

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

¹Гомель, ГГУ имени Ф. Скорины

²Минск, БГУ

³Гомель, ОАО «Гомельстройматериалы»

РАЗРАБОТКА НОВЫХ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩИХ ЭМУЛЬСИЙ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

Введение

В последние десятилетия во всем мире активно ведутся работы по улучшению качества и расширению номенклатуры теплоизоляционных материалов, поскольку их использование является одним из наиболее эффективных путей сокращения потерь тепла через ограждающие конструкции зданий, сооружений и промышленного оборудования. Известны два основных пути решения данной проблемы: модификация минерального волокна (например, получение сверхтонкого волокна) или модификация связующего с целью улучшения адгезии к волокнистой массе и т. п. [1]. В настоящее время наиболее используемым связующим по-прежнему остается фенолформальдегидная смола (ФФС), несмотря на то что для производства теплоизоляционных материалов предложен ряд альтернативных экологически безопасных связующих [2, 3]. Модификация ФФС направлена как на снижение содержания летучих органических веществ, повышение стабильности во времени и при высоких температурах [3], так и на улучшение адгезионных свойств. Один из способов модификации связующего на основе ФФС – введение в его

состав полиметилсилоксановой жидкости (ПМС) в виде эмульсии. Преимуществом использования ПМС является широкий диапазон рабочих температур от $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+300\text{ }^{\circ}\text{C}$, при которых она сохраняет стабильность, в том числе и по таким показателям, как вязкость и сжимаемость [4, 5]. Однако ее эмульсии, полученные классическим методом диспергирования в воде, не обладают достаточной стабильностью, что затрудняет их использование. Традиционно применяемые для стабилизации эмульсий типа «масло в воде» низкомолекулярные поверхностно-активные вещества, как и диоксид кремния, не способны стабилизировать эмульсии ПМС в течение длительного времени [5, 6]. В работе [7] описано использование комбинации твердых частиц и полимеров для эффективной стабилизации эмульсий силиконового масла в воде. С нашей точки зрения, наибольший интерес в качестве полимерного компонента для стабилизации эмульсий представляет гидроксиэтилцеллюлоза (ГЭЦ) [8], которую из-за особенностей химического строения можно отнести к неионогенным поверхностно-активным веществам. Основными достоинствами ее применения являются экологическая безвредность, обусловленная полным биологическим разложением в окружающей среде, и хорошая растворимость в воде. Тем не менее анализ литературы показывает, что стабилизация ПМС добавками ГЭЦ, особенно в сочетании с диоксидом кремния, изучена недостаточно.

1. Материалы и методика эксперимента

Для получения эмульсий были использованы следующие химические вещества: силиконовое масло; полидиметилсилоксан (ПДМС-200); SiO_2 – 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 – SiO_2 – ПАВ. ПДМС-200 – полидиметилсилоксан, органо-неорганический полимер, не растворяющийся в воде и полярных органических растворителях, обладающий поверхностной активностью и способностью понижать поверхностное натяжение воды. Составы на его основе безопасны для окружающей среды и здоровья человека, поскольку ПДМС-200 не токсичен и не ядовит, не пожаро- и не взрывоопасен, трудногорюч (воспламеняется при температуре выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$). Наиболее стабильная эмульсия образуется при добавлении гидроксиэтилцеллюлозы при соотношении компонентов 1:0,045. Образующаяся система может быть отнесена к типу множественных эмульсий.

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.

Испытания разработанной гидрофобизирующей эмульсии проведены в производственных условиях ОАО «Гомельстройматериалы».

2. Обсуждение результатов

Одним из важнейших свойств дисперсных систем является их устойчивость. Устойчивость гидрофобизирующей эмульсии на основе SiO_2 характеризуется временем ее жизни в практически неизменном состоянии. Наибольшее теоретическое и практическое значение имеет седиментационная устойчивость, которая характеризует способность системы к равномерному распределению частиц по всему объему системы. Коллоидные системы, особенно лиозоли, имеющие частицы малого размера, обладают достаточно высокой седиментационной устойчивостью [9].

