

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.307>

<https://orcid.org/0000-0001-2345-6789>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTRE OF PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Dzmitry Busel

Emulsion of epoxy oligomers, their colloid-chemical properties and new fields of their application

DOCTORAL DISSERTATION

Natural sciences,
Chemistry (N 003)

VILNIUS 2022

This dissertation was carried out between 2016 and 2020 at Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus and is defended externally.

Academic supervisor:

Prof. Dr. Vasily D. Koshevar (Institute of General and Inorganic Chemistry of National Academy of Sciences of Belarus, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Academic consultant:

Prof. Habil. Dr. Aivaras Kareiva (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

This doctoral dissertation will be defended in a public meeting of the Dissertation Defence Panel:

Chairman – Prof. Habil. Dr. Rimantas Ramanuskas (Centre for Physical Sciences and Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Members:

Assoc. Prof. Dr. Inga Grigoravičiūtė-Purionienė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Assoc. Prof. Dr. Tatjana Kochanė (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Prof. Habil. Dr. Arūnas Ramanavičius (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

Dr. Teresė Rauckytė-Žak (University of Science and Technology in Bydgoszcz, Natural Sciences, Chemistry – N 003).

The dissertation shall be defended at a public/closed meeting of the Dissertation Defence Panel at 14 p.m. on 20 May 2022 in Inorganic Chemistry auditorium 141 of the Institute of Chemistry, Faculty of Chemistry and Geoscience, Vilnius University. Address: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania. Tel.: +370 5 2193108. Fax: +370 5 2330987.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of (name of the institutions granted the right to conduct doctoral studies in alphabetical order), as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius

<https://doi.org/10.15388/vu.thesis.307>

<https://orcid.org/0000-0001-2345-6789>

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Dzmitry Busel

Epoksidinių oligomerų emulsija, jų koloidinės-cheminės savybės ir naujos taikymo sritys

DAKTARO DISERTACIJA

Gamtos mokslai,
Chemija (N 003)

VILNIUS 2022

Disertacija rengta 2016 – 2020 metais studijuojant doktorantūroje Baltarusijos nacionalinės mokslų akademijos Bendrosios ir neorganinės chemijos institute ir ginama eksternu.

Mokslinis vadovas:

Prof. Dr. Vasily D. Koshevar (Baltarusijos nacionalinės mokslų akademijos Bendrosios ir neorganinės chemijos institutas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Mokslinis konsultantas:

Prof. habil. dr. Aivaras Kareiva (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Gynimo taryba:

Pirmininkas – **prof. habil. dr. Rimantas Ramanauskas** (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Nariai:

Doc. dr. Inga Grigoravičiūtė-Puronienė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Doc. dr. Tatjana Kochanė (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Prof. habil. dr. Arūnas Ramanavičius (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Dr. Teresė Rauckytė-Žak (Bydgoščių mokslo ir technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003).

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2022 m. gegužės mėn. 20 d. 14 val. Vilniaus universiteto Chemijos ir geomokslų fakulteto Chemijos instituto Neorganinės chemijos auditorijoje. Adresas: Naugarduko g. 24, LT-03225 Vilnius, Lietuva. Tel.: 2193108. Faksas: 2330987.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto, Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir VU interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	8
ВВЕДЕНИЕ.....	10
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.....	13
1. ГЛАВА	17
ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ	17
1.1 Современные представления о свойствах водных дисперсий органических пленкообразующих веществ	18
1.2. Способы получения водных (эмульсий) дисперсий эпоксидных пленкообразующих полимеров.....	22
1.2.1. Промышленные смолы для получения водоразбавляемых пленкообразователей.....	22
1.2.2. Способы получения водных дисперсий эпоксидных смол	25
1.2.3. Влияние эмульгатора на свойства водных дисперсий эпоксидных смол.....	29
1.3. Композиционные материалы и покрытия и на основе дисперсий эпоксидных смол и некоторые области их применения	32
2. ГЛАВА	35
ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1. Объекты исследования и их характеристика.....	35
2.2. Описание технологического процесса эмульгирования олигомеров	40
2.3. Методы исследований	41
2.3.1 Инфракрасная спектроскопия.....	41
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	41
2.3.3 Дифференциально-термический анализ.....	42
2.3.4 Тензиометрический метод	42
2.3.5 Определение типа эмульсий.....	45
2.3.6 Определение устойчивости дисперсий.....	45
2.3.7 Измерение pH.....	46
2.3.8 Определение электрокинетического потенциала.....	46
2.3.9 Реологические исследования.....	47
2.3.10 Методы исследования композиций на основе водных дисперсий эпоксидных олигомеров	48
2.4 Статическая обработка результатов эксперимента.....	50
3. ГЛАВА	53
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ	53

3.1. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водных дисперсий эпоксидных олигомеров	53
3.2 Влияние химической природы эмульгаторов и стабилизирующих веществ на устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров.....	57
3.2.1 Влияние химической природы и типа ПАВ	57
3.2.2 Сравнительное влияние полимерных ассоциатов и микрочастиц различной химической природы на устойчивость и реологию водных дисперсий эпоксидного олигомера	77
3.3 Влияние химического состава эпоксидных олигомеров на устойчивость и реологические свойства их водных дисперсий	84
3.4 Влияние технологического режима эмульгирования на коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидного олигомера	90
4. ГЛАВА	99
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ	99
4.1 Влияние химической природы сшивающего агента и температурного фактора на способность формирования трехмерной структуры при отверждении водных дисперсий эпоксидных олигомеров.....	101
4.2 Исследование влияния режима отверждения на свойства покрытий при варьировании массовых соотношений эпоксидного олигомера и отвердителя	108
4.3 Исследование процесса образования пространственных микроструктур из эпоксидного олигомера и циклоалифатического амина при отверждении водных эпоксидных дисперсий	112
5. ГЛАВА	121
ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ	121
5.1 Разработка гидрофобизирующего обмазочного и инъекционного составов для гидроизоляционных переемычек и исследование свойств покрытий на их основе.....	122
5.1.1 Исследования изменения новообразований полимерцементных составов в процессе гидратации	130
5.1.2 Изучение влияния вида и концентрации солевого раствора на свойства получаемых покрытий	133
5.1.3 Разработка технологий нанесения гидрофобизирующих обмазочных и инъекционных составов на соляные и бетонные поверхности.....	140
5.2 Композиция для создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах на основе полимерцементов.....	142

5.3 Разработка состава водно-дисперсионного эпоксидного лака и исследование его коллоидно-химических и эксплуатационных свойств.....	144
5.4 Разработка технологии нанесения комплексного покрытия на основе водоразбавляемых наногрунтовки и финишного эпоксидного лака на защищаемые поверхности.....	152
5.4.1 Технология нанесения водно-дисперсионной наногрунтовки	152
5.4.2 Отработка технологии нанесения водно-дисперсионного эпоксидного лака.....	155
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	167
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК.....	170
СТАТЬИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ НАУЧНЫХ ЖУРНАЛАХ	170
П Р И Л О Ж Е Н И Я	181
SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION	212

ПЕРЕЧЕНЬ УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АС	ДЭГ-1
Na-АК-5100	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=5100 г/моль
Na-АК-8000	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=8000 г/моль
Na-АК-15000	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=15000 г/моль
ДГСС	Na-дигексилсукционатульфонат
E2	Алкил полиэтиленгликолевый эфир этиленоксида, Emulsogen LCN-287
E7	Акриловый полимер в бутилдигликоле, Edaplan 470
E9	Высокомолекулярный блоксополимер в бутилдигликоле, Edaplan 490
ККМ	Критическая концентрация мицеллообразования
M-5	Соль поликарбоновой кислоты, Metolat 514
НС	NPPN 631
НФДСН	Нафталинформальдегид сульфонат натрия
ОС-20Б	Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, где n=18
ОС-20В	Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, где n=14-18
ПАВ	Поверхностно-активное вещество
ПЭПА	Полиэтиленполиамин
T-1	Неионогенный полиуретан в органическом растворителе
T-2	Неионогенный полиуретан в воде
ЭД1	CHS Ероху 520
ЭД2	ЭД 20
ЭД22	ЭД 22
ЭД3	CHS Ероху 530
ЭД4	NPEL 134
ЭД5	DER 330
ЭД7	NPEL 127
ЭД8	NPEL 128

ЭС	Эпоксидная смола
ЭО	Эпоксидный олигомер

ВВЕДЕНИЕ

Среди различных типов водных дисперсных систем, эмульсии или дисперсии (жидкость/жидкость), как в области фундаментальных исследований, так и при решении прикладных задач занимают одно из ведущих мест. Они представляют собой коллоидные системы с подвижными границами фаз, получаемые многочисленными методами, а значит, имеющие самые разнообразные свойства. Данный вид коллоидной системы является весьма распространенным продуктом, имеющим большие объемы применения во многих отраслях народного хозяйства: в лакокрасочной промышленности (водоразбавляемые пленкообразователи), в парфюмерии и косметики (кремы, гели, пасты), в топливно-энергетической, дорожно-строительной, фармацевтической и других отраслях. Трудно переоценить их значение для получения мезо- и микропористых сорбентов, ферментативного каталитического синтеза соединений, изготовления взрывчатых веществ, моторных топлив, высокопористых полимерных материалов.

Широкое использование эмульсионных технологий во многих отраслях промышленности определяет и необходимость дальнейшего, более глубокого изучения физико-химических процессов в данных дисперсных системах, направленных на улучшение качества и потребительских свойств конечного продукта. Особенно большое применение в последние годы в качестве пленкообразователей для производства лакокрасочной продукции и в индустрии строительных материалов находят водные дисперсии (эмульсии) эпоксидных смол ВДЭС, так называемые искусственные латексы. Кроме необходимости повышения качества продукции это обусловлено также решением экологических и технологических проблем, связанных с опасностью применения в значительных объемах токсических, пожаро-взрывоопасных летучих растворителей (ЛР). Поэтому в последние годы в высокоразвитых странах все большее внимание уделяется исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем диспергирования эпоксидных олигомеров в воде с применением поверхностно-активных веществ.

Получение водных дисперсий эпоксидных смол (ЭС) связано с необходимостью решения ряда задач, первой из которых является выбор исходной эпоксидной смолы. Второй проблемой является выбор приемлемого эмульгатора, способного обеспечить наименее затратное эмульгирование, создание устойчивой во времени водной дисперсии с

сохранением всех положительных свойств ЭС. Решение третьей проблемы направлено на эффективное распределение эпоксидного олигомера и эмульгатора в дисперсионной среде, т.е. выбор наиболее эффективного способа диспергирования. Важным также является обеспечение оптимальных условий отверждения эмульсий эпоксидных смол с целью создания устойчивого и прочного адгезионного покрытия.

На диспергированные эпоксидные олигомеры, распределенные в виде капель в дисперсионной среде, имеющие сильно развитую поверхность на границе раздела фаз, оказывают существенное влияние такие процессы, как адсорбция ПАВ, кинетика агрегирования их, реакции функциональных групп, конформационное поведение макромолекул, образующихся при получении дисперсий. Важнейшей характеристикой поверхности смол является межфазная энергия Гельмгольца, т.е. свободная энергия, зависящая от относительной величины молекулярного притяжения между граничащими фазами. Поэтому одним из важных параметров получения устойчивых во времени дисперсий эпоксидной смолы в воде будет являться достижение минимальной энергии на границе раздела фаз, характеризующийся суммарной свободной поверхностной энергией взаимодействующих веществ.

