацетат цинка (АЦ). Ацетатная группа образована слабой уксусной кислотой,

которая, по известным данным, в меньшей степени дестабилизирует силикатнатриевую систему. Кроме этого термическое разложение АЦ проходит стадийно с образованием ZnO при относительно низких температурах ($T=330-450^{\circ}\text{C}$).

Исходя из предположения, что АЦ может вступать во взаимодействие с СНС как в виде дисперсного компонента, так и в виде водного раствора, установлено, что предлагаемый модификатор наиболее эффективно вводить в связующее в виде насыщенного водного раствора с концентрацией 20-28 %, который характеризуется слабощелочной средой.

При взаимодействии водного щелочного раствора силиката натрия и водного раствора АЦ в системе СНС наблюдается выпадение белого осадка в виде объемистых волокнистых (рыхлых) сгустков. Исследование модифицированных СНС на стадии низкотемпературного отверждения ($T=110-180^{\circ}\text{C}$) методом РФА показало, что в системе с большей долей вероятности происходит образование гидроортосиликата цинка $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$ и гидроокиси $\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$, возможно присутствие фаз $\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и ортосиликата цинка $\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$ (рисунок 1а).

Образование труднорастворимого $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$ может быть результатом химического соосаждения при взаимодействии двух растворов. Кроме этого, в результате взаимодействия щелочи с уксусной кислотой, которая содержится в водном растворе АЦ, образуется побочное соединение – ацетат натрия $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Дополнительно различные образования силикатов цинка и натрия могут находиться в аморфном состоянии.



а)

Содержание водного раствора АЦ по массе СНС, %	Идентифицированные соединения					
	$\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$	$\gamma\text{-Zn}(\text{OH})_2$	$\delta\text{-Zn}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	$\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{H}_2\text{O}$	$\beta\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$
0%	-	-	-	-	-	-
5%	-	+	ВОЗМОЖНО	+	+	ВОЗМОЖНО
7%	-	+		+	+	
10%	-	+		+	+	
12%	-	+	ВОЗМОЖНО	+	+	ВОЗМОЖНО
15%	+	+		-	+	

б)

Рисунок 1 – а) дифрактограмма СНС, модифицированного 24 % водным раствором АЦ (10 % по массе СНС); б) качественный РФА образцов (время перемешивания СНС 2 мин, $T=110-180^{\circ}\text{C}$)

В связи с большим количеством аморфной фазы, наложением дифракционных линий, не представляется возможным определение количественного содержания соединений в зависимости от соотношения СНС–модификатор методом количественного РФА. Однако, сравнительный анализ дифрактограмм образцов с различным содержанием 24 % водного раствора АЦ в композициях позволил выявить некоторые фазовые изменения (рисунок 1б). Выявлено, что АЦ, введенный

в СНС в виде 24%-го водного раствора в пределах 12 % по массе СНС, полностью подвергается щелочному гидролизу при перемешивании модифицированной смеси в течение 1-2 мин. Фазы цинковой соли $Zn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 2H_2O$ и $Zn(C_2H_3O_2)_2$ независимо от времени перемешивания композиций присутствуют в образцах с содержанием модификатора в количестве 15 % по массе СНС (при этом отсутствуют рефлексы, характерные для фаз $\delta-Zn(OH)_2 \cdot 0,5H_2O$ и $\beta-Zn_2SiO_4$). С увеличением содержания модифицирующего раствора в композициях от 10 % до 15 % по массе СНС интенсивность характерных линий фаз $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$ и $\gamma-Zn(OH)_2$ на дифрактограммах практически не меняется. Однако наблюдается усиление рефлексов фазы $CH_3COONa \cdot 3H_2O$, что косвенно указывает на повышение его содержания в силикатнатриевой системе. Следует отметить, что на дифрактограммах образцов с КН наблюдаются более четко выраженные рефлексы, характерные для фазы $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$.

ИК спектроскопический анализ модифицированных образцов свидетельствует: о процессе поликонденсации SiO_4 -тетраэдров (наблюдаются изменения в области частот 1120 см^{-1} и 1020 см^{-1}); об образовании ацетата натрия (наблюдаются полосы ионизированной карбоксильной группы COO^- в области 1570 см^{-1} и $1420-1440 \text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний CH_3 групп в области 1310 см^{-1}); о замене атомов Si в части кремнекислородных тетраэдров на атомы Zn (смещение полосы, относимой к колебаниям $\equiv Si-O-Si \equiv$ по направлению к более низким частотам от $1088,9 \text{ см}^{-1}$ до $1045,5 \text{ см}^{-1}$).

Структурные изменения в силикатнатриевой системе в зависимости от содержания 24 % водного раствора АЦ достаточно явно проявляются в изменении водостойкости (рисунок 2).