Седиментация, возникающая за счёт силы тяжести, является формой нестабильности при хранении эмульсий. Благодаря этому на дне контейнера формируется очень концентрированный вязкий слой. В некоторых случаях появляется отчетливо различимый граничный слой, между двумя слоями жидкости, что является подтверждением формирования коацервата [10].

Для выбора наиболее устойчивой гидрофобизирующей эмульсии для введения в состав связующего теплоизоляционных плит была исследована седиментация композиций с различным процентным содержанием аэросила ОХ-50 (рисунок 1).

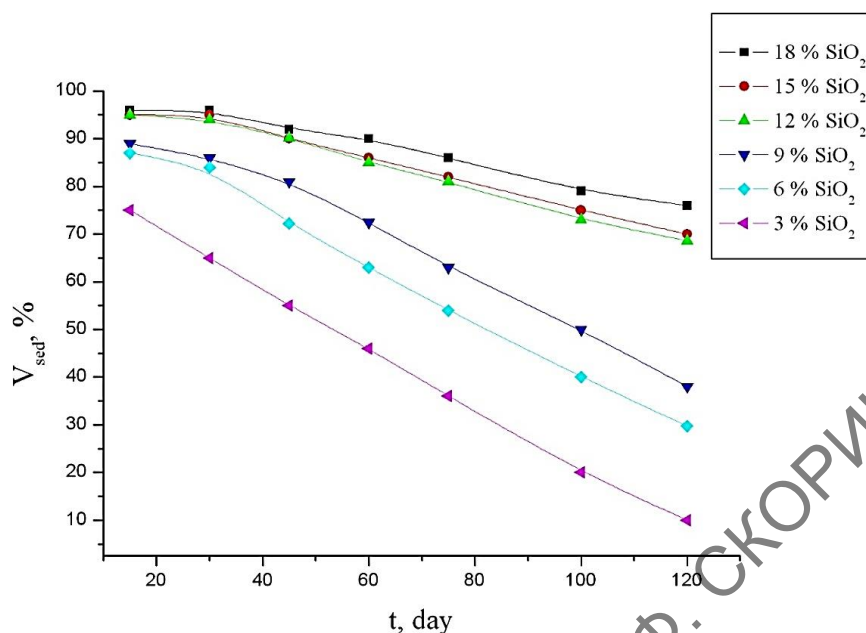


Рисунок 1 – Зависимость седиментационного объема от времени оседания для эмульсии при различных концентрациях SiO₂

В разбавленных эмульсиях на первом этапе оседают крупные агрегаты частиц, агломераты и grit, причём сохраняется непрозрачность (мутность) раствора над осадками после того, как их объёмы не изменяются во времени. Это указывает на то, что некоторая часть SiO₂ находится во взвешенном состоянии и в условиях постоянной разницы между плотностью дисперсной среды и плотностью эмульсии в системе установилось динамическое седиментационное равновесие, характерное для частиц коллоидных размеров [11]. В концентрированных (18 масс. % SiO₂) эмульсиях осадок формируется в результате оседания крупных агломератов и хлопьев с захватом мелких фракций частиц с одновременным уплотнением (оседанием) сплошной рыхлой коагуляционной структуры, происходящим с самого начала процесса, когда начинает фиксироваться чёткая верхняя граница эмульсии.

На ОАО «Гомельстройматериалы» проведены производственные испытания разработанной гидрофобизирующей эмульсии при добавлении её в раствор связующего плит минераловатных теплоизоляционных, исследованы характеристики плит минераловатных теплоизоляционных, изготовленных с использованием гидрофобизирующей эмульсии. По результатам исследований плотность образцов минераловатных плит составила 120–130 кг/м³, прочность на сжатие при 10 %-ной линейной деформации – 0,04 МПа, прочность на изгиб – 0,1 МПа. Водопоглощение всех образцов минераловатных плит составило не более 4 % по массе. Теплопроводность при температуре (298±5) К измеренных образцов минераловатных плит составила не более 0,04 Вт/(м·К).

Испытания образцов минераловатных плит на возгораемость на базе НПЦ Учреждения «Гомельское областное управление МЧС», для которых при приготовлении связующего использовалась разработанная эмульсия, позволили установить, что получаемые плиты относятся к группе негорючих материалов.