В данном направлении ведутся интенсивные исследования с целью создания новых способов эмульгирования промышленных полимеров в воде, в частности, эпоксидных, и разработке на их базе современных рецептур материалов с высокими защитными функциями и низкими содержанием летучих растворителей. Однако информация о них носит часто фрагментарный характер. По этой причине до сих пор в этой области нет ясного представления о влиянии химической природы и строения смол на их способность эмульгироваться в воде с образованием достаточно стабильных дисперсий (эмульсий). Актуальным также остается вопрос установления закономерностей влияния природы и содержания эмульгирующих и стабилизирующих веществ на коллоидно-химические свойства эпоксидных дисперсий и оптимизации условий их отверждения для достижения требуемого качества покрытий. Накопление экспериментального материала, его анализ и интерпретация, позволяющие пролить дополнительный свет на существующие проблемы в области эмульгирования промышленных полимеров, их переработки и являлось основной целью данного исследования. Исследованию и производству отечественных экологически чистых и пожаробезопасных пленкообразователей на

основе эпоксидных искусственных латексов для лакокрасочных материалов, а также адгезивных, гидроизоляционных, гидрофобизирующих и пластифицирующих композиций для строительной индустрии, к сожалению, не уделялось должного внимания, хотя оно является одним из приоритетных направлений развития данных отраслей народнохозяйственного комплекса Республики Беларусь.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Связь работы с крупными научными программами, темами

Диссертационная работа выполнялась в лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов Института общей и неорганической химии НАН Беларуси в соответствии со следующими заданиями:

1. Задание «Исследовать, разработать и наладить опытно-промышленное производство водных дисперсий на основе эпоксидных или полиуретановых смол (лаков), которые будут использованы в качестве связующих для водоразбавляемых лакокрасочных материалов» подпрограммы «Химия в строительстве» ГНТП «Химические технологии и строительные материалы» (№ гос. регистрации 20065523, 2005-2010 гг.);

2. Задание 1.05 «Разработка коллоидно-химических основ водно-дисперсионных и порошковых композиций, гидрофобизирующих и упрочняющих материалов на их основе с широким спектром защитных и функциональных свойств» ГПНИ «Химические технологии и материалы» (№ гос. регистрации 20111928, 2011-2015 гг.);

3. Мероприятие 12 «Исследование, разработка и внедрение новых экологически безопасных составов и технологии нанесения комплексного антикоррозионного покрытия для защиты металлопродукции» подпрограммы 2 «Освоение в производстве новых и высоких технологий» Государственной программы «Наукоёмкие технологии и техника» на 2016–2020 годы (договор № 1/17-12 от 03.04.2017 г.).

Диссертационная работа включает исследования, соответствующие приоритетному направлению научно-технической деятельности в Республике Беларусь на 2016–2020 годы «Промышленные и строительные технологии и производство: новые многофункциональные материалы, специальные материалы с заданными свойствами» (Указ Президента Республики Беларусь от 22.04.2015 г. № 166).

Цель и задачи исследования

Цель работы – установить физико-химические закономерности эмульгирования эпоксидных смол в водных растворах и разработать научные основы регулирования коллоидно-химических свойств эмульсий и новые области их применения.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие конкретные задачи:

1) Исследовать влияние способов эмульгирования на агрегативную устойчивость водных эпоксидных дисперсий;

2) Установить закономерности влияния химии природы эмульгаторов на тип и свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров;

3) Исследовать влияние химического строения эпоксидных олигомеров на коллоидно-химические свойства получаемых водных дисперсий;

4) Исследовать закономерности процессов химического отверждения водных дисперсий эпоксидных олигомеров с целью получения пленок и покрытий;

5) Осуществить поиск новых областей практического применения полученных эпоксидных дисперсий с целью внедрения их в производственный процесс:

5.1) Разработать инъекционные и гидрофобизирующие обмазочные составы для гидроизоляционных перемычек горнорудных шахт и исследовать их свойства;

5.2) Изучить влияние состава и концентрации солевых растворов на свойства гидроизоляционных покрытий;

5.3) Разработать композиции и технологии их нанесения с целью создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах;

5.4) Разработать водно-дисперсионный эпоксидный лак, исследовать его коллоидно-химические и эксплуатационные свойства

Объекты исследования – эпоксидные олигомеры, поверхностно-активные вещества, стабилизаторы, отвердители.

Предмет исследования – закономерности взаимодействия компонентов водных дисперсий эпоксидных олигомеров с целью создания материалов с регулируемыми свойствами.

Научная новизна

Впервые осуществлен коллоидно-химический подход к рассмотрению вопросов, связанных с агрегативной устойчивостью и коагуляцией водных эпоксидных дисперсий, что позволило разработать принципы их технологической переработки для создания новых материалов с заданными свойствами: гидрофобных, термостойких и

антикоррозионных покрытий, пропиточных составов с улучшенными характеристиками и др.

Положения, выносимые на защиту

1. Характер зависимости агрегативной устойчивости эпоксидных дисперсий от способов и технологических режимов их эмульгирования.

2. Закономерности влияния химической природы ПАВ на процесс эмульгирования эпоксидных олигомеров в водных средах.

3. Установленную взаимосвязь между устойчивостью и реологическими свойствами водных дисперсий эпоксидных олигомеров и их химическим строением.

4. Новые области применения полученных пленкообразователей и связующих на основе водных дисперсий эпоксидного олигомера в народнохозяйственном комплексе Республики Беларусь.

Личный вклад соискателя

Личный вклад автора заключался в поиске, систематизации и анализе литературных данных по теме диссертации, в выполнении эксперимента, математической обработке полученных данных, анализе результатов исследований и подготовке научных публикаций. Совместно с Кошеваром В.Д. осуществлялись планирование исследований, постановка задач и подготовка материалов для научных публикаций. Участие сотрудников лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ИОНХ НАН Беларуси заключалось в совместных экспериментах и проведении физико-химических исследований.

Апробация диссертации и информация об использовании ее результатов

Основные результаты исследований докладывались на:

1. Международной научно-технической конференции молодых ученых «Новые материалы, оборудование и технологии

промышленности» (Могилев, Белорусско-Российский Университет, 2010 г.);

2. Молодежном инновационном форуме «ИНТРИ»-2010 (Минск, ГУ «БелИСА», 2010 г.);

3. 80-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием) (Минск, БГТУ, 2016 г.);

4. IV Международной научно-практической конференции по безопасности дорожного движения и выставке «Доркомэкспо – 2016» (РФ, Москва, ВДНХ, 2016 г.).

5. Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов, магистрантов и студентов «Инновации в строительстве и эксплуатации дорожно-строительного комплекса» (Минск, БНТУ 2017 г.)

Опубликованность результатов диссертации

Результаты диссертации изложены в 15 научных публикациях, в том числе в 7 научных статьях в журналах перечня ВАК, 4 статьях в сборниках трудов материалов конференций, 2 тезисах докладов на научных конференциях, 2 патентах на изобретение РБ. Общий объем опубликованных работ составляет __ авторских листов.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, общей характеристики работы, 5 глав с краткими выводами по каждой главе, заключения и библиографического списка. Общий объем диссертации составляет 199 страниц, в том числе 57 рисунков, 44 таблиц и 11 приложений. Библиографический список на 7 страницах содержит 97 наименований цитируемой литературы, включая 15 публикаций соискателя.

1. ГЛАВА

ВОДНЫЕ ДИСПЕРСИИ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ

(обзор литературы)

Производство водоразбавляемых и, в особенности, водно-дисперсионных строительных красок (ВДК) является одним из наиболее прогрессивных технических направлений в современной мировой лакокрасочной промышленности. Об этом свидетельствует их значительная доля (более 40 %) в общем объеме выпуска лакокрасочных материалов (ЛКМ) в экономически развитых странах мира. Главным потребителем ВДК является промышленное и гражданское строительство. Стремительному развитию рынка водно-дисперсионных материалов способствовало принятие директивы Европейского парламента № 2004/42/ЕС по снижению объемов использования летучих токсичных органических растворителей для создания ЛКМ с целью улучшения экологической обстановки [1].

Основная масса водно-дисперсионных ЛКМ в настоящее время приходится на составы, которые включают в качестве пленкообразователя синтетические латексы: дисперсии поливинилацетата, стиролбутадиеновые и акриловые сополимеры. Однако материалы не удовлетворяют растущую потребность строительной отрасли. В частности, даже эмульсионные акриловые краски, обладающие наиболее высокой атмосферостойкостью, имеют ограниченные защитные свойства. К тому же дефицит на мировом рынке акриловых пленкообразователей требует поиска новых путей решения этой сырьевой проблемы. Кроме того, синтетические латексы не всегда отвечают требованиям практики по физико-механическим свойствам, в особенности, при изготовлении на их основе антикоррозионных покрытий. В последние годы в высокоразвитых странах все большее внимание уделяется исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных олигомеров и полимеров в воде с применением различных поверхностно-активных веществ. К таким системам, прежде всего, относятся водные дисперсии на основе алкидных, эпоксидных, уретановых и эпоксидно-уретановых смол (лаков) [2–6]. По сравнению с традиционными синтетическими искусственные латексы обладают заметно более высокими техническими характеристиками

(водопроницаемостью, адгезией, твердостью, истираемостью, и др.), что делает их весьма перспективными для получения лакокрасочных материалов декоративно-защитного действия нового поколения.

В настоящем обзоре литературы проведен анализ мирового опыта производства и применения водных дисперсий полимеров, полученных синтетическим или искусственным путем, показаны основные тенденции использования их при создании эффективных декоративно-защитных составов.

1.1 Современные представления о свойствах водных дисперсий органических пленкообразующих веществ

Высокомолекулярные соединения в водных средах могут применяться в виде раствора или дисперсии. Для растворения в воде макромолекулы полимера должны содержать ионные группы (карбоксильные, аммониевые) или значительное количество неионных гидрофильных групп либо сегментов (гидроксильные, карбонильные, аминные, амидные группы и/или полиэфирные цепи). Если гидрофильность полимерной молекулы недостаточна для образования истинных растворов (гидрозолей), несколько полимерных макромолекул ассоциируются в крупные агрегаты и образуют вторичные коллоидные системы – гидрогели. Еще более крупные агрегаты полимерных частиц образуют дисперсии (эмульсии) [7, 8].

Различают первичные и вторичные полимерные дисперсии. Первичные – получают полимеризацией мономеров в жидкой фазе (синтетические латексы) [9], в том числе эмульсионной полимеризацией в воде. Вторичные полимерные дисперсии получают путем эмульгирования уже готового полимера (искусственные латексы) [10]. И те и другие являются термодинамически неустойчивыми системами, так как частицы дисперсной фазы высокой поверхностной энергии и имеют тенденцию к ее минимизации за счет агломерации, коагуляции или оседания. Для предотвращения этих явлений используют разные комбинации эмульгирующих и стабилизирующих веществ, придавая системам кинетическую устойчивость.

По механизму действия все эмульгаторы и стабилизаторы, применяемые для получения водных дисперсий пленкообразующих веществ, можно разделить на несколько видов:

- адсорбируемые эмульгаторы (как правило, мицеллообразующие дифильные ПАВ);

- полимеризуемые ПАВ, входящие в состав образующейся полимерной цепи и неспособные ни десорбироваться, ни вымываться из полимерной пленки при ее эксплуатации, сохраняя уровень ее гидрофильности постоянным (виниловые производные жирных кислот $C > 10$, акриловые эфиры полиэтоксиспиртов и др.);

- летучие, удаляемые из покрытий в процессе сушки соединения, например ацетиловый спирт (3,5-диметил-1-гексин-3-ол) и т.п.;

- эмульгаторы-отвердители, используемые в технологии применения эпоксидных и полиуретановых двухупаковочных лакокрасочных материалов.