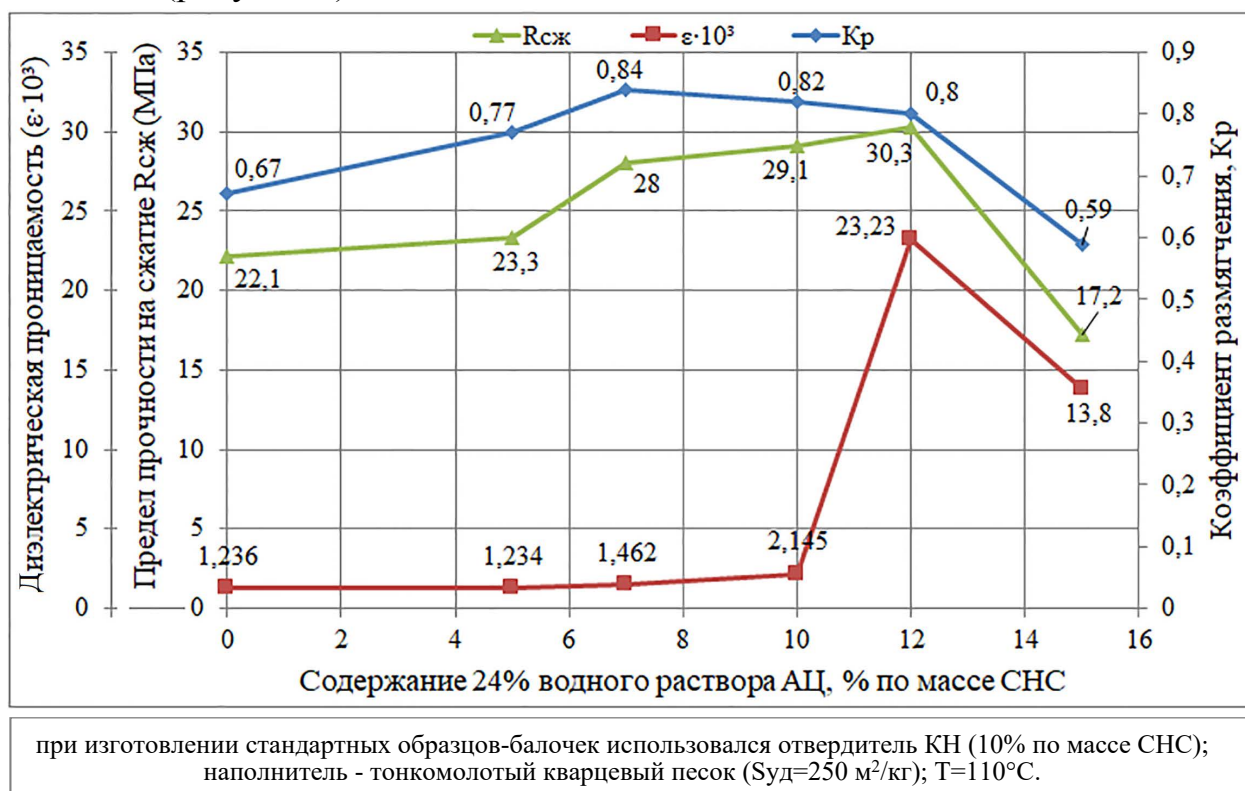


Рисунок 2 – Зависимости прочности $R_{сж}$, водостойкости, диэлектрической проницаемости (ϵ) от содержания модификатора в композициях

Как и предполагалось, слабая уксусная кислота, которая содержится в модифицирующем соединении, позволяет ввести достаточное количество основного вещества – ацетата цинка (2,1-3,6 % по массе СНС) в связующее без структурных нарушений последнего, обеспечивая тем самым повышение водостойкости на 20-23 % относительно контрольного состава. Постепенное снижение значения K_p после достижения максимума при 7 % содержании модифицирующего раствора, вероятнее всего, обусловлено повышением содержания $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (растворимость в воде 76 г/100 мл) в силикатнатриевой системе. Резкое снижение значения K_p при 15 % содержании модификатора в большей степени вызвано деструктивными процессами СНС (рисунок 2).

Кроме этого, установлено, что с увеличением скорости перемешивания модифицированного СНС от 200 об/мин до 600 об/мин – уменьшается время для достижения однородности смеси и наиболее полного щелочного гидролиза цинковой соли (от 1,5 мин до 45 сек); отмечается некоторое повышение значений K_p (от $0,79\div 0,81$ до $0,82\div 0,85$). Полагаем, что в условиях, когда оба раствора (силиката натрия и соли металла) находятся в зоне интенсивного действия силы сдвига, получаемой за счет энергичного перемешивания смеси, образуется более однородный аморфный силикат металла.

Водный раствор АЦ как модифицирующая добавка также способствует выделению кремнегеля и тем самым значительно ускоряет процессы твердения СНК, содержащих отвердитель (индукционный период твердения при модифицировании в пределах 12 % резко сокращается от 80 мин до 10 мин). Однако, при этом более интенсивное выделение кремнегеля обеспечивает повышение адгезии связующего к поверхности наполнителя, что дает заметное увеличение прочности $R_{сж}$ модифицированных образцов от 23,3 МПа до 30,3 МПа (рисунок 2).

