

УДК 699.86 661.682

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НАНОРАЗМЕРНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

В.Е. Гайшун¹, Я.А. Косенок¹, М.И. Москвичёв¹, О.И. Тюленкова¹,
Т.А. Савицкая², И.М. Кимленко², И.А. Старостенко³

¹Гомельский государственный университет им. Ф. Скорины

²Белорусский государственный университет, Минск

³ОАО «Гомельстройматериалы»

DEVELOPMENT OF NEW THERMAL INSULATING MATERIALS USING NANOSIZED SILICON DIOXIDE

V.E. Gaishun¹, Ya.A. Kosenok¹, M.I. Moskvichyov¹, O.I. Tyulenkova¹,
T.A. Savitskaya², I.M. Kimlenko², I.A. Starostenko³

¹F. Scorina Gomel State University

²Belarusian State University, Minsk

³JSC "GomelStroyMaterialy"

Представлены технологии получения и модификации теплоизоляционных материалов при использовании в их составе наноразмерного диоксида кремния. Определено влияние гидрофобизирующей эмульсии при введении в состав связующего минераловатных плит на их характеристики. Разработана технология получения пористых теплоизоляционных материалов на основе наноразмерных аэросилов и исследованы их структурные и механические свойства.

Ключевые слова: пирогенный диоксид кремния, гидрофобизирующая эмульсия, плиты минераловатные теплоизоляционные, плотность, водопоглощение, теплопроводность.

The technologies for obtaining and modifying heat-insulating materials using nanosized silica are presented. The effect of a hydrophobizing emulsion upon the addition to the binder of mineral wool boards on their characteristics has been determined. A technology for the production of porous heat-insulating materials based on nanosized aerosils has been developed and their structural and mechanical properties have been studied.

Keywords: pyrogenic silica, hydrophobizing emulsion, mineral wool insulation boards, density, water absorption, thermal conductivity.

Введение

Проблема улучшения энергоэффективности жилого фонда в Республике Беларусь является актуальной в условиях постоянного повышения стоимости энергоносителей. Применение современных теплоизоляционных материалов и инженерных решений позволяет увеличить энергетическую эффективность, снизить массу, повысить срок эксплуатации зданий и сооружений [1], а также снизить расход строительных материалов при их возведении. Таким образом, задача получения новых строительных материалов для увеличения энергоэффективности зданий и сооружений является актуальной.

Современные теплоизоляционные материалы могут быть разделены на две группы – органические и неорганические, в зависимости от типа применяемого сырья в технологии их производства. К утеплителям на неорганической основе относятся волокнистые теплоизоляционные материалы из минерального сырья и стекловолокна [2]. В Республике Беларусь успешно налажено производство минераловатных изделий на ОАО «Гомельстройматериалы». Эти теплоизоляционные

материалы имеют значительно меньшую стоимость по сравнению с зарубежными аналогами, но обладают невысокими значениями температуро- и водостойкости, имеют ограниченный срок эксплуатации и содержат вредные вещества в своем составе.

Улучшение эксплуатационных и теплофизических характеристик волокнистых утеплителей становится возможным посредством введения многокомпонентных связующих в состав, обеспечивающих снижение водопоглощения, а также повышение тепло- и огнезащитных свойств. Исследования по выбору связующего для производства теплоизоляционных плит показали эффективность использования для этих целей композиций из компонентов органического и неорганического происхождения [3].

Пирогенные кремнеземы или аэросилы широко используются во многих областях техники в качестве наполнителей полимеров, тиксотропных добавок, адсорбентов, эффективно связывающих органические вещества со средней и высокой молекулярной массой [4]–[6]. Они могут найти применение в составе связующих,

используемых при производстве минераловатных плит, строительных и теплоизоляционных материалов.

Цель работы – разработка новых и повышение качества имеющихся теплоизоляционных материалов при использовании в их составе наноразмерного диоксида кремния.