Устойчивость водных дисперсий (эмульсий) определяется факторами, общими для эмульсий и дисперсий низкомолекулярных веществ, которые описаны в классических учебных пособиях и монографиях по коллоидной химии [11–14]. Различают агрегативную и кинетическую устойчивость дисперсных систем. Агрегативная устойчивость – это способность сохранять во времени размер частиц, которая служит главным и основным показателем качества и водных дисперсий полимеров при практическом их использовании. Высокая удельная поверхность частиц, определяющая свойства дисперсий как коллоидных систем, обуславливает значительную величину свободной поверхностной энергии. Все самопроизвольные процессы в дисперсиях ведут к сокращению межфазной поверхности раздела, т.е. вначале к обратимой агломерации частиц. С образованием агрегатов, которые далее коалесцируют и этот процесс становится необратимым [15]. Способность системы определенное время сохранять постоянную концентрацию дисперсной фазы, благодаря участию ее в независимом броуновском движении, называется кинетической (седиментационной) устойчивостью. Таким образом, потеря кинетической устойчивости (гелеобразование, коагуляция) не всегда ведет к ее «гибели» и может быть обратимой. Потеря же дисперсной системой агрегативной устойчивости вызывает необратимые процессы [16, 17].

Стабильность водных дисперсий полимеров достигается путем введения в их состав поверхностно-активных веществ (ПАВ) как ионогенного, так и неионогенного типа. Частицы дисперсий, стабилизированных ионогенными ПАВ, электрически заряжены и обладают электрофоретической подвижностью. На электрофоретическую подвижность частиц дисперсной фазы оказывает влияние рН среды. В случае применения анионоактивных ПАВ электрофоретическая подвижность снижается при подкислении. В

определенных случаях может произойти даже перезарядка полимерных частиц. Отмечено [18], что в той области рН, где электрокинетический потенциал (ξ -потенциал) падает до низких значений, приближающихся к нулю, полимерная дисперсия (латекс) теряет устойчивость и коагулирует.

Для создания устойчивых водных дисперсий большое значение имеет природа полимера, межфазные взаимодействия, энергия адсорбции введенного поверхностно-активного вещества. Агрегативная устойчивость водной дисперсии полимера сильно зависит от степени насыщенности границ раздела глобула полимера/вода молекулами ПАВ.

Дестабилизация водных дисперсных систем, приводящая к их коагуляции, может быть вызвана изменением состояния адсорбционного слоя частиц дисперсной фазы под влиянием введенного электролита, температурными или механическими внешними воздействиями и т.д. Показано [19], что коагуляция адсорбционно ненасыщенных латексов протекает в две стадии. На первой стадии уменьшается энергетический барьер электростатической природы, частицы агломерируют и на поверхности первичных агрегатов образуется насыщенный адсорбционный слой. Вторая стадия, включающая скрытые структурные изменения в адсорбционных гидратных защитных слоях, связана с преодолением неэлектростатической составляющей энергетического барьера.

Часто на практике используется самоэмульгирование полимерных систем. В этом случае макромолекулы должны содержать гидрофильные группы, способные ориентироваться на поверхности раздела фаз, понижая межфазное натяжение, или химически взаимодействовать с водной фазой. Тогда, при достаточной гидрофобности основной части макромолекулы и органической фазы в целом, эти группы играют роль встроенного эмульгатора, и в результате интенсивного перемешивания полимерной и водной фаз может произойти эмульгирование в отсутствие постороннего поверхностно-активного вещества [8]. Если эмульгированию подлежит гидрофобная полимерная система, то диспергирование должно сопровождаться введением эмульгатора, хорошо адсорбирующегося данной поверхностью раздела и создающего барьер, высота которого достаточна для предотвращения флокуляции образовавшихся частиц. Часто для перевода реальных гомогенных полимерных систем в водную эмульсию или латекс на практике прибегают к довольно сложной

последовательности механических, физико-химических и химических воздействий [10].

Дисперсии полимеров характеризуются неньютоновским течением, которое проявляется в отклонениях от прямолинейной зависимости напряжения от скорости сдвига при малых напряжениях и заметной тиксотропии. Неньютоновское течение дисперсий связана с величиной частиц дисперсии, их распределением, природой и количеством ПАВ и рядом других факторов, влияющих на структурообразование в дисперсных системах [16].

Важным технологическим показателем водных дисперсий полимеров, особенно используемых в лакокрасочной промышленности, является пленкообразующая способность. Под пленкообразованием из дисперсий понимается процесс слипания частиц при удалении дисперсионной среды с образованием однофазной сплошной пленки. Этот процесс по своей природе имеет много общего с обычной коагуляцией дисперсии. Способностью к пленкообразованию обладают лишь дисперсии, полимер которых находится в высокоэластическом или вязкотекучем состоянии.

При формировании покрытий посредством удаления воды различают три стадии [10, 20, 21]. Первая стадия – образование промежуточного геля, характеризующаяся сближением частиц и усилением взаимодействия между ними. Вязкость материала резко повышается, он становится пастообразным, содержание жидкой фазы в нем не превышает 30 %. Этот процесс носит обратимый характер.

Вторая стадия – синерезис (сжатие) промежуточного геля. На данной стадии происходит дальнейшее удаление воды из пленки и разрушение имеющихся на поверхности глобул адсорбционно-гидратных оболочек. Частицы деформируются: теряют шарообразную форму и принимают вид плотно уложенных многогранников.

Третью стадию составляют аутогезионные процессы, заключающиеся в ликвидации межфазной границы, то есть слиянии глобул.

При этом содержащиеся на их поверхности ПАВ либо растворяются, либо вытесняются из межглобулярного пространства, образуя самостоятельную фазу. Слияние глобул при пленкообразовании происходит под влиянием многих действующих сил: капиллярного давления жидкости, поверхностного натяжения на границе полимер/вода, межмолекулярного взаимодействия.

Определяющая роль, однако, отводится капиллярному, или межчастичному давлению.

Несмотря на то, что последние двадцать лет в Соединенных Штатах Америки и Европе активно проводятся исследования по разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования олигомеров или полимеров в воде с применением поверхностно-активных веществ (искусственные латексы) [22-28], в Республике Беларусь исследованию, разработке способов получения и применения искусственных латексов стали уделять внимание лишь с 2008 г. [29].

1.2. Способы получения водных (эмульсий) дисперсий эпоксидных пленкообразующих полимеров

Первые водные эпоксидные дисперсии появились около 30 лет назад [30]. Они, как правило, производились на строительной площадке в далеко не идеальных условиях. Смеси растворов смол с эмульгаторами поставлялись производителями сырья. Отверждающие агенты, использовавшиеся в данных дисперсиях, обычно являлись стандартными продуктами, растворимыми в воде. Получение композиции производилось путем диспергирования пигментов и наполнителей в отверждающем агенте. Подобные водные системы, обычно называемые системами первого поколения, в большинстве случаев были не устойчивыми из-за относительно больших размеров частиц [31]. Значительно улучшила качество водных дисперсий эпоксидной смолы разработка нового состава отверждающего агента, в котором отвердитель выступал в качестве эмульгатора для эпоксидной смолы [32]. Однако, в технологии использовались преимущественно растворы жидких или твердых эпоксидных смол, содержащие значительные количества органического растворителя. В последнее время на рынке возросла доля дисперсий эпоксидных смол промышленного производства с более совершенными способами получения, включающими отгонку растворителя [33].

1.2.1. Промышленные смолы для получения водоразбавляемых пленкообразователей

Класс эпоксидных соединений достаточно широк [34-37], однако в промышленности в качестве основного связующего клеев, лакокрасочных и многих строительных материалов нашли применение

главным образом продукты взаимодействия различных диолов (дифенолов, диоксибензолов) и полифенолов с эпихлоргидрином. Среди олигомерных продуктов со средними молекулярными массами от 300 до 4000 доминирующее положение занимали диановые смолы.

В 60-х годах были созданы полиоксиэфир с молекулярными массами от $2 \cdot 10^4$ до $10 \cdot 10^4$, получаемые конденсацией диана (или другого ароматического диола) с эпихлоргидрином и образующие с указанными олигомерами единый гомологический ряд [35].

К эпоксидным смолам также относят алициклические соединения, имеющие несколько эпоксидных групп, из которых хотя бы одна находится в цикле. Это в основном не олигомеры, а индивидуальные соединения, получаемые окислением органических молекул с ненасыщенными связями. Таким же путем получают и олигомерные эпоксидированные полиолефины, в молекулах которых эпоксидные группы расположены вдоль основной цепи. Все перечисленные продукты производят в промышленных масштабах.

Таким образом, в научной и технической литературе понятие «эпоксидные смолы» включает индивидуальные соединения, олигомеры и некоторые линейные полимеры.

Эпоксидные смолы представляют собой жидкие, вязкие или твердые прозрачные термопластичные продукты от светлого до темно-коричневого цвета. Они легко растворяются в ароматических растворителях, сложных эфирах, ацетоне, но не образуют пленок, так как не твердеют в тонком слое (пленка остается термопластичной).

При действии на эпоксидные смолы соединений, содержащих подвижный атом водорода, они способны отверждаться с образованием трехмерных неплавких и нерастворимых продуктов, обладающих высокими физико-техническими свойствами. Таким образом, термореактивными являются не сами эпоксидные смолы, а их смеси с отвердителями и катализаторами. В качестве отвердителей для эпоксидных смол применяются различные вещества: диамины (гексаметилендиамин, метафенилендиамин, полиэтиленполиамин), карбоновые кислоты или их ангидриды (малеиновый, фталевый) [34].

Эпоксидные материалы превосходят другие продукты по стойкости к химическому воздействию коррозии, износостойкости, очень низкой усадке и соответственно деформации, низкой чувствительности к влаге при отверждении, возможности регулировать скорость отверждения при комнатной температуре и адгезии к подложкам различных типов. Эти свойства определяются строением

макромолекулы, и главным образом – наличием эпокси- и других функциональных групп. Содержание эпокси групп в смоле определяет количество отвердителя, необходимое для отверждения.

Наиболее широкое распространение получили эпоксидные диановые смолы благодаря наличию двух видов функциональных групп эпоксидных и гидроксильных, что позволяет производить их отверждение различными классами органических, неорганических и элементарноорганических соединений, количество которых исчисляется многими тысячами.

При использовании различных отвердителей и применении диановых смол с различной длиной молекулярной цепи, можно изменять в широких пределах физико-механические свойства получаемых полимеров – от резиноподобных в обычных условиях материалов до жестких, высокопрочных и высокомодульных, сохраняющих свои прочностные показатели в условиях длительного воздействия температур до 200°C и выше.

Реакционноспособными разбавителями эпоксидных диановых смол, не снижающими физико-механических свойств и химической стойкости получаемых материалов, являются моноэпоксида или алифатические эпоксидные смолы. Алифатические эпоксидные смолы одновременно используют также в качестве модификаторов диановых смол, обеспечивая при этом повышение относительного удлинения и ударной вязкости получаемых полимеров. В качестве других модификаторов диановых смол используют полиэфирные смолы, галоидированные полиолефины, поливинилкетали, кремнийорганические и фурановые смолы, каучуки и др. Однако наиболее широко применяются полиэфирные смолы.

Одним из наиболее продуктивных способов, модификации эпоксидных полимеров, особенно в плане придания тепло-, термо- и огнестойкости, является введение элемент- и металлсодержащих соединений [37-40].

Эпоксидные полимеры являются идеальными пленкообразователями для лакокрасочных материалов с высоким сухим остатком [41]. Таким образом существует достаточно большой ассортимент выпускаемых в промышленном масштабе эпоксидных полимеров для получения их водных дисперсий.

