УДК 667.657.233

DOI: 10.15372/KhUR2023475

EDN: YPGCFP

Модификация кремнийорганических эмульсий для создания гидрофобных поверхностей и снижения пылеоседания

В. В. СТРОКОВА[1], М. В. НИКУЛИНА[1], Э. М. ИШМУХАМЕТОВ[1], А. Ю. ЕСИНА[1], П. С. БАСКАКОВ[1,2], М. А. СТЕПАНЕНКО[1], И. Ю. МАРКОВА[1], А. В. АБЗАЛИЛОВА[1], И. Г. РЫЛЬЦОВА[3]

[1]Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова, Белгород (Россия)

E-mail: s-nsm@mail.ru

[2]ООО "Белэнергомаш – БЗЭМ", Белгород (Россия)

[3]ООО "Полисинтез", Белгород (Россия)

(Поступила 02.02.2023)

Аннотация

Интенсивная угледобыча на территории нашей страны, связанная с увеличением доли экспорта твердого топлива за рубеж, способствует развитию логистической инфраструктуры и вместе с тем ухудшению экологической ситуации вблизи угольно-добывающих предприятий. Один из путей борьбы с пылящими поверхностями, в том числе с высокодисперсными частицами угольной пыли, – их обработка гидрофобизирующей кремнийорганической эмульсией. Однако до сих пор не решен вопрос повышения гидрофобности покрытий, образованных эмульсией. Этот показатель оценивается путем определения значений краевого угла смачивания. В данной работе по изменению величины краевого угла смачивания пленок оценена эффективность модифицирования и коалесцирующей способности различных добавок в составе водных эмульсий кремнийорганической жидкости ГКЖ-94. Показаны зависимости изменения смачиваемости пленок от модификатора и коалесцента и их количества в составе эмульсии. Зависимости изменения краевого угла смачивания от количества применяемого модификатора и коалесцента построены на основе полиномиальной аппроксимации функций. Установлено, что предварительная модификация эмульгатора приводит к увеличению жесткости поливинилового спирта, в связи с чем затрудняется коалесценция частиц эмульсии. В результате сравнительного анализа также установлено, что наилучшие показатели краевого угла смачивания покрытий отмечаются у составов эмульсии с эмульгатором, модифицированным малым количеством глутарового альдегида, при высокой концентрации этиленгликоля как коалесцента. Использование глутарового альдегида в количестве 0.1–0.25 % от общей массы эмульсии, а этиленгликоля – 3–6 % позволит увеличивать краевой угол сформированных покрытий до 125°.

Ключевые слова: гидрофобизация, обеспылевание, эмульсия, коалесценция

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время увеличилась доля экспорта российского угля в страны азиатско-тихоокеанского региона, что привело к развитию логистической инфраструктуры для работы с пылящими грузами. Вместе с тем многократно возросла негативная экологическая нагрузка на окружающую среду [1–3]. Гидрофобные мелкодисперсные частицы угольной пыли обладают повышенной загрязняющей способностью. Для решения этих проблем могут использоваться различные

© Строкова В. В., Никулина М. В., Ишмухаметов Э. М., Есина А. Ю., Баскаков П. С., Степаненко М. А., Маркова И. Ю., Абзалилова А. В., Рыльцова И. Г., 2023

технологии защиты и борьбы с загрязнением поверхностей угольной пылью [4, 5]. Одна из них – технология придания поверхностям гидрофобных и супергидрофобных свойств. Контактный угол смачивания таких поверхностей превышает 90 и 150° соответственно. Подобные поверхности можно получать за счет обработки пылящих объектов гидрофобизирующей кремнийорганической эмульсией [6]. Однако остается открытым вопрос повышения значений контактного угла, необходимы дальнейшие исследования модификации кремнийорганической эмульсии путем использования различных коалесцентов.