Рассматривая водные щелочные растворы силикатов натрия как «коллоидные электролиты», можно прийти к выводу, что на стадиях образования коллоидных частиц (образование кремнезоля) и их укрупнения (выделение кремнегеля) возможно изменение электрофизических характеристик в системе. Вышеприведенные исследования дают основание полагать, что на начальных этапах взаимодействия растворов силиката натрия и цинковой соли получается коллоидная смесь, в которой происходит как взаимная коагуляция положительно заряженных коллоидных частиц гидроксида металла и отрицательно заряженных коллоидных частиц кремнезема, так и адсорбция ионов металлов на кремнеземе. Исследовано изменение диэлектрической проницаемости ϵ модифицированных образцов в зависимости от содержания модификатора в СНК. Из представленных экспериментальных данных (см. рисунок 2) видно, что характер изменения величины ϵ соответствует характеру изменения прочности и водостойкости модифицированных образцов. Все изменения в сторону увеличения величины ϵ указывают на процессы формирования более сложной структуры, что является своего рода подтверждением представлений о структурных изменениях на начальных этапах взаимодействия компонентов.

На основании вышеизложенного, метод диэлектрической проницаемости оценки структурных изменений модифицированных СНК охарактеризован как

экспресс-метод прогнозирования свойств при физико-химической модификации жидкостекольной вяжущей матрицы.

Изучение взаимодействия СНС с АЦ при воздействии температур от 200 °С до 450 °С позволило установить следующее. Неполностью гидролизованный АЦ и гидроксид цинка, образование которого осуществляется на начальных этапах, подвергаются термолизу до ZnO, о чем свидетельствуют данные РФА. Кроме этого, при T=450 °С обнаружены только «следы» ZnO и появляется доминирующая кристаллическая фаза труднорастворимого метасиликата цинка ZnSiO₃ (рисунок 3).

С целью получения дополнительных сведений проведены термический анализ и микроскопические исследования. На кривой ДТА модифицированного образца в интервале температур 340÷400 °С отмечается появление ряда тепловых эффектов, которые указывают на прохождение процессов термического разложения не гидролизованного АЦ. Отмечается появление экзотермического эффекта при температуре 440-450 °С, что может быть связано с образованием новой кристаллической фазы ZnSiO₃. На микрофотографиях обезвоженных модифицированных образцов (рисунок 4): при T=110 °С (образец №1) визуализируются частицы размером 69÷255 нм, которые представляют собой практически сферические монодисперсные глобулы и относятся, очевидно, к гидратированному оксиду кремния SiO₂·nH₂O; при T=250 °С (образец №2) отмечается появление частиц, которые имеют неправильную форму, обладают более узким распределением по размерам 22÷32 нм и могут соответствовать окиси цинка, зафиксированной на дифрактограмме соответствующего образца; при T=450 °С (образец №3) наблюдается появление более крупных структурных образований (волокнистых и пластинчатых), что может указывать на процессы синтеза ZnSiO₃ в исследуемой системе.

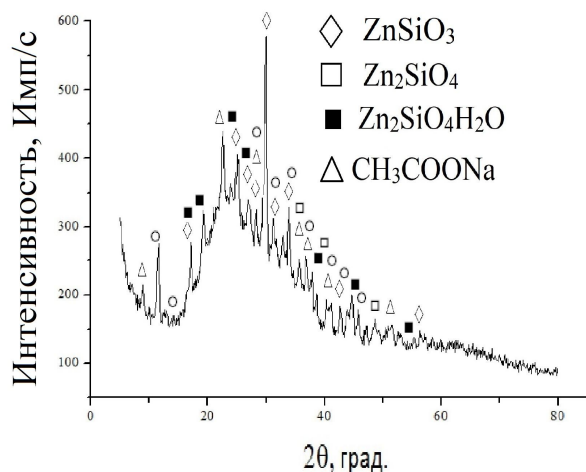


Рисунок 3 – Дифрактограмма модифицированного образца (15 % по массе СНС), T=450 °С

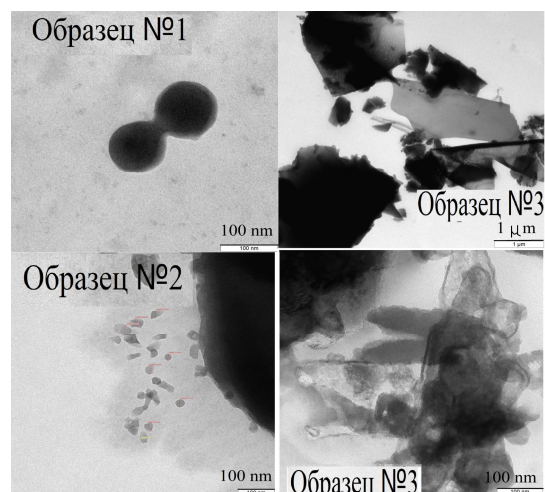
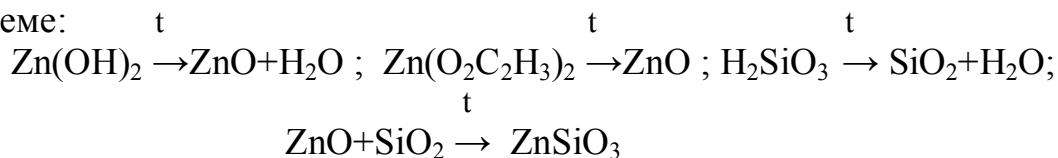