1 Экспериментальная часть

Аэросил представляет собой порошок диоксида кремния, состоящий из плотных непористых сферических частиц с размерами от 7 до 40 нм и удельной поверхностью от 50 до 400 м²/г. Для исследований и синтеза новых теплоизоляционных материалов был выбран аэросил ОХ-50 (Evonik Resource Efficiency GmbH, Германия) как наиболее химически чистый (> 99.8% SiO₂) порошок с минимальной удельной поверхностью и слабой агрегированностью первичных частиц. Удельная поверхность аэросила ОХ-50, определенная по методу Брунауэра – Эммета – Теллера, S_{БЭТ} ≈ 50 м²/г, средний диаметр первичных частиц около 40 нм (рисунок 1.1). Аэросил ОХ-50 образует стабильные водные композиции, состоящие из индивидуальных первичных наночастиц, а также агрегатов частиц размером до 100 нм. Благодаря слабой агрегированности частиц аэросила могут быть получены водные композиции с концентрацией диоксида кремния до 25 масс. % [7].

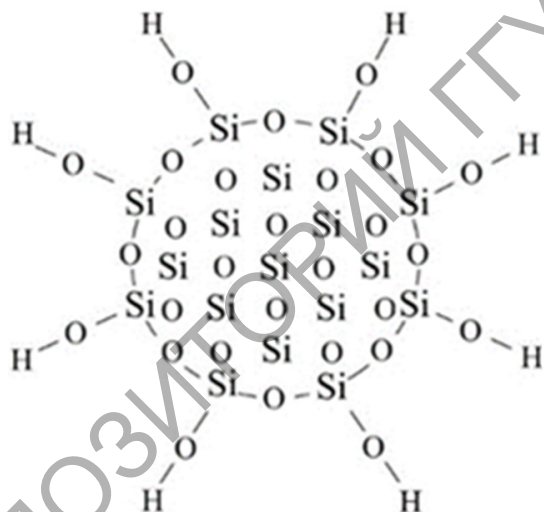


Рисунок 1.1 – Структура гидрофильной частицы аэросила

В данной работе описан синтез двух видов материалов – гидрофобизирующей эмульсии, используемой для добавления в связующее для теплоизоляционных материалов, в частности минераловатных плит, а также синтез пористых неорганических теплоизоляционных материалов.

Для получения эмульсий были использованы следующие химические вещества: силиконовое масло; полидиметилсилоксан (ПДМС 200);

SiO₂ – водная суспензия наночастиц аэросила ОХ-50 (СПС-54, 16 масс. %); гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ); бидистиллированная вода. Оптимальное мольное соотношение составило: СПС-54:ПДМС – 5:1. Стадии получения гидрофобизирующей эмульсии включают добавление силиконового масла и ультразвуковое диспергирование. Использование ультразвукового диспергирования на стадии образования водной эмульсии ПДМС-200 позволило предотвратить фазовое разделение системы ПДМС – SiO₂ – ПАВ. Наиболее стабильная эмульсия образуется при добавлении гидроксиэтилцеллюлозы при соотношении компонентов 1:0,045. Образующаяся система может быть отнесена к типу множественных эмульсий [8].

Для приготовления раствора связующего смешивают смолу с гидрофобизирующей эмульсией и остальными компонентами в необходимых пропорциях. Смесь из расходных баков поступает в объемные дозаторы, затем в промежуточный бак с мешалкой, далее в расходный бак с мешалкой, откуда по трубопроводу с помощью насосов раствор связующего подается для нанесения его на минеральные волокна.

Для получения пористых неорганических теплоизоляционных материалов были использованы следующие химические вещества: водный раствор силикатов натрия (плотность – 1,42 кг/м³, силикатный модуль – 3,3), аэросил ОХ-50, натрий тетраборнокислый 10-водный (чда), графитовый порошок. Исходные компоненты брали в соотношениях, представленных в таблице 1.1, и перемешивали до получения однородной смеси.