Цель данной работы – изучение целесообразности и эффективности модификации водных эмульсий кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 для получения гидрофобных поверхностей с увеличенным контактным углом смачивания, что может способствовать эффективному очищению поверхностей от различных загрязнителей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидрофобизирующая эмульсия изготавливается методом инверсии фаз при повышенной температуре. Вначале приготавливается 10 % водный раствор эмульгатора. При 65–70 °С и слабом перемешивании постепенно всыпается порошок поливинилового спирта, не допуская его коагуляции. По достижении прозрачности полученного раствора эмульгатора в него малыми порциями при медленном перемешивании вводится один из модификаторов.

Непосредственно процесс эмульгирования кремнийорганической жидкости выполняется следующим образом. В стакан-рубашку, предварительно подключенный к термостату, помещается кремнийорганическая смола (40 мас. %), температура постепенно повышается до 60 °С. Далее в него равномерно закачивается раствор эмульгатора (60 мас. %) в течение 70–80 мин при диспергировании на максимальной скорости (10 000 мин$^{-1}$) до видимого изменения структуры (инверсии фаз). Приготовленная эмульсия остужается, затем в нее добавляют коалесцент в заданном количестве.

Для оценки эффективности модифицирования и коалесцирующей способности изучаемых добавок готовая эмульсия наносится на поверхность плотных стекол и высушивается при комнатной температуре в течение 2 сут. Контактный угол смачивания определяется при помощи прибора Kruss DSA 30 (KRUSS GmbH, Германия) при использовании программного обеспечения Advanced [7].

В работе в качестве сырьевых материалов использовались: дисперсионная среда – дистиллированная вода ГОСТ Р 58144-2018, дисперсная фаза – кремнийорганическая жидкость ГКЖ-94 ГОСТ 10834–76 (ООО “Химпродукт”, Россия), эмульгирующий компонент – поливиниловый спирт (ПВС) марки SUNDY PVA 088-05 (SINOPEC SICHUAN VINYLON WORKS, Китай). В качестве модификаторов эмульсии и коалесцентов применялись:

– глиоксаль 40 % водный раствор ТУ 2633-003-67017122-2011 (ООО “Новохим”, Россия);

– глутаровый альдегид 50 % водный раствор ТУ 2386-002-20750507-93 (ООО “Русский химик”, Россия);

– тетраметилолгликолурил (ТМГУ) 50 % водный раствор ТУ 20.14.52.110-015-80061487-2020 (ООО “ЦМХ”, Россия);

– этиленгликоль ГОСТ 19710-83 (Дмитриевский Химический Завод, Россия);

– пропиленгликоль (квалификация “х. ч.”) ТУ 6-09-2434-81 (ООО “Компонент Реактив”, Россия);

– глицерин ГОСТ 6259-75 (ООО “ГЛИЦЕРИН СОЛЮШН”, Россия).

Для оценки эффективности модификации эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии и ее коалесценции были изготовлены и испытаны следующие составы (табл. 1).

Контрольными служили составы без модификаторов и коалесцентов, а также без коалесцента с различным содержанием модификатора и без модификатора с различным содержанием коалесцентов. Исследовано 90 составов эмульсий.

Для обработки данных и проведения аналитики использовался метод математического планирования эксперимента. Кривые зависимостей контактного угла смачивания от количества модификатора и вида коалесцента построены на основе полиномиальной аппроксимации функций с коэффициентом доверительной вероятности $p \geq 0.9$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В предыдущих исследованиях [8] нами изучен механизм коалесценции частиц водной эмульсии кремнийорганической смолы. Целью данной работы было формирование пленки гидрофобизатора с максимальным контактным углом сма-

чивания. Ввиду этого необходимо добиваться максимальной пластификации молекул эмульгатора (ПВС) на оболочке частиц при минимальном воздействии на кремнийорганическую смолу, находящуюся в ядре. В результате воздействия с альдегидами в кислой среде кремнийорганической смолы возможно образование поливинилацеталей, что, несомненно, изменит как эмульгирующую способность кремнийорганической смолы, так и последующую коалесценцию [9].