Рисунок 4 – Микрофотографии образцов: №1 T=110 °С; №2 T=250 °С; №3 T=450 °С

Из анализа полученных данных можно прийти к выводу, что образование ZnSiO₃ при нагреве модифицированных композиций до 450 °С осуществляется через стадию термического разложения Zn(O₂C₂H₃)₂ и Zn(OH)₂ до ZnO по следующей схеме:



Следует отметить, что, по справочным данным, твердофазные реакции окиси цинка и кристаллической окиси кремния проходят под воздействием достаточно высоких температур $T=900-1400$ °С. Для исследуемой системы аморфная структура SiO_2 определяет более высокую химическую активность. К тому же известно, что твердофазные реакции в значительной степени зависят от дисперсности исходных реагентов и могут протекать наиболее активно с уменьшением размера частиц.

Экспериментально установлено, что температурная обработка в области значений $440-450$ °С приводит к более существенному повышению водостойкости образцов относительно немодифицированного состава (на 25-28 %), чем при низкотемпературном отверждении (на 20-23 %).

В четвертой главе исследованы закономерности формирования структуры и свойств термовспученных пористых гранул на основе модифицированных СНС с учетом выявленных структурообразующих факторов; разработана комплексная модифицирующая цинкосодержащая добавка; разработан состав модифицированной низкомолекулярной силикатнатриевой композиции для получения гранулированного теплоизоляционного материала (ТИМ).

Способность СНС сохранять вязкопластическое состояние на стадии приготовления сырьевой смеси обеспечивает благоприятные условия для получения гранулированных ТИМ с пористой структурой за счет термовспучивания при относительно низких температурах ($400-500$ °С), что обеспечивается совмещением по времени пиропластического состояния с наиболее интенсивным выделением водяных паров.

В составах для получения пористых гранул использовался тонкодисперсный порошок из опоки, который при рациональном содержании обеспечивает необходимые реологические характеристики силикатнатриевой смеси для формирования сырцовых гранул и повышение их прочности. По известным данным, содержание в наполнителе (Н) аморфного кремнезема и оксида алюминия способствует повышению водостойкости; наличие адсорбционно-десорбционных свойств позволяет интенсивно поглощать свободную воду из силикатнатриевой смеси, ее удерживать и равномерно отдавать в процессе термической обработки.

Результаты исследования водостойкости пористых гранул в зависимости от температуры вспучивания показали (рисунок 5), что при содержании в композициях раствора АЦ и КН значения K_p в интервале температур $200 \div 500$ °С составляют $0,8 \div 0,96$. При этом повышение температуры от 450 °С до 500 °С не приводит к значительному изменению водостойкости. С увеличением температуры отверждения КН в меньшей степени оказывает влияние на водостойкость

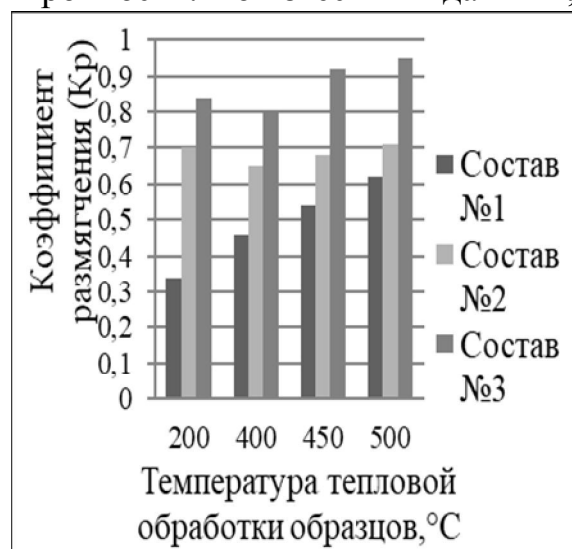


Рисунок 5 – Водостойкость гранул в зависимости от температуры отверждения: состав №1 – с опокой ($N/CHC=0,85$); состав №2 – с опокой и КН (10 % по массе СНС); состав №3 – с опокой КН, АЦ (3 % по массе СНС в пересчете на основное вещество)

гранул. По-видимому, в связи с более интенсивным испарением свободной воды из силикатнатриевой системы взаимодействие между Na_2SiF_6 и связующим протекает недостаточно полно на первоначальном этапе, когда осуществляется его гидролиз. Однако, присутствие ускорителя твердения в модифицированных АЦ составах позволяет исключить стадию предварительной сушки сырцовых гранул. При этом отвердитель необходимо вводить непосредственно в СНС в количестве 5-7 % по его массе.

Далее была проведена оценка насыпной плотности, теплопроводности, прочности, водостойкости, водопоглощения пористых гранул, вспученных в условиях СВЧ электромагнитного воздействия. Особенностью СВЧ нагрева СНК является то, что часть энергии электромагнитного излучения частично превращается в теплоту, другая ее часть направлена на структурные превращения в материалах, приводящих к изменению свойств равномерно по всему объему. Результаты исследования показали, что варьирование соотношением связующее-модификатор и техническими параметрами режима СВЧ нагрева (мощность 600-850 Вт, время 2-5 мин) позволяет получать вспученный гранулированный материал с достаточно широким диапазоном свойств: $\rho_n=315-420 \text{ кг/м}^3$; $\lambda=0,06-0,11 \text{ Вт/(м}\cdot^\circ\text{C)}$; $R_{сж}=1,9-3,2 \text{ МПа}$; $K_p = 0,82-0,92$; $W=10-24 \%$.