Таблица 1.1 – Состав пористых неорганических теплоизоляционных материалов на основе диоксида кремния

Состав	№ образца	
	1	2
Водный раствор силикатов натрия, масс. %	87,4	87,0
Аэросил ОХ-50, масс. %	9,7	9,7
Натрий тетраборнокислый, масс. %	2,9	2,8
Графитовый порошок, масс. %	–	0,5

Затем смесь высушивали в термошкафу с температурой 60° С и измельчали до получения частиц с размерами 1–5 мм. Частицы засыпали в металлическую форму и помещали в муфельную печь с температурой 500° С, где происходило вспенивание материала.

Плотность образцов была установлена согласно ГОСТ 12730.1–78 при состоянии их естественной влажности [9]. Исследования механических свойств образцов теплоизоляционных материалов проводили с помощью пресса LR10KPLUS (LLOYD Instruments). Теплопроводность определялась с помощью измерителя

теплопроводности ИТП-МГ4 «100». Горючесть полученных образцов определяли с использованием трубчатой электропечи.

Испытания разработанных теплоизоляционных материалов проведены в производственных условиях ОАО «Гомельстройматериалы».

2 Результаты и их обсуждение

Исследование влияния гидрофобизирующей эмульсии в составе связующего на механические характеристики плит минераловатных теплоизоляционных показывает, что при применении разработанной эмульсии повышается однородность плит, снижается хрупкость базальтового волокна, повышаются водоотталкивающие свойства теплоизоляционных плит. После выдержки в воде в течение 24-х часов водопоглощение исследуемых образцов практически достигает постоянных значений, и его конечные показатели у образца минераловатных теплоизоляционных плит с применением гидрофобизирующей эмульсии в составе связующего составляет не более 5% по массе, в отличие от образца без добавления эмульсии (рисунок 2.1). Это является немаловажным фактором, поскольку при эксплуатации зданий гидрофобизированные поверхности служат барьером, препятствующим проникновению влаги в толщу материала, и вода будет просто скатываться с обработанных поверхностей стен за счет влагозащиты и кольматации пор (рисунок 2.2).

По результатам исследований плотность образцов минераловатных плит составила 120–130 кг/м³, прочность на сжатие при 10%-ой линейной деформации – 0,04 МПа, прочность на изгиб – 0,1 МПа. Теплопроводность образцов минераловатных плит составила не более 0,040 Вт/(м·К).

Механизм действия наночастиц аэросила ОХ-50 в составе связующего заключается в следующем. Гидрофобизирующая эмульсия с добавлением аэросила ОХ-50 используется в качестве дополнительного связующего, благодаря которому достигается создание достаточно прочной структуры базальтоволокнистого материала, а также повышается термо- и водостойкость теплоизоляционного материала. Кроме того, совместное применение эмульсии и кремнийорганической жидкости приводит к образованию гидрофобной кремнийорганической системы, которая обеспечивает защиту материала от влаги, повышая срок службы и эксплуатационные свойства изделия. Увеличение прочности достигается за счет дополнительных склеенных контактов, приходящихся на одно волокно, так как мицеллы золя кремниевой кислоты оседают в местах соприкосновения волокон между собой. Применение эмульсии обеспечивает большее количество коллоидных частиц в единице объема теплоизоляционной массы, что, в свою

очередь, обеспечивает большее количество склеенных контактов между волокнами. Также добавление кремнезёмсодержащей суспензии приводит к снижению водопоглощения (не более 5%) теплоизоляционных плит, что достигнуто за счет частичной замены щелочного золя кремниевой кислоты фенолоспирта.