Параметр растворимости Хансена (dH) глиоксаля и глутарового альдегида характеризуется существенно более низкими значениями по сравнению с водой (dH = 42) – дисперсионной средой эмульсии (табл. 2). Ввиду различий в значениях dH представленных альдегидов проверена их коалесцирующая способность по отношению к эмульсиям разработанных составов. Для этого проведена оценка краевого угла смачивания составов эмульсии с использованием модифицированного ПВС и различных видов коалесцентов (рис. 1).

Составы с глиоксалем в качестве модификатора в количестве от 0 % (контроль) до 10 % от массы эмульсии во всем диапазоне концентраций показывают контактные углы смачивания, характерные для гидрофобных поверхностей (>90°) (см. рис. 1, *а*). Увеличение концентрации глиоксаля приводит к повышению контактного угла с 90 до 105°. Использование глутарового альдегида, глиоксаля и ТМГУ в качестве коалесцентов не выявило значительного изменения контактного угла смачивания.

При предварительной модификации эмульгатора глутаровым альдегидом в количестве от

ТАБЛИЦА 1

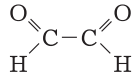
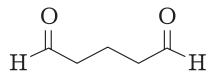
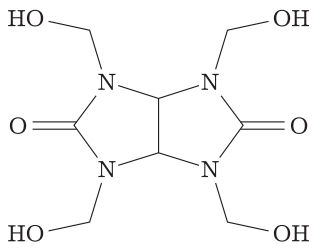
Вид и количество модификаторов и коалесцентов в составе гидрофобизирующей эмульсии

Модификаторы эмульгатора, %											
Глиоксаль				Глутаровый альдегид				ТМГУ			
5		10		0.2		0.5		5		10	
Коалесценты эмульсии, %											
Агенты ацеталирования ПВС						Пластификаторы ПВС					
Глиоксаль		Глутаровый альдегид		ТМГУ		Этиленгликоль		Пропиленгликоль		Глицерин	
0.5	2	0.5	2	0.5	2	8	15	8	15	8	15

Примечание. ТМГУ – тетраметилолгликолурил; ПВС – поливиниловый спирт.

ТАБЛИЦА 2

Характеристики используемых агентов ацеталирования поливинилового спирта как коалесцентов [10]

Название	Химическая структура	Молярная масса, г/моль	Параметры растворимости Хансена (Hansen soluble parameters), $(Дж/см^3)^{1/2}$
Глиоксаль		58	dD = 15.0; dP = 17.0; dH = 13.3
Глутаровый альдегид		100	dD = 16.8; dP = 18.0; dH = 8.4
Тетраметилолгликолурил (ТМГУ)		262	–

Примечания. Здесь и в табл. 3: 1. dD, dP и dH – параметры растворимости, характеризующиеся плотностью энергии дисперсионных, полярных взаимодействий и взаимодействий в результате образования водородных связей соответственно. 2. Прочерк – не установлено.

0 до 0.5 % от итоговой массы эмульсии также не происходит значительного повышения контактного угла смачивания (см. рис. 1, *б*). Наилучшим контактным углом смачивания (106°) характеризуется состав, содержащий 0.3 % глутарового альдегида без дополнительного коалесцента. Введение глутарового альдегида, глиоксаля и ТМГУ в качестве коалесцентов показывает для всех веществ схожую картину снижения контактного угла смачивания со 105 до 90°. Это может свидетельствовать о способности данных альдегидов увеличивать жесткость макромолекул ПВС после приготовления эмульсии при возможном испарении глутарового альдегида при заданном температурном режиме эмульгирования.