Выявлено, что при модифицировании СНС 20-28 % водными растворами АЦ в композициях в установленных рациональных пределах значительно повышается насыпная плотность пористых гранул относительно немодифицированного состава (от $\rho_n=303-350 \text{ кг/м}^3$ до $\rho_n=374-405 \text{ кг/м}^3$). Кремниевая кислота, которая дополнительно выделяется в результате взаимодействия СНС и цинкосодержащего раствора, содержит в своем составе силанольные группы ($\equiv\text{Si-OH}$), способные вступать в реакции поликонденсации с образованием силоксановых связей ($\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$), в результате чего образуются кремниевые кислоты с различной степенью полимеризации. По-видимому, с повышением степени полимеризации значительно увеличивается вязкость модифицированной силикатной системы в момент наиболее интенсивного выделения паров при СВЧ-нагреве, т.е. снижаются пиропластические свойства и, как следствие, вспучиваемость гидрогеля.

Установлено, что свойствами термовспученного гранулированного материала можно управлять путем изменения состава растворителя для АЦ. В процессе исследования были рассмотрены спирты из ряда одно- и многоатомных, структурообразующая способность которых проявляется: в изменении вязкости СНС и усиливается с уменьшением значения поверхностного натяжения, диэлектрической проницаемости, дипольного момента спирта; в поризации гидрогеля за счет испарения спирта из интермицеллярной жидкости в процессе нагрева. Показано, что улучшение теплотехнических характеристик пористых гранул, вспученных при СВЧ-нагреве, достигается модифицированием СНС 20%-м водно-спиртовым раствором АЦ (таблица 1). Водный раствор этилового спирта как растворитель обеспечивает необходимую концентрацию АЦ в растворе при модификации СНС, что приводит к повышению водостойкости гранул на 20-23 % относительно контрольного состава. С увеличением содержания модифицирующего раствора значительно снижается степень наполнения СНК тонкодисперсной опоккой, что в первую очередь обеспечивает уменьшение насыпной плотности гранул. В

составах также варьировалось содержание КН, рациональное количество которого определялось исходя из минимальных показателей насыпной плотности и водопоглощения пористых гранул.

Таблица 1 – Свойства модифицированных пористых гранул водно-спиртовым раствором

Наименование параметров	Значения в зависимости от содержания модификатора, % по массе СНС						*выраженная коагуляция СНС; **образцы не формируются Вспучивание: СВЧ - нагрев (850 Вт, 3 мин)
	0	5	7	10	12	15	
Плотность (насыпная), кг/м ³	350	280	230	200	180	-	
Коефф. теплопроводности, Вт/(м·°С)	0,082	0,063	0,054	0,052	0,051	-	
Прочность R _{сж} в цилиндре, МПа	2,29	2,04	1,56	1,3	1,1	-	
Кэффициент размягчения	0,71	0,79	0,83	0,87	0,82	-	
Водопоглощение по массе, %	13,6	14,8	16,6	18	26,4	-	
Жизнеспособность смеси, мин	70	38	22	16	9	-	
Рациональное содержание опоки, % по массе СНС	85	65	55	35	20*	**	
Рациональное содержание отвердителя, % по массе СНС	10	7	7	5	5		

По результатам РФА установлено, что система СНС – водно-спиртовой раствор АЦ аморфна. Следовательно, можно сделать вывод, что соединения вида Zn₂SiO₄H₂O, ZnSiO₃ и т.п. находятся в аморфном состоянии.

Полученные результаты исследований и применение методов математического планирования эксперимента позволили определить наиболее рациональный состав гранулированного ТИМ на основе низкомолекулярного СНС, полученного из силицитов месторождений Саратовского района методом гидротермального синтеза. При рациональной модификации СНС 20 % водно-спиртовым раствором АЦ (9,8 % по массе СНС) и его наполнении опокой (38 % по массе СНС) в сочетании с КН (5 % по массе СНС) жизнеспособность смеси составляет 14-18 мин, а гранулированный ТИМ обладает повышенными функциональными свойствами: $\rho_n=200-280$ кг/м³, $\lambda=0,052-0,063$ Вт/(м·°С), R_{сж}=1,3-1,8 МПа, K_p=0,89-0,92, W=16-18 %, грибостойкостью. Биостойкие свойства материала объясняются наличием в композиции установленных цинкосодержащих соединений.

В пятой главе представлены результаты разработки состава полимерсиликатной композиции с повышенной стойкостью к воздействию агрессивных сред.