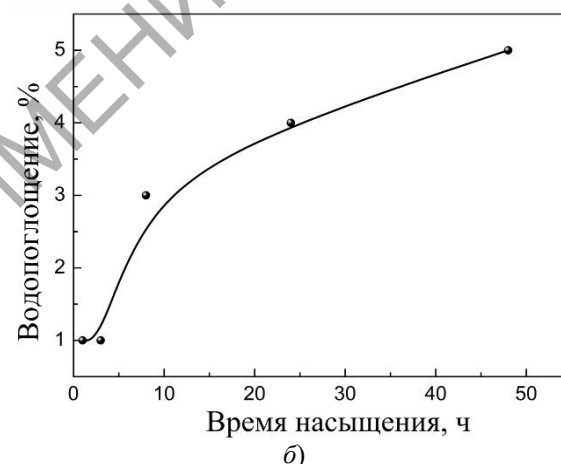
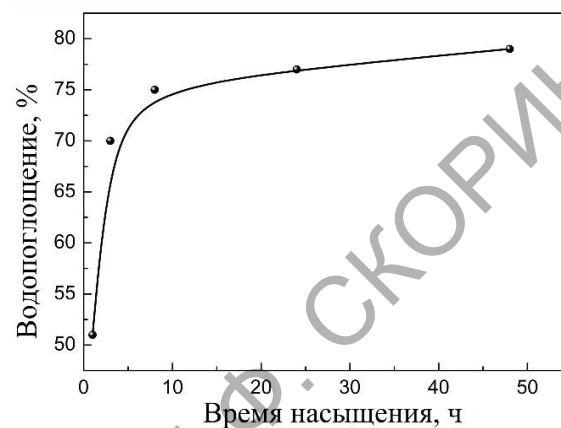


Рисунок 2.1 – Зависимость водопоглощения в образцах минераловатных теплоизоляционных плит без использования в составе связующего гидрофобизирующей эмульсии (а) и с использованием гидрофобизирующей эмульсии (б)



Рисунок 2.2 – Минеральная вата, пропитанная гидрофобизирующей эмульсией

Испытания образцов минераловатных плит на возгораемость на базе НПЦ учреждения



Рисунок 2.3 – Внешний вид образцов пористых теплоизоляционных материалов (а – образец № 1, б – образец № 2)

Таблица 2.1 – Структурно-механические характеристики пористых теплоизоляционных материалов

№ образца	Плотность, кг/м ³	Теплопроводность, Вт/(м·К)	Диаметр пор, мм	Прочность на сжатие при 10%-ой линейной деформации, МПа
1	190	0,045	0,1-0,5	0,25
2	220	0,070	0,1-1,0	0,40

Таблица 2.2 – Результаты испытаний образцов теплоизоляционных материалов на возгораемость

№ образца	Температура в печи, °С	Температура на поверхности образца, °С	Температура внутри образца, °С	Масса образца, гр.		Потеря массы образца, %
				до испытания m_H	после испытания m_K	
1	750	749	748	24,1	23,9	0,83
2	750	749	748	23,6	23,4	0,85

«Гомельское областное управление МЧС», для которых при приготовлении связующего использовалась разработанная эмульсия, позволили установить, что получаемые плиты относятся к группе негорючих материалов.

Пористые неорганические теплоизоляционные материалы представляют собой высокопористые структуры с распределением пор по всему объёму. Образец № 1 без добавления углерода имеет белую окраску, образец № 2 – светло-серую (рисунок 2.3).

Формирование пористой структуры в разработанных пористых материалах происходит по следующему принципу: после растворения наноразмерного диоксида кремния в водном растворе силикатов натрия образуются соединения кремниевой кислоты, которые затем полимеризуются. Полимеризация кремниевой кислоты сопровождается переходом от цепочной структуры к слоистой, а затем к образованию каркасной трехмерной сетки. Данный процесс сопровождается захватом молекул воды, находящейся как в химически связанном состоянии, так и в адсорбированном. В процессе термической обработки вода,

содержащаяся в смеси, закипает и испаряется, что приводит к образованию пор.

Результаты исследований структурно-механических характеристик полученных теплоизоляционных материалов показывают, что при дополнительном введении углерода в количестве 0,5 масс. %, увеличивается плотность и прочность материала (таблица 2.1).

После испытания образцов на распространение пламени по поверхности установлено, что полученные термоизоляционные материалы относятся к группе негорючих материалов РП 1 (пламя не распространяется).