Другую картину показывает гидрофобизирующая эмульсия, модифицированная ТМГУ (см. рис. 1, *в*). В процессе эмульгирования ТМГУ способен к элиминированию формальдегида, который взаимодействует с ПВС [11]. Покрытия, формируемые из нее при непосредственном введении ТМГУ без коалесцента, не показывают высоких значений контактного угла смачивания (>90°) во всем диапазоне концентраций модификатора. Введение ТМГУ в качестве коалесцентов также не приводит к значительному изменению контактного угла. Однако глутаровый альдегид и глиоксаль при введении в состав полученной эмульсии в количестве от 1 до 2 % повышают контактный угол на 5–10° и 10–15° соответственно. Это можно объяснить их хорошей сшивающей способностью, что в результате создает на поверхности материалов водонерастворимую пленку, пропитанную гидрофобизирующей смолой.

Из приведенных результатов испытаний и теоретической способности диальдегидов к межмолекулярной сшивке можно сделать вывод о плохой коалесцирующей способности эмульсий гидрофобизатора на основе модифицированного ПВС. Однако использование коалесцентов с более высоким значением водородной составляющей параметра растворимости Хансена dH, таких как этиленгликоль, пропиленгликоль и глицерин, может способствовать увеличению контактного угла покрытий за счет лучшей растворимости в их водных растворах ПВС.

Модификация ПВС этиленгликолем, пропиленгликолем и глицерином приводит к потере способности ПВС к эмульгированию, инверсия фаз не происходит, полученная эмульсия расслаивается в течение короткого времени. Даль-

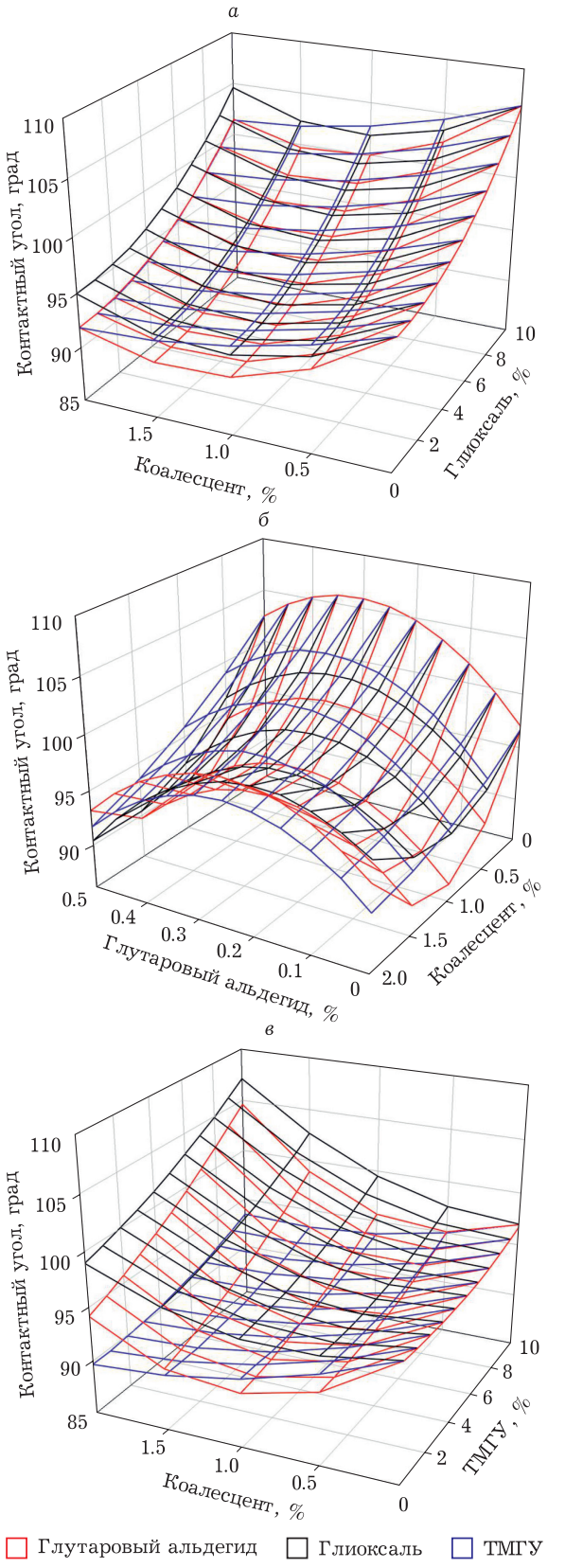
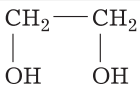
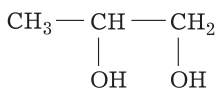
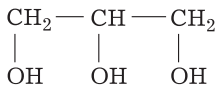