В составах применялся отвердитель – КН (10 % по массе СНС) и кварцевый полидисперсный наполнитель. В качестве полимерной добавки рассматривался полистирол, который вводился в композицию в виде раствора в неполярных органических растворителях с показателями диэлектрической проницаемости в области значений $\epsilon=2,1-2,7$. Рациональный расход 20-30 % раствора полистирола, с точки зрения формирования повышенных прочностных характеристик композита и химической стойкости (при воздействии 10 % серной кислоты), составляет 4,6 % по массе композиции. Для обеспечения гомогенности смеси, повышения ее подвижности и жизнеспособности в композицию вводилось поверхностно-активное вещество – ОП-7 в виде 10 % раствора.

Установлено, что в исследуемой полимерсиликатной композиции наиболее рационально содержание 24 % водного раствора АЦ в количестве 1,1 % по массе, позволяющее получить водостойкость композита $K_p=0,87$ при сохранении относительно высоких показателей химической стойкости $K_{xc}=0,85$, плотности $\rho=2240 \text{ кг/м}^3$, прочности $R_{сж}=84,3 \text{ МПа}$ и $R_{изг}=20,2 \text{ МПа}$. Установлено, что модифицированная полимерсиликатная композиция обладает фунгицидной активностью по отношению к действию плесневых грибов, что позволит расширить область применения конструктивных элементов на ее основе, повысить их долговечность.

В шестой главе обоснована ресурсо-энергосберегающая технология силикатнатриевых ТИМ ($1,32-1,37 \text{ кг у.т./м}^3$), которая заключается в получении низкомолекулярного СНС по одностадийному энергоэффективному способу, использовании энергоэффективного способа вспучивании сырьевых гранул (СВЧ-нагревом) без стадии предварительной сушки, изготовлении стеновых блоков из легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и гипсоцементно-пуццоланового вяжущего (ГЦПВ). Представлены результаты апробации на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла».

Разработаны рекомендации по рецептуре и технологии изготовления кислотоупорной облицовочной полимерсиликатной плитки на основе модифицированного СНС, которая представляет собой безобжиговое изделие по сравнению с известными керамическими и шамотными изделиями. Разработанные рекомендации и новизна предлагаемых технических решений подтверждены патентом РФ № 2580539 на изобретение.

Строительные композиты на основе СНС, модифицированных цинксодержащими растворами, по технико-экономическим показателям способны конкурировать с традиционно применяемыми материалами в строительстве (ориентировочная рыночная стоимость гранулированного ТИМ составляет $1100-1280 \text{ руб./м}^3$, стеновых блоков из легкого бетона на его основе $2050-2700 \text{ руб./м}^3$, кислотоупорной напольной плитки $360-450 \text{ руб./м}^2$). Снижение себестоимости материалов достигается использованием региональной сырьевой базы и относительно низкими энергетическими затратами на производство.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально-теоретические исследования закономерностей процессов структурообразования и формирования свойств композитов на основе СНС, модифицированных цинксодержащими растворами, позволили расширить банк экспериментальных данных в области строительного материаловедения и развить методологические основы создания строительных силикатнатриевых материалов с комплексом заданных свойств.

Итоги выполненного исследования

1. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена эффективность модификации СНС растворами цинковой соли уксусной кислоты для получения силикатнатриевых строительных материалов с повышенной водостойкостью.

2. С привлечением физико-химических методов анализа (РФА, ИКС, ДТА и ПЭМ) изучен механизм взаимодействия водных растворов ацетата цинка и силиката натрия, который заключается в химическом соосаждении труднорастворимого гидроортосиликата цинка $Zn_2SiO_4 \cdot H_2O$, малорастворимой гидроокиси цинка $\gamma-Zn(OH)_2$ на начальных этапах и образовании труднорастворимого метасиликата цинка $ZnSiO_3$ при воздействии температур в области значений 440-450 °С. Выявлено, что побочным продуктом взаимодействия на начальных этапах, является ацетат натрия $CH_3COONa \cdot mH_2O$. Установлено, что отвердитель – кремнефтористый натрий $NaSiF_6$, не влияет на характер образующихся комплексов. Выявлено, что растворы цинковой соли, способствуя выделению кремнегеля, оказывают влияние на кинетику твердения силикатнатриевых композиций с отвердителем.

3. Установлена взаимосвязь состава СНК и структурных параметров со свойствами. Выявлено, что для исследуемой системы в зависимости от содержания цинкосодержащего раствора в СНК характерны изменения диэлектрической проницаемости ϵ , что отражает перераспределение коллоидных структур на начальных этапах структурообразования СНК. Установлено, что характер изменения величины ϵ соответствует характеру изменения прочности и водостойкости модифицированных образцов. Водостойкость образцов обусловлена фазовым составом. Прочностные свойства в исследуемой системе определяются содержанием геля кремниевой кислоты. Установлено, что с увеличением скорости перемешивания в процессе модификации СНС от 200 об/мин до 600 об/мин, уменьшается время (от 1,5 мин до 45 сек) для достижения наиболее полного щелочного гидролиза цинковой соли в системе СНС. Установлены структурные изменения СНС при термохимической модификации. Показано, что синтез метасиликата цинка $ZnSiO_3$ при нагреве модифицированных композиций до 450 °С может осуществляться за счет реакции аморфного SiO_2 и окиси цинка ZnO , образование которой происходит за счет термического разложения цинковой соли $Zn(O_2C_2H_3)_2$ и гидроксида цинка $Zn(OH)_2$ в силикатнатриевой системе.