1.2.2. Способы получения водных дисперсий эпоксидных смол

Принципы эмульгирования смол могут быть различны. Это может быть эмульгирование при перемешивании непосредственно смолы, если она имеет достаточно низкую вязкость, или раствора смолы в органическом растворителе с последующей отгонкой последнего или без нее. Разработан метод эмульгирования при перемешивании расплавленных смол с водным раствором эмульгатора, способствующий образованию более мелких частиц [42].

Эмульсии, получаемые механическим диспергированием, характеризуются очень широким распределением частиц по размеру. Согласно закону Стокса [11], скорость седиментации дисперсных систем определяется соотношением:

$$u = \frac{2g(\rho_{д.ф.} - \rho_{д.ср.})r^2}{9\mu} \quad (1)$$

где: g – ускорение свободного падения, м/с²;
 $\rho_{д.ф.}$ – плотности дисперсной фазы, кг/м³;
 $\rho_{д.ср.}$ – плотность дисперсионной среды соответственно, кг/м³;
 r – радиус частиц, м;
 μ – динамическая вязкость среды, Па·с.

Ввиду того, что средой в которой производится диспергирование, является вода, имеющая вязкость около 1 мПа (25°С), при обычной плотности эмульгируемых полимеров и предполимеров (1100 – 1150 кг/м³) максимальный диаметр частиц для получения седиментационно-устойчивых эмульсий со скоростью седиментации 1 мм за 24 ч составляет 0,33-0,38 мкм.

Существует метод, заключающийся в размалывании полимера до мелких частиц и медленном добавлении к ним раствора ПАВ до получения густой однородной смеси, размалываемой затем на шаровой мельнице до образования тонкой суспензии.

Принципиально иным методом является введение в молекулу смолы различных групп, придающих ей способность самоэмульгироваться [43-44]. Так, смола может содержать карбоксильные группы, которые при нейтрализации способствуют образованию ее эмульсий. Избыток гидроксильных или эпокси групп

может также сообщать смоле способность эмульгироваться при низких энергетических затратах. При определенных условиях наличие аминогрупп приводит к образованию эмульсии катионного типа. В большинстве случаев при сушке или термоотверждении протекают вторичные реакции этих групп, приводящих к конденсации, для осуществления которой часто требуется катализатор.

Водоразбавляемые эпоксидные смолы, получают введением в молекулу гидрофильных фрагментов, сообщающих полимеру способность разбавляться водой. Разработаны системы, содержащие водоразбавляемую низкомолекулярную эпоксидную смолу в водной фазе, а также эмульсии высокомолекулярной эпоксидной смолы. Некоторые из этих смол получают в форме высокодисперсных эмульсий или дисперсий с размером частиц 0,1-1,0 мкм; для более гидрофильных продуктов получены коллоидные дисперсии с размером частиц менее 0,1 мкм.

Гидрофильные эпокисмолы на основе бисфенола А имеют гидрофильные фрагменты, встроенные в скелет их макромолекул. Доля таких фрагментов может варьироваться с изменением молекулярной массы смолы. Они характеризуются эпоксидным числом 0,013-0,065 экв. на 100 г и гидроксильным числом 0,3-0,36 экв. на 100 г смолы. Способность таких смол непосредственно разбавляться водой не зависит от степени нейтрализации аминогрупп: смолы более гидрофильные переходят при умеренном перемешивании в водоразбавляемую систему коллоидной степени дисперсности, а смолы менее гидрофильные с более высоким эпоксидным числом при таком же перемешивании самоэмульгируются с образованием более низкодисперсных двухфазных систем.

Высокомолекулярные эпоксидные смолы являются более гидрофобными, чем указанные, и для перевода их в водоразбавляемую форму необходимо ввести специальные эмульгаторы. Кроме того, для этого недостаточно умеренного перемешивания, а необходимо применение высокоскоростных смесителей типа коллоидных мельниц. Получаемые при этом дисперсии или эмульсии имеют размеры частиц до 4 мкм. Однако они не склонны к агломерации в течение продолжительного времени (6–12 мес.).

В общем, водоразбавляемые системы, содержащие более гидрофильные эпокисмолы, очень удобны в работе (устойчивы к замораживанию–оттаиванию, их сухое вещество повторно диспергируется). Однако пленки на их основе не обладают той степенью

химической стойкости, которая характерна для органорастворимых эпоксидных смол. Наоборот, самоэмульгирующиеся смолы (с малым содержанием гидрофильного компонента, встроенного в основную цепь молекулы) и, в еще большей степени, высокомолекулярные смолы, требующие добавления эмульгатора для перевода их в водную эмульсию или дисперсию, характеризуются исключительной химической стойкостью. Технологические свойства таких систем, однако, не так хороши, как систем первого типа – они чувствительны к некоторым растворителям и к замораживанию–оттаиванию.

Термоотверждаемые эпоксидные дисперсии получают различными способами: добавление к ним при перемешивании водорастворимой меламино- или мочевиноформальдегидной смолы и последующим разбавлением водой при продолжительном перемешивании; добавлением воды непосредственно к смоле с последующим введением в систему сшивающего агента и т.п. Сшивающими агентами, помимо указанных, могут служить также смолы резольного типа. Гидрофобные высокомолекулярные смолы получают в водной фазе как в форме дисперсий, так и в виде эмульсий.

Дисперсии смол образуются также при высокоскоростном перемешивании с добавлением в расплавленную смолу водного раствора эмульгатора. В результате образуются высокодисперсные суспензии с концентрацией сухого вещества около 50 %. Другой способ заключается в тонком размоле смолы и медленном добавлении к ней при перемешивании водного раствора эмульгатора до образования густой смеси. Эта смесь затем обрабатывается на шаровой мельнице до образования высокодисперсной суспензии. Водоразбавляемый сшивающий агент вводится в такую систему при легком перемешивании. Дисперсии эпоксидных смол, сшитые меламино- или мочевиноформальдегидными смолами, образуют покрытия, не уступающие по свойствам покрытиям из растворов смол в органических растворителях. Но существенным преимуществом водных эпоксидных дисперсий является полное исключение из системы растворителей. Некоторое количество органического растворителя в эмульсиях смол, обычно не превышающее 20 % от общего содержания летучих веществ, улучшает их технологические свойства, облегчает процесс приготовления, улучшает растекание и смачивание поверхности, но делает их менее безопасными.

Эмульсии эпоксидных смол можно получать добавлением к раствору смол в соответствующей органическом растворителе воды и

эмульгатора неионогенного типа. Полученная смесь гомогенизируется на коллоидной мельнице для образования эмульсии первого рода. После получения эмульсии растворитель может быть отогнан и тогда образуется дисперсия. Размер частиц таких эмульсий составляет 4 мкм и менее. Введение в них сшивающего агента осуществляется различными методами. Например, нерастворимую в воде фенольную смолу можно растворить в органическом растворителе и эмульгировать в воде с помощью соответствующего эмульгатора, а затем смешать с эмульсией эпоксисмолы. В полученной в результате смешивания эмульсионной системе сосуществуют частицы смолы и сшивающего агента. В них может быть введен водорастворимый катализатор кислотного типа, находящийся в водной фазе, вследствие чего систем может оставаться химически стабильной в течение достаточно продолжительного времени (около 1 мес.). При высыхании таких систем должен реализоваться процесс химического взаимодействия между эпоксидной смолой и сшивающим агентом, которые разделены по фазам: это связано с определенными затруднениями и зависит от совместимости полимера, их физического состояния, подвижности макроцепей, степени дисперсности (определяющей поверхность соприкосновения) и т.п.

Для улучшения эксплуатационных и технологических свойств водоразбалаемых лакокрасочных систем на основе эпоксидных смол предлагается использовать смеси эмульсий и суспензий высокомолекулярных гидрофобных смол, получаемых в присутствии эмульгатора, с более гидрофильными эпоксидными смолами, самопроизвольно переходящими в эмульсию или раствор. Конечно, химического взаимодействия реакционноспособных компонентов в таких системах нельзя полностью исключить как из-за возможной диффузии через водную фазу их более низкомолекулярных фракций, так и из-за возможной коалесценции частиц при их столкновении вследствие теплового движения. Поэтому более надежным является применение двухкомпонентных систем. В работе [45] установлено, что дисперсный состав эпоксидных эмульсий зависит от технологического режима их получения. Условия использования водных дисперсий эпоксидных смол исключают возможность применения обычных сшивающих агентов, таких, как ангидриды и амины. Поэтому для этой цели применяются более слабые катализаторы, например полиамиды. Наиболее предпочтительны низкомолекулярные конденсаты эпоксидов с полиамидами, подвергаемые эмульгированию. Такие системы, предложенные вначале в качестве отделочных и импрегнирующих

материалов, приготавливались на основе масел. Сначала эмульгировалось масло, растворенное в органическом растворителе при добавлении уксусной кислоты, потом оно смешивалось с полиамидом, содержащим концевые аминные группы, а затем эмульгировалась вся система с образованием эмульсии катионного типа, в которой можно было эмульгировать вводимую эпоксидную смолу. Содержание сухого вещества в таких системах составляло 35 %, и они могли легко наноситься на поверхность; однако их приготовление требует много времени.

Эмульсии с удовлетворительными свойствами получали на основе полимерных жирных кислот (димеры и тримеры жирных кислот льняного масла) и диэтилентриамин, взятых в соотношениях, соответствующих остаточному аминному числу 80–90, при последующем добавлении 0,3–0,4 экв. муравьиной кислоты. Полученный продукт добавляют в равном отношении к обычной эпоксидной смоле, синтезированной из эпихлоргидрина и бисфенола А (4,4'-изопропилидендифенил). Обе системы растворяются в соответствующих растворителях, например эпокисмола в смеси толуол – метилэтилкетон, а полиамид в смеси толуол – изопропанол. Эмульгирование производят путем добавления воды до тех пор, пока произойдет обращение фаз и содержание органического вещества, включая растворитель, достигнет 33 %.

1.2.3. Влияние эмульгатора на свойства водных дисперсий эпоксидных смол

Эпоксидные смолы являются гидрофобными по своей природе, и поэтому эмульсии, полученные путем эмульгирования эпоксидных смол в воде без добавления ПАВ, представляют собой неустойчивые дисперсные системы. Характерной особенностью дисперсий эпоксидной смолы (как и других дисперсных гетерогенных систем) является сильно развитая поверхность раздела между частицами дисперсной фазы и окружающей их дисперсионной средой. Резкие различия в молекулярной природе и полярности соприкасающихся фаз в системе эпоксидная смола – вода обуславливают высокую избыточную свободную поверхностную энергию межфазной границы. С целью ее снижения дисперсная система стремится к формированию минимальной поверхности раздела фаз и с течением времени расслаивается. Неустойчивость эмульсий можно объяснить значительным межфазным

натяжением на границах раздела фаз эпоксидная смола – вода. Процесс расслоения эмульсий происходит самопроизвольно, поскольку укрупнение частиц дисперсной фазы (коалесценция) сопровождается снижением межфазного натяжения.

Агрегативная устойчивость водных дисперсий эпоксидной смолы обусловлена существованием на поверхности частиц дисперсной фазы глобул адсорбционного слоя ПАВ или стабилизирующих наночастиц [46]. Углеродородные радикалы асимметричных дифильных молекул ПАВ, обладающие молекулярным сродством к гидрофобной поверхности частиц эпоксидной смолы, закрепляются в поверхностном слое, а полярными группами обращены в водную фазу – дисперсионную среду. Это снижает избыточную свободную поверхностную энергию на межфазной границе.

Адсорбционный слой на поверхности частиц дисперсной фазы (эпоксидной смолы), сформированный ПАВ или стабилизирующими наночастицами, например, нанокристаллами целлюлозы [47-49] создает защитный барьер, препятствующий их слипанию при соударениях в процессе броуновского движения. Однако преодоление или устранение этого барьера приводит к коагуляции дисперсной системы. Нарушение устойчивости и коагуляция могут быть вызваны посредством физического или химического воздействия на систему. От состояния и свойств адсорбционного слоя зависят условия взаимодействия частиц эпоксидной смолы.