Рис. 1. Изменение контактного угла смачивания эмульсии с поливиниловым спиртом (ПВС), модифицированным глиоксалем (*а*), глутаровым альдегидом (*б*) и тетраметилолгликолурилом (в), в зависимости от вида и количества агента ацеталирования ПВС как коалесцента.

ТАБЛИЦА 3

Характеристики используемых пластификаторов поливинилового спирта как коалесцентов [10]

Название	Химическая структура	Молярная масса, г/моль	Параметры растворимости Хансена (Hansen soluble parameters), $(Дж/см^3)^{1/2}$
Этиленгликоль		62	dD = 17.0; dP = 11.0; dH = 26.0
Пропиленгликоль		76	dD = 16.8; dP = 9.4; dH = 23.3
Глицерин		92	dD = 17.4; dP = 12.1; dH = 29.3

Примечание. Обозн. см. табл. 2.

нейшее исследование направлено на изучение коалесценции эмульсии гликолями (табл. 3).

При введении глицерина в качестве коалесцента в эмульсию, приготовленную на основе модифицированного глиоксалем ПВС, контактный угол линейно снижается во всем диапазоне концентраций (рис. 2, *а*). Это указывает на его неспособность к коалесценции данной системы. Использование пропиленгликоля при малой концентрации глиоксаля (до 5 %) позволяет увеличить контактный угол до 104°. При концентрации глиоксаля более 5 % контактный угол не повышается, вероятнее всего, из-за затруднений в пластификации сшитого ПВС. Этиленгликоль, в свою очередь, при малом введении в состав готовой эмульсии (от 4 до 10 %) приводит к увеличению контактного угла (вплоть до 108°) при всех концентрациях глиоксаля. Увеличение концентрации этиленгликоля (8 % и более) снижает контактный угол ввиду его хорошей способности к гидрофилизации кремнийорганической смолы [8].

Гидрофобизирующая эмульсия, модифицированная ТМГУ, при отверждении изменяет контактный угол в зависимости от концентрации и вида коалесцента, но совершенно не зависит от концентрации ТМГУ (см. рис. 2, *б*). Так, характерное коалесцирующее действие этиленгликоля в составе гидрофобизирующей эмульсии наблюдается во всем диапазоне концентраций введения ТМГУ. Этиленгликоль в количестве 3–6 % показывает максимальный контактный угол >105°, который при дальнейшем увеличении концентрации выше 8 % снижается на 5–10° за счет сильной гидрофилизации кремнийорганической смолы. Пропиленгликоль в изучаемом диапазоне концентраций (от 0 до 15 %) демонстрирует равномерное, почти линейное, повышение контактного угла до 108°. Более слабая коалесцирующая способность пропиленгликоля, по сравнению с этиленгликолем, связана как с большой его молярной массой, так и с меньшими значениями водородной (dH) и полярной (dP) составляющих показателя растворимости. Главным здесь стоит отметить влияние именно молярной массы на коалесцирующую способность, поскольку глицерин, обладающий сравнительно высокими показателями dH и dP, не проявляет коалесцирующую способность во всем диапазоне концентраций.

Гидрофобные покрытия, сформированные из эмульсии, модифицированной глутаровым альдегидом, показывают повышение контактного угла смачивания уже при малых концентрациях модификатора (от 0.2 %) (см. рис. 2, *в*). Увеличение количества вводимого глутарового альдегида >0.4 % не дает значительного изменения контактного угла и, как следствие, считается избыточным и технически неоправданным.