4. Исследованы зависимости свойств силикатнатриевых композитов (прочностных характеристик, водостойкости, биостойкости, теплотехнических характеристик, химической стойкости) от вида цинкосодержащего раствора и его количественного содержания в композициях. Установлено, что повышение водостойкости композитов на 20-28 % достигается при модифицировании СНС ацетатом цинка в виде растворов в пределах 2,1-3,6 % в пересчете на основное вещество. Установлено, что температурная обработка в области значений 440-450 °С приводит к более существенному повышению водостойкости (на 25-28 %), чем при низкотемпературном отверждении (на 20-23 %). Выявлено, что модифицирование СНС 24-28 % водными растворами ацетата цинка приводит к увеличению прочности композитов низкотемпературного отверждения на 20-30 %. Показано, что улучшение теплотехнических характеристик пористых гранул, вспученных при СВЧ нагреве (от $\rho_n=350-390$ кг/м³ до $\rho_n=260-200$ кг/м³; от $\lambda=0,082-0,1$ Вт/(м·°С) до $\lambda=0,063-0,052$ Вт/(м·°С)), достигается модифицированием СНС 20 % водно-спиртовым раствором ацетата цинка. Обосновано использование в качестве спиртовой составляющей этилового спирта. Выявлена различная стойкость

модифицированных композиций к воздействию плесневых грибов (от грибостойкости до фунгицидной активности). Биостойкие свойства объясняются наличием в композициях установленных цинкосодержащих соединений.

5. Разработаны эффективные рецептуры СНС и определены рациональные технологические параметры режимов, обеспечивающие получение силикатнатриевых материалов с комплексом заданных свойств при одновременном решении задачи снижения энергетических затрат. Оптимизированы составы для получения гранулированного теплоизоляционного материала на основе низко модульного СНС из местного силицита ($R_{сж}=1,3-1,8$ МПа, $K_p=0,89-0,92$, $\rho_n=200-280$ кг/м³, $\lambda=0,052-0,063$ Вт/(м⁰С), $W=16-18$ %, обладает грибостойкостью), кислотоупорной плитки на основе товарного жидкого натриевого стекла ($R_{сж}=50,2$ МПа, $R_{изг}=15,3$ МПа, $K_{xc}=0,85$, $K_p=0,87$, обладает фунгицидными свойствами). Рекомендованы составы для получения стеновых изделий в виде блоков из легкого бетона на основе пористого силикатнатриевого заполнителя и ГЦПВ ($\rho=415-620$ кг/м³, $\lambda=0,117-0,148$ Вт/(м⁰С), $R_{сж}=1,8-3,5$ МПа, $F=35$, $K_p=0,8$).

6. Техничко-экономическая эффективность производства строительных композитов на основе СНС, модифицированных цинкосодержащими растворами, обусловлена комплексом функциональных и эксплуатационных свойств изделий, комплексным использованием местных силицитов (опок) в составах и относительно малой энергоемкостью технологического процесса получения (1,32-1,37 кг у.т./м³).

7. Результаты исследования апробированы на технологической линии ОАО «Саратовский институт стекла» г. Саратова. Разработаны технологические регламенты на производство пористого силикатнатриевого заполнителя и стеновых изделий на его основе.

Рекомендации

Область применения строительных материалов и изделий на основе предлагаемых модифицированных силикатнатриевых композиций: силикатнатриевого гранулята – как засыпного утеплителя и заполнителя в легких бетонах; стеновых блоков – в малоэтажном строительстве для наружных несущих и внутренних несущих стен, в многоэтажном строительстве для возведения самонесущих стен в каркасных зданиях; кислотоупорной плитки – при устройстве полов в зданиях с агрессивными средами.

Методы и подходы, используемые в диссертационном исследовании, направленные на получение силикатнатриевых строительных материалов с комплексом заданных свойств, могут быть рассмотрены и рекомендованы при проектировании составов лакокрасочных материалов, полифункциональных добавок и др.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Развитие вопросов модификации СНС соединениями, которые содержат ионы поливалентных металлов. Изучение механизмов модификации в зависимости от катиона металла с учетом модульности и плотности СНС. Изучение специфических свойств модифицированных силикатнатриевых систем (электрофизических параметров и др.) и установление их взаимосвязи со свойствами композитов различного функционального назначения. Проведение экспериментально-

теоретических исследований, направленных на совершенствование составов и расширение номенклатуры изделий на основе модифицированных СНК, с учетом принципа региональности.

Основные научные результаты диссертации опубликованы работы в следующих изданиях

в рецензируемых научных изданиях, рекомендуемых ВАК:

1. Иващенко, Ю.Г. Роль цинкосодержащих модифицирующих добавок в формировании структуры силикатнатриевых композиционных материалов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Инженерный вестник Дона (электронный журнал). – 2015. – №2. – ч.2. – ivdon.ru/ru/magazine/archive/n2p2y2015/3012.