Были проведены испытания образцов на возгораемость и распространение пламени по поверхности. Результаты испытаний на возгораемость представлены в таблице 2.2.

Заключение

Разработаны технологии получения и модификации неорганических теплоизоляционных материалов с применением наноразмерного пирогенного диоксида кремния.

Полученная новая гидрофобизирующая эмульсия при введении в состав связующего

минераловатных плит повышает водоотталкивающие свойства теплоизоляционных изделий без повышения их горючести. Использование гидрофобизирующих эмульсий позволит отказаться от дефицитных и дорогостоящих импортных компонент, применяемых в настоящее время в процессе производства минераловатных плит, и повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Технология получения пористого теплоизоляционного материала на основе диоксида кремния позволяет получать материалы, обладающие стабильными структурно-механическими характеристиками.

Сравнительный анализ характеристик показывает, что минераловатные плиты, модифицированные гидрофобизирующей эмульсией, имеют меньшую теплопроводность $0,040 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ и плотность $120\text{--}130 \text{ кг/м}^3$, в отличие от полученных пористых теплоизоляционных материалов, теплопроводность которых составляет $0,045\text{--}0,070 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$, плотность до 220 кг/м^3 . Преимуществом пористых теплоизоляционных материалов является повышенная устойчивость к воздействию высоких температур, высокая прочность на сжатие при 10%-ой линейной деформации (до $0,40 \text{ МПа}$) по сравнению с минераловатными плитами ($0,04 \text{ МПа}$).

Применение полученных теплоизоляционных материалов в строительной отрасли позволяет увеличить энергетическую эффективность, снизить массу, повысить срок эксплуатации зданий и сооружений, а также снизить расход строительных материалов при их возведении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сапронова, О.М. Повышение энергоэффективности зданий и сооружений / О.М. Сапронова, Т.П. Бирюкова // Вестник МГСУ. – 2011. – № 4. – С. 337–341.

2. Сухарев, М.Ф. Производство теплоизоляционных материалов / М.Ф. Сухарев, И.М. Майзель, В.Г. Сандлер. – М.: Высшая школа, 1981. – 231 с.

3. Гурьев, В.В. Особенности технологического производства теплоизоляционных изделий из базальтовых волокон и их физико-механические свойства / В.В. Гурьев, Е.И. Непрошин // Базальтоволоконные материалы: сб. статей. – М.: Информконверсия, 2001. – С. 129–155.

4. Применение модифицированных аэросилов в золь-гель синтезе легированных стеклообразных материалов / Е.Н. Подденежный [и др.] // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 5. – С. 654–661.

5. Водные композиции на основе наноразмерных частиц диоксида кремния для химико-механической полировки пластин монокристаллического кремния / Я.А. Косенок, В.Е. Гайшун, О.И. Тюленкова, В.Г. Денисман // Проблемы физики, математики и техники. – 2014. – № 3 (20). – С. 26–31.

6. Майзель, А. Использование коллоидного диоксида кремния AEROSIL® при производстве гелей, мазей, эмульсий / А. Майзель // Фармацевтические технологии и упаковка. – 2015. – № 2. – С. 20–21.

7. Гулько, В.М. Вода на межфазной границе / В.М. Гулько, В.В. Туров, П.П. Горбик; под ред. В.В. Гончарука. – Киев: Наукова думка, 2009. – 694 с.

8. Стабилизация гидрофобизирующих эмульсий на основе полиметилсилоксановой жидкости гидроксипропилцеллюлозой и диоксидом кремния / Т.А. Савицкая, И.М. Кимленко, А.А. Бурейко, В.Е. Гайшун, Я.А. Косенок // Свиридовские чтения: сб. ст. – 2019. – Вып. 15. – С. 147–156.

9. ГОСТ 12730.1-78. Бетоны. Методы определения плотности. – Введ. 1980-01-01. – Минск: Гос. комитет по стандартизации РБ. – 8 с.

Поступила в редакцию 16.11.2020.