Одним из общих принципов выбора ПАВ, выступающих в роли эмульгаторов, является максимальная адсорбция на границе раздела: водная фаза – смола или водная фаза – раствор смолы. Если адсорбционный слой образован ПАВ, способным диссоциировать на ионы, то частицы эпоксидной смолы несут на своей поверхности электрический заряд и окружены диффузным двойным электрическим слоем ионов. Общепринятые в коллоидной химии представления о структуре диффузного двойного электрического слоя ионов, возникающего на границе частица – среда, могут быть распространены и на дисперсии эпоксидных смол.

Вопросы, связанные со структурой и свойствами стабилизирующих адсорбционных слоев ПАВ имеют важнейшее значение для коллоидно-химической характеристики водных дисперсий эпоксидных смол.

В работе [50] представлены результаты получения эпоксидных дисперсий в водных растворах ПАВ и исследования коллоидно-

химической устойчивости полученных дисперсий. Установлена высокая эффективность применения смеси неионогенных ПАВ (блоксополимер оксида этилена и оксида пропилена (Synperonic PE/F 108 производства Croda Europe Ltd., Великобритания) и эфир поликарбоксилата (Ethacryl HF производства Coatex, Франция)) для диспергирования эпоксидных смол в водной среде.

Сравнительный анализ влияния неионных (блоксополимеры оксида этилена и оксида пропилена) и анионных (натрий дигексилсукцинатосульфонат, натрий бис-(2-этилгексил)-сукцинатосульфонат) ПАВ на агрегативную устойчивость водных дисперсий низкомолекулярной эпоксидной смолы марки ЭД-20 и свойства противокоррозионных покрытий показал [51], что: продолжительность хранения эмульсий зависит от гидрофильности ПАВ, его количества в эмульсии и соотношения фаз смола – водный раствор; наиболее устойчивые эмульсии получены с блоксополимерами окиси этилена и окиси пропилена наибольшей молекулярной массы (17 000); при содержании до 5 % (масс.) ПАВ оказывает малое влияние на технические свойства покрытий.

Исследования стабильных эпоксидных дисперсий, полученных с использованием анионного ПАВ – натриевой соли непредельной карбоновой кислоты и эпоксидно-диановой смолы марки ЭД-20, пластифицированной эпоксидированным рапсовым маслом [52] показали наличие тесной связи между коллоидно-химическим состоянием ПАВ в дисперсионной среде и агрегативной устойчивостью дисперсий эпоксидной смолы. Результаты исследований позволили сделать вывод о том, что при разработке составов эпоксидных дисперсий необходимо учитывать количество стабилизирующего ПАВ, поскольку изменение концентрации ПАВ в дисперсионной среде приводит к изменению структурно-реологических и электрокинетических свойств межфазной поверхности жидкость – твердое.

Условия использования эпоксидных смол в водных системах не исключают возможность применения обычных сшивающих агентов, таких, как амины [53, 54]. Для этой цели применяются также более слабые катализаторы, например полиамиды. Наиболее предпочтительны низкомолекулярные конденсаты эпоксидов с полиамидами, подвергаемые эмульгированию. Такие системы, предложенные вначале в качестве отделочных и импрегнирующих материалов, приготавливались на основе масел. Сначала эмульгировалось масло, растворенное в органическом растворителе при добавлении уксусной

кислоты, потом оно смешивалось с полиамидом, содержащим концевые аминные группы, а затем эмульгировалась вся система с образованием эмульсии катионного типа, в которой можно было эмульгировать вводимую эпоксидную смолу. Содержание сухого вещества в таких системах составляло 35 %, и они могли легко наноситься на поверхность; однако их приготовление требует много времени [10].

Анализ литературных источников показал, что важнейшее значение для коллоидно-химической характеристики водных дисперсий эпоксидных смол имеют представления о структуре и свойствах стабилизирующих адсорбционных слоев ПАВ. Однако стоит отметить крайне малое количество публикаций с приведенными данными о сравнительной эффективности ПАВ при эмульгировании, устойчивости эпоксидных дисперсий и влиянии ПАВ на физико-механические свойства покрытий.

1.3. Композиционные материалы и покрытия и на основе дисперсий эпоксидных смол и некоторые области их применения

Размер капель эмульсии полимера (смолы), если он не содержит большого количества растворителя, имеет то же значение для образования при ее высыхании сплошной пленки, как и размер частиц при пленкообразовании из латекса. Однако в случае эпоксидных смол, сшиваемых внешним агентом, который вводится также в форме водной дисперсии, размер частиц имеет еще и другое значение: он определяет поверхность контакта между реагирующими компонентами. При сшивании, происходящем при удалении растворителя из растворов предполимеров и сшивающих агентов, подвижность макроцепей обеспечивает большую вероятность молекулярных контактов и полноту реакции. При высыхании водных дисперсий полимеров, не содержащих органических растворителей, подвижность макромолекул недостаточна и контакт со сшивающим агентом может происходить лишь на границе соприкосновения частиц обоих компонентов. В общем случае молекулярная масса полимеров и сшивающих агентов, используемых в таких системах, невысока (от 1000 до 10 000), поэтому модуль их эластичности (даже в отсутствие органического растворителя) намного ниже, чем в синтетических латексах, что облегчает коалесценцию частиц. Однако в настоящее время получены дисперсии смол и высокомолекулярных полимеров, характеризующихся достаточно высоким модулем эластичности. Полнота реакции сшивания возрастает

с понижением модуля эластичности предполимера и с уменьшением размера частиц. Таким образом, степень дисперсности капель эпоксидных смол, эмульгируемых в воде, является важнейшим требованием, предъявляемым к этим системам.

Водные дисперсии эпоксидных смол могут быть использованы в качестве связующих для асбестоволокна, песка, глины, кожевенных отходов. В разбавленном виде (3–10 %) они могут служить в качестве импрегнирующих составов для бумаги, тканей и других пористых поверхностей, придавая обрабатываемому материалу жесткость и водоотталкивающие свойства. Воздействие их на стеклянные волокна придает высокую устойчивость их к изгибу. Водные дисперсии эпоксидных смол можно использовать также для покрытия бумаги и в качестве клеев холодного и горячего отверждения. Разработан ряд водоразбавляемых эпоксидных смол для лакокрасочной промышленности [2].

Стоит отметить, что в последние годы синтетические смолы и материалы на их основе, в том числе, и эпоксидные дисперсии являются серьезными конкурентами битумсодержащих материалов [55-57]. Так гидроизоляционные материалы на основе эпоксидных дисперсий относятся к новому поколению материалов, обеспечивающих как высокие гидроизоляционные, так и антикоррозионные свойства [58, 59].

Краткие выводы к ГЛАВЕ 1.

Обзор литературных данных показывает, что, несмотря на существование в настоящее время достаточно широкого круга пленкообразующих систем, получаемых путем эмульгирования эпоксидных олигомеров или полимеров в воде с применением поверхностно-активных веществ, проблемы, связанные с повышением устойчивости формируемых искусственных латексов и регулированием процессов пленкообразования с целью создания гидрофобных, термостойких и антикоррозионных покрытий, различных пропиточных составов с улучшенными характеристиками, остаются весьма актуальными. Это связано с тем, что большинство исследований носят эпизодический или коммерческий характер, наблюдается большой дефицит научных работ, посвященных исследованию влияния химической природы полимера и эмульгаторов на эффективность эмульгирования и агрегативную устойчивость получаемых водных дисперсий с позиций фундаментальной теории коллоидной химии и физико-химической механики.

Значительное количество публикаций посвящено вопросам, связанным с модифицированием эпоксидного связующего для придания ему специальных свойств, созданию полифункциональных композиционных материалов и технологий их получения с использованием водных дисперсий эпоксидных смол. Однако научные основы подбора компонентов с целью создания оптимальных рецептур до конца практически не разработаны, что связано с недостаточной изученностью закономерностей изменения свойств таких дисперсных систем в зависимости от различных факторов. Особенно малочисленны исследования по проведению сравнительного анализа влияния компонентов эпоксидных дисперсий на их реологические свойства, хотя это является важнейшей задачей для эффективного применения водных дисперсий в качестве пленкообразующих систем в различных отраслях народнохозяйственного комплекса.

Коллоидно-химический подход к рассмотрению вопросов, связанных с агрегативной устойчивостью и коагуляцией водных эпоксидных дисперсий, позволит разработать принципы технологической переработки их для создания новых материалов с заданными свойствами. Усовершенствование существующих и создание новых технологий получения и применения водных дисперсий эпоксидных смол неразрывно связано с разработкой теоретических представлений в области коллоидной химии водных дисперсий промышленных полимеров и с решением существующих экологических проблем.

2. ГЛАВА

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИХ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Объекты исследования и их характеристика

В качестве объектов исследования были использованы следующие выпускаемые в промышленности ингредиенты, применяемые для диспергирования эпоксидных смол в водных растворах и последующего их отверждения:

Эпоксидные олигомеры (ЭО) такие как эпоксидные диановые смолы с различным количеством эпоксидных групп такие как NPEL 127 (ЭД7), NPEL 128 (ЭД8), NPEL 134 (ЭД4), а также новолачную смолу NPPN 631 (НС) производства компании Nan Ya Plastic Corporation (Тайвань); эпоксидная диановая смола CHS Ероху 520 (ЭД1) и CHS Ероху 530 (ЭД3) производства Spolchemie (Чехия); эпоксидная диановая смола ЭД20 (ЭД2) и эпоксидная алифатическая смола ДЭГ-1 (АС) производства АО «ЭНПЦ Эпитал» (Россия).

В таблице 2.1 приведены основные физико-химические свойства смол.

Таблица 2.1. – Физико-химические характеристики образцов смолы

Смола	Эквивалентная масса эпоксидных групп, г/экв	Массовая доля эпоксигрупп, %	Плотность, г/см ³
АС	167,3	25,70	1,177
НС	174,0	24,71	1,210
ЭД7	183,9	23,38	1,167
ЭД8	186,5	23,06	1,169
ЭД4	242,8	17,71	–
ЭД1	187,0	23,03	1,163
ЭД2	205,5	20,95	1,161
ЭД3	180,0	22,80	1,162

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – коммерческие продукты, используемые в качестве эмульгаторов представлены в таблице 2.2.

Все эмульгаторы, кроме Na-АК-5100 находятся в жидком агрегатном состоянии при 20 °С. Эмульгатор Na-АК-5100 находится в

твердом агрегатном состоянии при 20 °С. Также основные эмульгаторы приведены в таблице 2.3.

Стабилизаторы. В качестве стабилизаторов использовали следующие вещества: аэросил-175 (А) (ГОСТ 14922), бентонит (Laviotix P100 «Laviosa Chimica Mineraria S.p.A.»), полиуретановую реологическую добавку (Tego ViscoPlus 3060 «Evonik Industries AG»).