Здесь можно отметить слабую коалесцирующую способность глицерина и пропиленгликоля при их введении в количестве до 15 % от массы эмульсии. Ранее выдвинутое предположение о возможности увеличения жесткости макромолекул ПВС косвенно подтверждается способностью к пластификации пропиленгликолем только при малой концентрации модификатора (до 0.15 %).

Использование в качестве коалесцента этиленгликоля позволяет получать высокие контактные углы смачивания (>120°) во всем изучаемом диапазоне концентраций модификатора. Самые высокие значения обеспечивают составы с 15 % содержанием этиленгликоля в соста-

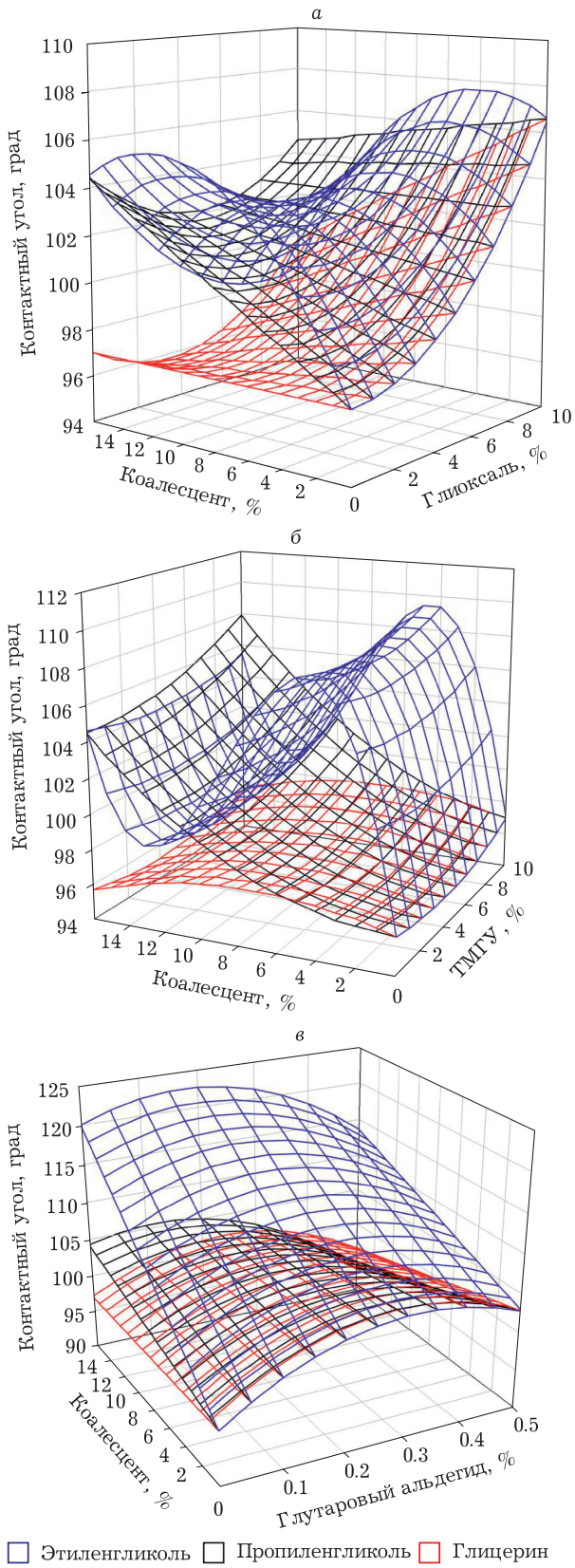


Рис. 2. Изменение контактного угла смачивания эмульсии с поливиниловым спиртом (ПВС), модифицированным глиоксалем (*а*), тетраметилолгликолурилом (*б*) и глутаровым альдегидом (*в*), в зависимости от вида и количества пластификатора ПВС как коалесцента.