Заключение

Методика приготовления кинетически стабильных эмульсий полиметилсилоксановой жидкости, предназначенных для гидрофобизации связующего для теплоизоляционных материалов на основе фенолформальдегидной смолы, отличается использованием в

качестве стабилизатора композиции гидроксиэтилцеллюлозы и ультрадисперсного диоксида кремния. Совместное применение добавки и кремнийорганической жидкости приводит к образованию гидрофобной кремнийорганической системы, которая обеспечивает защиту материала от влаги, повышая срок службы и эксплуатационные свойства изделия.

Максимальная температура эксплуатации теплоизоляционных плит, для которых при приготовлении связующего использовалась разработанная эмульсия, возрастает с 600 оС до 700 оС.

Таким образом, разработанная новая гидрофобизирующая эмульсия при введении в состав связующего минераловатных плит повышает водоотталкивающие свойства теплоизоляционных изделий без повышения их горючести, а также повышает антистатические и водоотталкивающие свойства плит. Использование эмульсии позволит отказаться от дефицитных и дорогостоящих импортных компонент, применяемых в настоящее время в процессе производства минераловатных плит и повысить конкурентоспособность выпускаемой продукции.

Список использованных источников

1 Теплоизоляционные материалы и конструкции : учебник для средних профессионально-технических учебных заведений / Ю. Л. Бобров, Е. Г. Овчаренко, Б. М. Шойхет, Е. Ю. Петухова – Москва : ИНФРА-М, 2003. – 268 с.

2 Юнусов, Р. И. Обзор экологически чистых связующих для производства теплоизоляционных материалов / Р. И. Юнусов // Базальтовые технологии. – 2013. – № 1. – С. 64–67.

3 Новое связующее для минераловатных теплоизоляционных и огнезащитных материалов / А. Н. Левичев, П. М. Валецкий, Н. Г. Павлюкович, И. П. Сторожук // Полимерные материалы и технологии. – 2017. – Т. 3, № 1. – С. 78–81.

4 Kawaguchi, Masami Silicone oil emulsions stabilized by polymers and solid particles / Masami Kawaguchi // Advances in Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol. 233. – P. 186–199.

5 Стабилизация гидрофобизованной фенолформальдегидной смолы поверхностно-активными веществами / Т. А. Савицкая, И. М. Кимленко, В. Е. Гайшун, Я. А. Косенок // Свиридовские чтения : 8-я Международная конференция по химии и химическому образованию, Минск, 27–29 янв. 2011 г. : сб. тез. докл. ; редкол.: Т. Н. Воробьева, Е. И. Василевская – Минск : Krasico-Print, 2018. – С. 113.

6 Sugita, N. Rheological and interfacial properties of silicone oil emulsions stabilized by silica particles / N. Sugita, S. Nomura, M. Kawaguchi // J. Dispers. Sci. Technol. – 2008. – Vol. 29. – P. 931–936.

7 Suzuki, T. Effects of surface properties on rheological and interfacial properties of Pickering emulsions prepared by fumed silica suspensions pre-adsorbed poly(N-isopropylacrylamide) / T. Suzuki, C. Morishita, M. Kawaguchi // J. Dispers. Sci. Technol. – 2010. – Vol. 31. – P. 1479–1488.

8 Oil-in-water emulsions stabilized by hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose: Adsorption and thickening effect / Wenbin Sun, Dejun Sun, Yunping Wei [et al.]. // J. Colloid Interface Sci. – 2007. – Vol. 311. – P. 228–236.

9 Урьев, Н. Б. Структурированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев // Соровский образовательный журнал. – 1998. – № 6. – С. 42–47.

10 Айлер, Р. Химия кремнезёма / Р. Айлер. – Москва : Мир, 1982. – Ч. 2. – 1128 с.

11 Рузавин, И. Г. Изучение коллоидно-химических свойств водных дисперсий аэросила для разработки композиций химико-механического полирования полупроводников / И. Г. Рузавин, А. С. Артёмов // Химия, физика и технология модифицирования поверхности: авторефераты докладов Всеукраинской конференции с межд. участием. – Киев, 2009. – С. 188–189.