Таблица 2.2. – Перечень эмульгаторов и их условные обозначения

Коммерческое название	Условное обозначение	Описание	Производитель, страна
Poly (sodium acrylate) powder, CAS: 9003-04-7	Na-AK-5100	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=5100 г/моль	Sigma-Aldrich Chemistry, Германия
Poly (acrylic acid, sodium salt) solution	Na-AK-8000	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=8000 г/моль	Sigma-Aldrich Chemistry, Германия
Poly (acrylic acid, sodium salt) solution	Na-AK-15000	Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=15000 г/моль	Sigma-Aldrich Chemistry, Германия
Metolat 514	M5	Соль поликарбоневой кислоты	Münzing Chemie GmbH, Германия
Emulsogen LCN-287	E2	Алкил полиэтиленгликолевый эфир этиленоксида	Clariant, Германия
Edaplan 470	E7	Акриловый полимер в бутилдигликоле	Münzing Chemie, Германия
Edaplan 490	E9	Высокомолекулярный блоксополимер в бутилдигликоле	Münzing Chemie GmbH, Германия
Tafigel PUR 85	T1	Неионогенный полиуретан в воде	Münzing Chemie GmbH, Германия
Tafigel PUR 64	T2	Неионогенный полиуретан в бутилтригликоле/воде	Münzing Chemie GmbH, Германия
OC-20 (марка Б)	OC-20Б	Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, где n=18	Россия

Коммерческое название	Условное обозначение	Описание	Производитель, страна
ОС-20 (марка В)	ОС-20В	Моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, где $n=14-18$	Россия
ДГСС	ДГСС	На-дигексилсукционатсульфонат	Россия
НФДСН	НФДСН	Нафталин формальдегидсульфонат натрия	Россия

Отвердители. Для получения покрытий на основе водных дисперсий эпоксидных смол необходим второй компонент – отверждающий агент. Именно от химического состава и структуры отвердителей в значительной мере зависят свойства покрытий.

Таблица 2.3. – Характеристики эмульгаторов

Эмульгатор	Тип	Содержание активных компонентов, масс. %	Плотность при 20°С, г/мл
Na-АК-5100	анионный	100,0	0,55
Na-АК-8000	анионный	46,4	1,23
Na-АК-15000	анионный	34,8	1,25
М5	анионный	34,0	1,31
Е2	неионогенный	70,0	1,00
Е7	неионогенный	50,0	1,04
Е9	неионогенный	40,0	1,00
Т1	неионогенный	25,0	1,05
Т2	неионогенный	40,0	1,07

В качестве отвердителей использованы:

– продукт TELALIT-180 (производства Münzing Chemie GmbH, Германия), жидкость желтого цвета, растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами с добавлением вспомогательных

растворителей, аминное число 130-150 мг·КОН/г, масса водородного эквивалента 243 г/экв.;

– продукт EPILINK 701 (производства Air Products and Chemicals, Inc., США), представляет собой 55%-й водный раствор, непрозрачная полимерная эмульсия желтого цвета, аминное число 130-165 мг·КОН/г, масса водородного эквивалента 300 г/экв.;

– продукт ДТБ-2 (производства компании «Полимер СПБ», Россия), смесь аминоэфиров сложного состава, вязкая, окрашенная жидкость с характерным аминным запахом;

– продукт ЭПОКСИМ-М (производства компании «Полимер СПБ», Россия), олигомерные аминокамиды сложного состава, не содержащие летучих органических растворителей, вязкая бурая жидкость с характерным аминным запахом;

– продукт Этал 110W аминного типа (производство ЗАО ЭНПЦ Эпитал, Россия), представляющий собой вязкую жидкость светлорыжевого цвета;

– полиэтиленполиами (ПЭПА) марки А (ТУ 2413-010-75678843-2012);

– NC-562 и NC-558 – фенилкаминовые универсальные эпоксиотвердители, содержащие амидо-группы (производство корпорации Кардолойт, США).

Физико-химические свойства некоторых сшивающих агентов представлены в таблице 2.4.

Таблица 2.4. – Физико-химические показатели отвердителей

Марка отвердителя	Химический состав	Растворимость	Аминное число
ДТБ-2	Смесь аминоэфиров сложного состава	Растворим в спиртах, воде и большинстве органических растворителей	–
Эпоксим-М	Олигомерные аминокамиды сложного состава	Хорошо растворим в воде без набухания, в этаноле	300±20 мгКОН/г
EPILINK701	55% водный раствор полиаминамида	Хорошо растворим в воде	130-185 мгКОН/г

Марка отвердителя	Химический состав	Растворимость	Аминное число
TELALIT-180	Растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами	Хорошо растворим в воде	130-185 мгКОН/г
NC-558	Алифатические полиамины, связанные с ароматическим каркасом 3-п-пентадекаденил фенола боковой алифатической цепью	Хорошо растворим в воде	360 мгКОН/г

Коалесцирующие добавки. В качестве коалесцирующих добавок использованы:

- Dalpad Filmer, смесь бутилового эфира трипропиленгликоля и бутилового эфира тетрапропилена;
- NEXCOAT 795, изомерическая смесь 2,2,4-тримети-1,3-пентандиолмоноизобутирата;
- Dovanol PnB, n-бутиловый эфир пропиленгликоля;
- Dovanol DPnB, моно n-бутиловый эфир дипропиленгликоля;
- Бутилцеллозольв, монобутиловый эфир этиленгликоля.

Физико-химические свойства некоторых коалесцентоов представлены в таблице 2.5.

Реологические добавки. В качестве реологических добавок использовали их коммерческие марки: TEGO ViscoPlus 3030, TEGO ViscoPlus 3010. Некоторые свойства добавок показаны в таблице 2.6.

Минеральное вяжущее. В качестве минерального вяжущего использовали портландцемент марки 400Д0 (ОАО «Красносельск стройматериалы», Республика Беларусь). Взятый для исследования цементный клинкер имеет следующий состав в мас. %: CaO – 67, SiO_2 – 0.22, Al_2O_3 – 5.3, Fe_2O_3 – 3, другие компоненты – 3 %.

Таблица 2.5. – Физико-химические показатели коалесцирующих добавок

Торговое название	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Растворимость в воде, масс. %	T _{кип} , °C
Бутилцеллозольв	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,2	∞	171
Dovanol PnB	C ₇ H ₁₆ O ₂	132,2	5,5	171
Dovanol DPnB	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	190,3	4,5	229
Dalpad Filmer	–	138,2	2,5	244
Nexcoat 795	–	–	0,9	254

Таблица 2.6. – Свойства реологических добавок

Марка	Химическая природа	Внешний вид	Вязкость при 23 °C	Содержание нелетучих веществ, %	Описание
TEGO ViscoPlus 3030	Неионный загуститель на основе полуретанов	От прозрачной до мутноватой жидкости	Мах 14000 мПа·с	Около 60	Обеспечивает псевдопластичное поведение. Универсален для различных типов водных лакокрасочных материалов. Не содержит растворителей, алкилфенолэтоксилатов и оловоорганических соединений
TEGO ViscoPlus 3010	Неионный загуститель на основе полуретанов	От прозрачной до мутноватой жидкости	Мах 10500 мПа·с	Около 60	Обеспечивает почти ньютоновское течение. Очень сильное загущение при высоких скоростях сдвига. Универсален для различных типов водных лакокрасочных материалов. Не содержит растворителей, алкилфенолэтоксилатов

2.2. Описание технологического процесса эмульгирования олигомеров

Диспергирование эпоксидных смол осуществляли прямым и обратным способами на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-ЗМПР (Россия) при различных скоростях вращения рабочего вала и

температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, в герметичном гомогенизаторе MPW-302 (Польша) дискового типа, на ультразвуковой диспергирующей установке УЗДН-1УЧ2 (ГОСТ 5.687-70).

В прямом способе диспергирования эмульгатор вводили в водную фазу в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в 2-12 раз. При диспергировании таким образом дисперсную фазу (смола) медленно вводили в дисперсионную среду (вода), содержащую расчетное количество эмульгатора.

При обратном диспергировании расчетное количество дисперсной фазы вводили в начале в концентрированный раствор эмульгатора при непрерывном перемешивании. Затем, при постепенном добавлении расчетного количества дисперсионной среды, происходила инверсия полученной дисперсии второго рода в дисперсию первого рода.

2.3. Методы исследований

2.3.1 Инфракрасная спектроскопия

Для оценки поведения и полноты расходования реакционных групп в процессе эмульгирования олигомеров и их пленкообразования использовали инфракрасную спектроскопию. Методом ИК-спектроскопии анализировали как индивидуальные вещества, так и их различные композиции. Спектры образцов регистрировали на ИК-спектрометре FTIR SPEKTROMETER с Фурье-преобразованием серии М 2000 фирмы «MIDAC» (США). Обработку спектров проводили с помощью программного обеспечения Grams/32 фирмы «Galactic» (США). Разрешение прибора $\text{Res}=4 \text{ см}^{-1}$. Спектры снимали в области $4000\text{-}450 \text{ см}^{-1}$. Для этого образцы наносили на стекло с последующим получением пленки.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенограммы получены на дифрактометре ДРОН-3 (CuK_2 -излучение).

2.3.3 Дифференциально-термический анализ

Дифференциально-термический анализ выполняли на приборе NETZSCH STA 409 PC/PG при скорости подъема температуры 1 °С/мин в атмосфере азота.

2.3.4 Тензиометрический метод

Тензиометрический метод использовали для определения поверхностного натяжения водных растворов ПАВ (эмульгаторов). Исследования проводили с использованием автоматического прибора «Процессор Тензиометр К-100 МК 2» (KRUSS, Германия). Расчет параметров производился при помощи программного обеспечения LabDesk™. При определении силы поверхностного натяжения использовались поправочные коэффициенты из таблиц Харкинса и Джордана. В качестве инструмента измерения применяли стандартное платиновое кольцо, параметры которого представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7. – Геометрические параметры платинового кольца

Радиус кольца R, мм	9,544
Радиус сечения проволоки r, мм	0,185
Длина смачивания L, мм	119,946

В основе метода лежит определение максимальной силы F_{max} при удалении кольца от поверхности, смачивающей его жидкости [60] (рисунок 2.1).

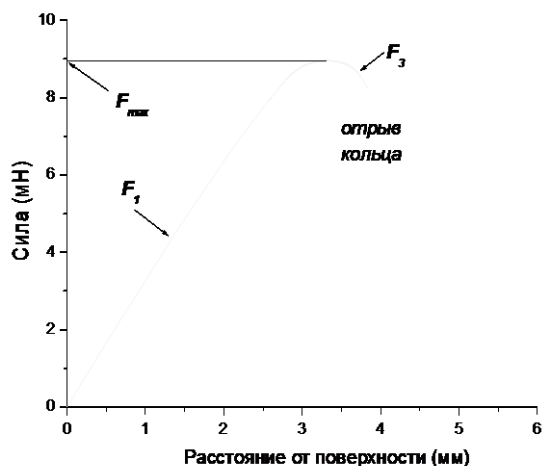


Рисунок 2.1. – Изменение силы в зависимости от перемещения кольца

Уравнение поверхностного натяжения имеет вид [60]:

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta}, \quad (2.1)$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м;

F_{\max} – максимальная сила, мН;

F_V – сила, учитывающая вес поднимаемой жидкости, мН;

L – длина смачивания, м;

θ – угол смачивания, град.

Для расчета реальной величины поверхностного натяжения водных растворов ПАВ использовали коэффициент коррекции Харкинса-Джордана, учитывающий вес жидкости, поднимаемой кольцом [61]. Таким образом, поверхностное натяжение рассчитывали по формуле [60]:

$$\sigma = \sigma^* \cdot K = \frac{F_{\max}}{2\pi \cdot (R + r)} \cdot K, \quad (2.2)$$

где σ – реальная величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м;

σ^* – измеренная величина поверхностного натяжения жидкости, мН/м;
 F_{max} – максимальная сила, мН;
 R – радиус кольца, м;
 r – радиус сечения проволоки, м;
 K – коэффициент коррекции Харкинса-Джордана.

Определение поверхностного натяжения проводили при постоянном значении рН (2 или 3,5), что исключает влияние гидролиза на точность измерения разбавленных растворов.