ве гидрофобизирующей эмульсии, модифицированной глутаровым альдегидом в концентрации 0.1–0.25 %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований выявлена возможность модифицирования эмульгатора гидрофобизирующей эмульсии с целью увеличения контактного угла смачивания. Наиболее подходящим для этих целей является глутаровый альдегид в количестве 0.1–0.25 % от общей массы эмульсии. За счет потенциального ацеталирования ПВС в процессе эмульгирования при повышенной температуре увеличивается жесткость макромолекул ПВС, что ухудшает коалесценцию частиц эмульсии при высыхании. Из рассмотренных веществ в качестве коалесцента гидрофобизирующих эмульсий наиболее пригоден этиленгликоль, способный в малых дозах (3–6 %) увеличивать контактный угол сформированных покрытий из немодифицированных эмульсий до 110° и модифицированных глутаровым альдегидом – до 125°.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № FZWN-2023-0006 с использованием оборудования Центра высоких технологий БГТУ им. В. Г. Шухова (Белгород).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1 Уголь России и мира: производство, потребление, экспорт, импорт [Электронный ресурс]. Режим доступа: https://www.cdu.ru/tek_russia/articles/5/499/ (дата обращения: 26.04.2022).

2 Специальный доклад “О защите прав граждан на благоприятную окружающую среду в связи с загрязнением атмосферного воздуха в результате перевалки сухих грузов на территории Дальневосточного федерального округа” [Электронный ресурс]. Режим доступа: http://pravo.khv.ru/sites/files/pravo/files/2354/2354_5568.pdf (дата обращения: 26.04.2022).

3 Третьякова М. О., Московая И. В. Угольная отрасль России. Экспорт угля и экологические проблемы // Экология и безопасность жизнедеятельности: Сб. статей XIX Междунар. науч.-практ. конф. Пенза, 10–11 декабря 2019 года. Пенза: Пензенский гос. аграр. ун-т, 2019. С. 100–105.

4 Курагин Д. В., Горенкова Г. А., Бортников С. В. Получение морозоустойчивого смачивателя для подавления угольной пыли // Вестн. Хакасского гос. ун-та им. Н. Ф. Катанова. 2021. № 1 (35). С. 10–13.

5 Строкова В. В., Ишмухаметов Э. М., Есина А. Ю., Маркова И. Ю., Губарева Е. Н., Абзалилова А. В., Шаповалов Н. А. Пылеподавляющие составы на водной основе: анализ состояния и перспективы развития // Вестн. технол. ун-та. 2021. Т. 24, № 12. С. 5–38.

6 Пат. RU 2351622 C1, 2009.
7 Ищенко А. В., Баскаков П. С., Строкова В. В. Разработка и коллоидно-химические свойства гидрофобизирующих эмульсий полисилоксана. Белгород: Изд-во БГТУ им. В. Г. Шухова, 2018. 140 с.
8 Ищенко А. В., Баскаков П. С., Строкова В. В., Молчанов А. О. Стабилизация и коалесценция гидрофобизирующих эмульсий на основе полисилоксановой жидкости // Ученые записки Крымского федер. ун-та им. В. И. Вернадского. Биология. Химия. 2018. Т. 4 (70). № 2. С. 203–213.
9 Розенберг М. Э. Полимеры на основе винилацетата. Л.: Химия, 1983. 176 с.
10 Hansen C. M. Hansen Solubility Parameters: A Users Handbook, 2nd ed. CRC Press: Boca Raton, 2007. 519 p.
11 Паньшина С. Ю., Пономаренко О. В. Тетраметилолгликолурил в реакциях с ароматическими аминами // Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XXI Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых имени выдающихся химиков Л. П. Кулева и Н. М. Кижнера, посвященной 110-летию со дня рождения профессора А. Г. Стромберга. Томск, 21–24 сентября 2020 г. С. 217–218.