2. Иващенко, Ю.Г. Теплоизоляционные материалы на основе минерально-сырьевой базы Поволжского региона / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Научное обозрение. – 2015. – №10. – С. 131-135.

3. Иващенко, Ю.Г. Структурообразование и свойства модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Научное обозрение. – 2015. – №16. – С. 93-98.

4. Кочергина М.П. Структурообразование силикатнатриевого связующего, модифицированного водным раствором ацетата цинка / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: «Строительство и архитектура». - 2016. – Вып. 43(62). – С. 66-76.

в других изданиях:

5. Павлова, И.Л. Свойства силикатнатриевых композиций, модифицированных оксидами кальция и магния / И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции «Новые технологии в строительном материаловедении». 01.02 – 03.02.2012. – Новосибирск: НГАУ. – 2012. – С. 84-87.

6. Павлова, И.Л. Свойства композиций на основе модифицированного жидкого стекла / И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Материалы VIII Международной научно-практической конференции «Дни науки – 2012». 27.03 – 5.04.2012. – Прага, Чехия, 2012. – С. 40-42.

7. Павлова, И.Л. Совершенствование составов полимерсиликатных композитов / И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сб. научных трудов 2 Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». 21.03 – 21.04.2012. – Саратов: СГТУ. – 2012. – С. 96-98.

8. Кочергина, М.П. Эффективность применения модифицирующих добавок в композициях на основе жидкого стекла / М.П. Кочергина // Сб. научных трудов 2 Всероссийской научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». 21.03 – 21.04.2012. – Саратов: СГТУ. – 2012. – С. 98-100.

9. Павлова, И.Л. Модифицированные строительные композиты на основе силикатнатриевых связующих / И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сб. научных трудов Международной научно-технической конференции «Ресурсосберегающие технологии и эффективное использование местных ресурсов в строительстве». 05.02 – 08.02.2013. – Новосибирск: НГАУ. – 2013. – С. 278-280.

10. Павлова, И.Л. Новые эффективные композиции на основе жидкого стекла / И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Материалы IX Международная научно-практическая конференция «Современные научные достижения – 2013». 05.02 – 06.02.2013. – Прага, Чехия, 2013. – С. 69-71.

11. Иващенко, Ю.Г. Разработка и внедрение ресурсо-энергосберегающей технологии силикатнатриевых композиционных материалов / Ю.Г. Иващенко, М.П. Кочергина // Участники школы молодых ученых и программы У.М.Н.И.К.: сборник трудов XXVI международн. научн.

конф.: в 2-х частях. Часть 1/ под общ. ред. А.А. Большакова. 24.04 – 26.04.2013. – Саратов: СГТУ – 2013. – С. 47-49.

12. Иващенко, Ю.Г. Актуальность применения силикатнатриевых связующих в производстве эффективных теплоизоляционных материалов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». 21.03 – 21.04.2013. – Саратов: СГТУ. – 2013. – С. 112-116.

13. Иващенко, Ю.Г. Инновационные теплоизоляционные материалы на основе силикатнатриевых композитов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина, Н.А. Иващенко, А.В. Страхов, Н.В. Хаюк // Сб. научных трудов Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». 21.03 – 21.04.2013. – Саратов: СГТУ. – 2013. – С. 189-190.

14. Иващенко, Ю.Г. Силикатнатриевые композиции на основе алюмосиликатного наполнителя / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, С.М. Зинченко, М.П. Кочергина // Инженерные проблемы строительного материаловедения геотехнического и дорожного строительства: материалы IV Международной научно-технической конференции. 23.09 – 25.09.2013. – Волгоград: ВолгГАСУ. – 2013. – С. 194-198.

15. Иващенко, Ю.Г. Силикатнатриевые композиты, модифицированные цинкосодержащими соединениями / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сб. научных трудов Международной научно-практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». 24.03 – 21.04.2014. – Саратов: СГТУ. – 2014. – С. 44-48.

16. Иващенко, Ю.Г. Жидкостекольные композиционные материалы, модифицированные полистиролом / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций : материалы Всероссийской научно-технической конференции. 20.11 – 21.11.2014. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2014. – С. 30–33.

17. Иващенко, Ю.Г. Роль отвердителя в формировании свойств жидкостекольных композитов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Международный сборник научных трудов «Строительные материалы 4С: состав, структура, состояние, свойства». – Новосибирск: Изд-во НГАУ. – 2015. – С. 157-161.

18. Иващенко, Ю.Г. Повышение заданных свойств силикатнатриевых композитов, модифицированных цинкосодержащими органическими соединениями / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Национальная ассоциация учёных (НАУ). Ежемесячный научный журнал. – 2015. – № 1 (6). – С. 116-118.

19. Иващенко, Ю.Г. Биостойкость модифицированных полимерсиликатных композитов / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Техническое регулирование в транспортном строительстве (электронный журнал). – 2015. – № 6 (14). – trts.esrae.ru/25-131.

Патент РФ на изобретение:

1. Жидкостекольная композиция: пат. RU 2580539 С1: МПК С04В28/26 С04В111/20 / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина – № 2015100796/03; заявл. 12.01.2015; опубл. 10.04.2016, Бюл. № 10.