По результатам тензиометрических измерений (ПРИЛОЖЕНИЕ Г) после построения изотерм поверхностного натяжения нами были определены максимальная адсорбция на границе раздела раствор – воздух (Γ_m), критическая концентрация мицеллообразования (C_k), свободная энергия адсорбции Гиббса (G), площадь приходящаяся на молекулу или ион амина в поверхностном слое (S_m), гидрофильно-липофильный баланс ($ГЛБ$) и поверхностная активность (g).

Для расчета предельной адсорбции ПАВ использовали традиционное уравнение Гиббса в виде [62]:

$$\left(d\sigma / \ln C\right)_T = -RT\Gamma \quad (2.3)$$

поскольку измерение поверхностного натяжения проводилось в присутствии избытка электролита – соляной или фосфорной кислоты [63].

Критические концентрации мицеллообразования найдены как точки максимальной кривизны на зависимости $\sigma = f(\lg C)$.

Свободную энергию адсорбции Гиббса рассчитывали согласно [60]:

$$G = RT \ln \frac{C_k}{M} \quad (2.4)$$

где M – молярность растворителя (в случае воды $M=55,5$ моль/л).

Поверхностная активность определялась как [11]:

$$g = \lim_{C \rightarrow 0} \left(- \frac{d\sigma}{dC} \right) \quad (2.5)$$

По значениям Γ_m рассчитывали посадочные площадки S_m адсорбированной молекулы или иона ПАВ [64]:

$$S_m = \frac{1}{\Gamma_m \times N}, \quad (2.6)$$

где N – число Авогадро.

$\Gamma_{ЛБ}$ исследуемых ПАВ рассчитывали с использованием критических концентраций мицеллообразования C_k [65] в соответствии с уравнением:

$$\ln C_k = -16,33 + 0,718 \times \Gamma_{ЛБ} \quad (2.7)$$

2.3.5 Определение типа эмульсий

Тип полученных эмульсий определяли по удельной электрической проводимости, их растворимости в воде и окрашиванию метиленовым голубым. Известно, что если эмульсия разбавляется водой, окрашивается метиленовым голубым и имеет сравнительно высокую электрическую проводимость, то это эмульсия 1 рода (масло-вода), если же система не разбавляется водой, не обнаруживает электрической проводимости, то эмульсия принадлежит ко 2-му роду (вода-масло).

2.3.6 Определение устойчивости дисперсий

Агрегативную устойчивость оценивали по изменению гранулометрического состава во времени с использованием автоматического фотоседиментометра ФСХ-4 с программным обеспечением «Лабнауцприбор» производства Россия. Теоретическую основу метода измерений на данном приборе составляет уравнение Стокса, определяющее зависимость установившейся скорости V гравиметрического осаждения частиц в вязкой среде от их диаметра:

$$V = D^2 g (\rho - \rho_0) (18\eta)^{-1}, \quad (2.8)$$

где V – скорость осаждения частиц;

D – диаметр частиц;

η – динамическая вязкость среды;

g – ускорение свободного падения;

ρ и ρ_0 – плотность частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Скорость гравиметрического осаждения частиц с высоты H за время от начала осаждения t равна $V = H/t$.

Следовательно,

$$D = (18 \eta H)^{0,5} [gt(\rho_x - \rho_c)]^{-0,5} \quad (2.9)$$

Для седиментации из гомогенизированной суспензии за время t_m от начала осаждения оптическую щель на глубине H пройдут все частицы крупнее D_m . По изменению содержания определенной фракции частиц дисперсной фазы можно делать выводы об их агрегативной устойчивости.

Для текущего контроля устойчивости дисперсий вводили показатель их электростабильности – минимального напряжения, при наложении которого они теряют агрегативную устойчивость.

Седиментационную (кинетическую) устойчивость определяли методом коллективного оседания дисперсной фазы. Полученную дисперсию помещали в градуированные цилиндры (25 мл) и следили за появлением и перемещением границы раздела фаз во времени.

2.3.7 Измерение рН

Измерение рН проводили на прецизионном рН-метре типа ОР–205/1 со стеклянным (измерение) и каломельным (сравнение) электродами, для измерения использовали стеклянный электрод марки ЭВЛ 1М3.1 (Венгрия), точность измерения 1 %. Постоянное значение рН устанавливалось в течение (1–2) мин.

2.3.8 Определение электрокинетического потенциала

Электрокинетический потенциал частиц (капель) водных дисперсий (эмульсий) определяли методом электрофореза с использованием автоматической установки микроэлектрофорометр Zetaphoremeter IV фирмы «CAD Instrumentation» (Франция). Принцип работы прибора основан на измерении электрофоретической подвижности частиц на стационарном уровне в плоскопараллельной кварцевой ячейке закрытого типа с точностью $\pm 0,05$ мкм/с/В/см, с использованием которой рассчитывается ζ -потенциал частиц по уравнению Гельмгольца-Смолуховского [12-14]:

$$\zeta = \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot U_0 = \frac{\eta \cdot v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (2.11)$$

где η – вязкость среды, мПа*с;

ε – диэлектрическая проницаемость среды;

ε_0 – электрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума);

U_0 – электрофоретическая подвижность, мкм/с/В/см;

v – линейная скорость движения частиц, м/с;

H – напряженность электрического поля, В/см.

Расчет величины ζ -потенциала осуществлялся при помощи программного обеспечения Zeta Cad («CAD Instrumentation», Франция) базирующегося на платформе Windows Professional 2000 с точностью $\pm 0,1$ %.

Дисперсии для измерения ζ -потенциала (рН=3,5; 6,8 и 9,5) были приготовлены с использованием бидистиллированной воды. Методом последовательного разбавления бидистиллированной водой с заданным рН получены дисперсии различной концентрации (латексов – 10^{-7} ; порошков – 10^{-6} г/л). Измерения проводили при температуре (20 ± 2) °С.

2.3.9 Реологические исследования

Реологические исследования проводили при 20 °С с применением:

- автоматического реометра Physica MCR 101 на воздушных подшипниках (Munzing Chemie, Австрия) с компьютерной программой управления Rheoplus/32 v2.81 (скорость сдвиговой деформации в стационарном режиме изменялась от 1 до 300 с⁻¹). В качестве измерительной системы применялась система «пластина – пластина» с зазором 0,5 мм.

- ротационного вискозиметра «Реотест-2» (Германия) с применением приставки «цилиндр в цилиндре» в диапазоне скоростей деформации – 3,0-1312 с⁻¹. По результатам измерений для каждого градиента скорости рассчитывали сдвигающее напряжение τ_r и эффективную вязкость η . Методика исследований зависимости равновесного напряжения сдвига от заданной скорости деформации позволила получить полные реологические кривые, с помощью которых определили статический предел текучести R_{K1} , динамический предел текучести R_{K2} , а также η_{\max} и η_{\min} .

2.3.10 Методы исследования композиций на основе водных дисперсий эпоксидных олигомеров

Измерение степени отверждения покрытий (пленок), получаемых при отверждении (сшивке) водных дисперсий определяли методом экстракции в ацетоне при помощи прибора «Соклет» в соответствии с ГОСТ Р 56782-2015 [66].

Твердость покрытий определяли методом маятникового прибора по ГОСТ 5233-89 [67].

Водопоглощение покрытий (пленок) определяли в водных растворах методом определения привеса образца после погружения в растворы в течение определенных промежутков времени. На предварительно взвешенный на аналитических весах образец подложки наносили испытуемое покрытие (параллельно готовили 3 образца) и после его высушивания снова взвешивали и погружали в ванны с водными растворами. Через определенные промежутки времени (1, 3, 5, 7, 11, 14, 20 суток) образцы извлекали из ванны, просушивали между листами фильтровальной бумаги до исчезновения сырых пятен и взвешивали на аналитических весах. Водопоглощение W (в %) рассчитывали по формуле [68]:

$$W = 100(m_x - m)/(m - m_0), \quad (2.12)$$

где m_0 – первоначальная масса, г;
 m – масса образца с покрытием, г;
 m_x – масса образца с покрытием через «х» суток испытаний в растворах.

Набухание свободных пленок определяли по формуле [69]:

$$W = 100(m_1 - m)/m, \quad (2.12)$$

где m_1 – масса набухшей пленки, г;
 m – первоначальная масса пленки, г.

Устойчивость покрытий из обмазочного гидрофобизирующего состава к статическому воздействию солевых растворов оценивали по изменению внешнего вида образцов, а также по определению набухания его в данных средах [69].

Адгезию покрытий к металлической подложке определяли методом решетчатых надрезов по ГОСТ 31149-2014 [69].

Определение условной вязкости композиций проводили с использованием заводского вискозиметра ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420-74 [70].

Подвижность затворенных смесей и ее сохраняемость во времени оценивали по СТБ 1545-2005 [71], определяли диаметр расплыва образца из мини-конуса, образовавшегося на горизонтальной поверхности сразу после приготовления и последовательно в течение 3 ч через каждые 30 минут. Диаметр расплыва образцов измеряли с погрешностью не более 0,1 см, повторяя эксперимент дважды. Погрешность определения подвижности не превышала $\pm 2,5\%$.

Для определения прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) из полимерцементной смеси формировали образцы кубической формы и проводили отверждение при нормальных условиях в соответствии с ГОСТ 10180-90 [72]. При этом значение $\sigma_{сж}$ измеряли как на ранних стадиях твердения, так и во временном интервале 1–28 суток.

Адгезию к загрунтованному специальным составом солевому пласти породе гидроизоляционных обмазочных составов определяли методом нормального отрыва стальных дисков в соответствии с ГОСТ 28574-2014 [73]. Для бетонных поверхностей образцы готовили аналогичным образом, но без предварительного нанесения специального грунта.

Свободные пленки получали по ГОСТ 14243-78 [74] по второму методу – путем отделения слоя отвержденного материала от жесткой подложки. В качестве подложки использовали листы полиэтилена толщиной 1 мм. Материал покрытий наносили в один слой аппликатором с глубиной щели 200 мкм. Пленки снимали с подложки после отверждения в течение 7 суток при температуре 20 °С. Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100-150 мкм.



Рисунок 2.2. – Прибор PCSO-2,5MG4 для измерения прочности адгезионного соединения

2.4 Статическая обработка результатов эксперимента

Для того, чтобы оценить воспроизводимость результатов измерений использовали характеристики [75]:

- 1) Дисперсия

$$V(x) = S^2(x) = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}, \quad (2.13)$$

где x_i – текущее значение;
 \bar{x} – среднеарифметическое значение;
 n – число измерений.

- 2) Стандартное отклонение

$$S(x) = \sqrt{V(x)}, \quad (2.14)$$

- 3) Относительное стандартное отклонение

$$S_r(x) = \frac{S(x)}{x}, \quad (2.15)$$

При проведении всех измерений экспериментальной части диссертационной работы стандартное отклонение не превышало 5 %.

Зависимость между исследуемыми величинами оценивали с помощью корреляционного анализа. Среднее значения каждого показателя для этого рассчитывали по формулам [75, 76]:

$$\bar{x}_1 = \frac{\sum x_{1,i}}{n}, \quad (2.16)$$

$$\bar{x}_2 = \frac{\sum x_{2,i}}{n}, \quad (2.17)$$

и коэффициент корреляции:

$$r = \frac{\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1) \times (x_{2,i} - \bar{x}_2)}{\sqrt{\sum (x_{1,i} - \bar{x}_1)^2} \times \sqrt{\sum (x_{2,i} - \bar{x}_2)^2}}. \quad (2.18)$$

Значение коэффициента корреляции при определении линейных зависимостей между исследуемыми величинами было не менее 0,98. Для того, чтобы оценить параметры линейных зависимостей использовали регрессионный анализ [75, 76]. Параметры a (2.19) и b (2.20) линейной зависимости вида $y=ax+b$ рассчитывали при помощи метода наименьших квадратов.

$$a = \frac{n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (2.19)$$

$$b = \frac{\sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}, \quad (2.20)$$

Погрешность постоянного a и переменного b коэффициентов линейной модели оценивали с использованием закона распространения погрешности для расчета соответствующей дисперсии [75]:

если $y=f(x_1, x_2 \dots x_n)$,

$$S^2(y) = \sum \left(S^2(x_i) \times \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 \right) \quad (2.21)$$

к формулам для определения коэффициентов модели (2.13) и (2.14):

$$S^2(a) = \frac{n}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \times S^2(y) \quad (2.22)$$

,

$$S^2(b) = \frac{\sum x_i^2}{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2} \times S^2(y), \quad (2.23)$$

По критерию Стьюдента [76] оценивали значимость коэффициентов уравнения регрессии:

$$t_j = \frac{|k_j|}{S(k_j)}, \quad (2.24)$$

где k_j – j -й коэффициент уравнения регрессии;
 $S(k_j)$ – среднее квадратичное отклонение j -ого коэффициента.

3. ГЛАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

3.1. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водных дисперсий эпоксидных олигомеров

Проведение исследований, по сравнительной оценке, способов эмульгирования на свойства водных дисперсий эпоксидной смолы (ЭС), а также изучение влияния концентрации эмульгатора и температуры на агрегативную устойчивость и гранулометрический состав дисперсий ЭС необходимы для оптимизации технологического процесса их получения.

С целью создания модельной системы для исследований использовали эпоксидный олигомер ЭД1, а в качестве эмульгатора его использовали согласно литературным данным [77, 78] Е2.

Коллоидно-химические свойства данного эмульгатора Е2, представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. – Коллоидно-химические свойства эмульгатора

Наименование показателя	Значение
Критическая концентрация мицеллообразования C_k , г/м ³	$4,56 \cdot 10^{-3}$
Поверхностное натяжение σ_k , мН/м	38,72
Поверхностная активность $g \cdot 10^3$, Дж·м/моль	7,37
Предельная адсорбция $\Gamma_m \cdot 10^6$, моль/м ²	1,35
Площадь, приходящаяся на одну молекулу ПАВ в поверхностном слое на границе раздела фаз жидкость:газ $S_m \cdot 10^{20}$, м ²	123,27
Свободная энергия адсорбции Гиббса $-G \cdot 10^{-3}$, Дж/моль	23,92

Диспергирование ЭД1 осуществляли прямым и обратным способами при скорости вращения рабочего вала 7000 об/мин. Эмульгатор вводили в водную фазу в количестве, превышающем критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ) в 2–12 раз. Массовое соотношение фаз смола:вода=1:1, время диспергирования – 10 минут.

На рисунке 3.1 приведена зависимость седиментационной устойчивости дисперсий, полученных прямым диспергированием, к расслаиванию. За нарушение устойчивости принимались первые признаки фазового разделения дисперсной системы.

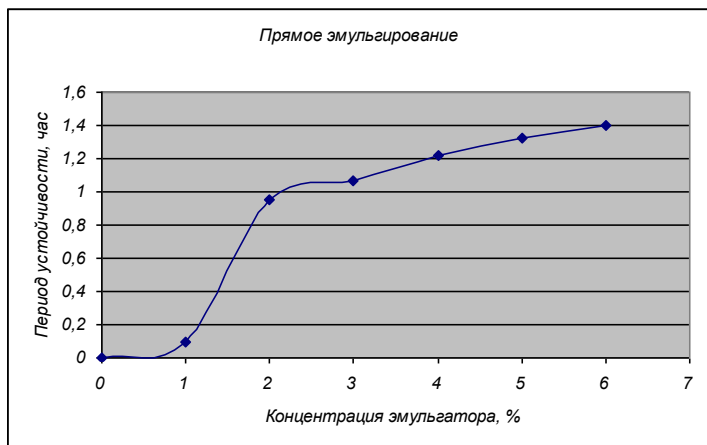


Рисунок 3.1. – Влияние концентрации эмульгатора на агрегативную устойчивость дисперсии ЭД1 при диспергировании прямым способом

На основании анализа рисунка 3.1 можно сделать вывод о том, что применение способа прямого диспергирования не обеспечивает длительной устойчивости дисперсии ЭД1 во времени. Так, максимальное время сохранения устойчивости составляет 1,4 часа при содержании эмульгатора более 6 мас. %. При диспергировании без эмульгатора и при его количестве ниже 1 % происходит мгновенное расслаивание системы.

Результаты исследования влияния концентрации эмульгатора на агрегативную устойчивость дисперсий, полученных обратным эмульгированием, приведены на рисунке 3.2.

Из рисунка 3.2 следует, что получение водной дисперсии ЭД1 методом инверсии фаз более эффективно, по сравнению с прямым, о чем свидетельствует значительный (на два порядка) рост седиментационной устойчивости ее. Также в результате анализа рисунка 3.2 можно сделать вывод о том, что оптимальным для данного случая является содержание ПАВ в системе в количестве 4 % масс. При количестве ПАВ менее 4 мас. %, вероятно, не образуется достаточной адсорбционной насыщенности капель олигомера эмульгатором, что ведет к коалесценции их и фазовому расслаиванию системы.

Ввиду того, что температурный фактор существенно влияет на устойчивость дисперсии, а также характеризует сроки и условия ее хранения, было изучено воздействие температуры на ее состояние. Полученные данные приведены на рисунке 3.3. Из рисунка 3.3 следует, что изменение температуры в диапазоне 293–323 К мало влияет на устойчивость дисперсий. В течение 7 суток не наблюдается заметного разделения фаз. Повышение же ее выше 323 К приводит к значительному снижению устойчивости системы.

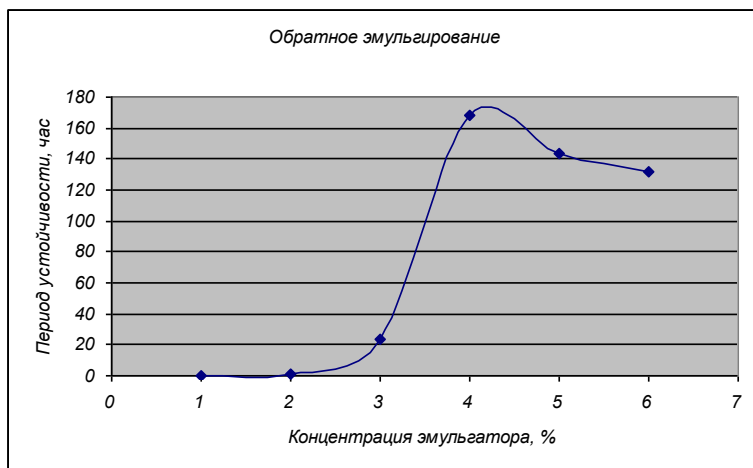


Рисунок 3.2. – Влияние концентрации эмульгатора на агрегативную устойчивость дисперсии ЭД1 при диспергировании обратным способом

Так выдерживание ее при температуре 343 К в течение 6 часов приводило к полному разрушению дисперсии, о чем свидетельствует ее расслоение на фазы. Проведенный фракционный анализ указывает на снижение в процессе такого хранения содержания наиболее мелкой фракции 1–5 мкм и увеличение содержания более крупных фракций (рисунок 3.4), что свидетельствует о ее медленной коалесценции. Фракционный анализ дисперсии, полученной прямым способом, ввиду ее низкой устойчивости, с последующей быстрой коагуляцией, не проводился.

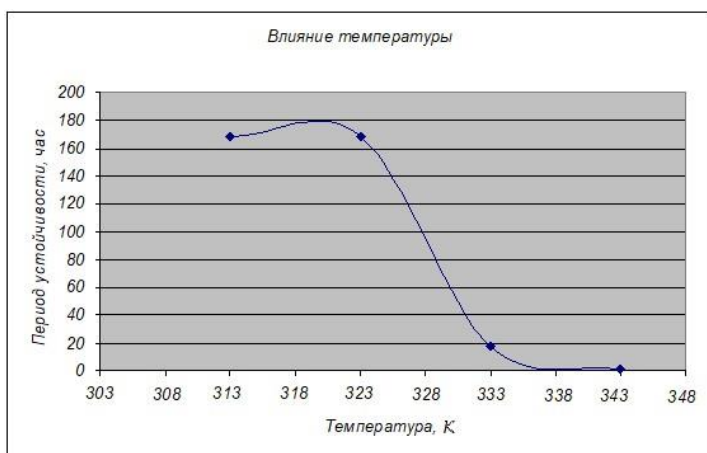


Рисунок 3.3. – Влияние температуры на устойчивость дисперсии эпоксидной смолы, полученной методом конверсии фаз

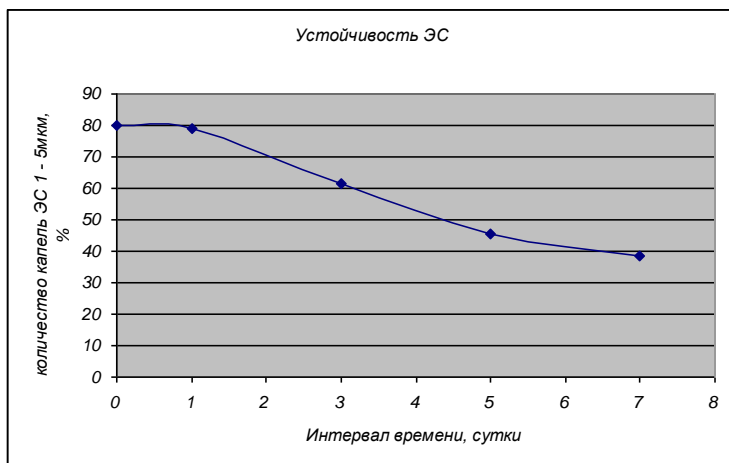


Рисунок 3.4. – Зависимость массового содержания фракции 1–5 мкм дисперсии ЭС, полученной обратным способом, от времени хранения

Таким образом, на модельной системе ЭД1 – Е2 исследовано влияние способа эмульгирования, содержания эмульгатора и температуры на седиментационную устойчивость дисперсии эпоксидной смолы. Установлено, что наиболее высокую устойчивость к расслаиванию имеют водные дисперсии эпоксидной смолы, полученные обратным эмульгированием, что объясняется высоким содержанием в их составе частиц с размером 1–5 мкм. Зависимость устойчивости дисперсии от концентрации эмульгатора при прямом диспергировании

является прямо пропорциональной, а при диспергировании «инверсией фаз» носит экстремальный характер. Повышение температуры дисперсии эпоксидной смолы выше 323 К приводит к значительному снижению ее седиментационной устойчивости [1-А].

3.2 Влияние химической природы эмульгаторов и стабилизирующих веществ на устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров

Для создания водных дисперсий смол с требуемой устойчивостью большое значение имеет правильный выбор эмульгирующих и стабилизирующих добавок. Выбор эффективного эмульгатора всегда является сложной задачей, трудно прогнозируем и успешно осуществим только при проведении тщательного системного исследования. Одним из общих требований выбора к поверхностно-активным веществам, которые могут служить эффективными эмульгаторами, является максимальная адсорбция их на границе раздела фаз: вода – масло (В/М) или масло – вода (М/В).

3.2.1 Влияние химической природы и типа ПАВ

С целью определения эффективности использования поверхностно-активных веществ в качестве эмульгаторов эпоксидных олигомеров необходимо установление характера зависимости типа получаемых эмульсий, их коллоидно-химических и технологических свойств от соотношения М– и В– фаз, природы и концентрации ПАВ. Для этого исследования использовали технический эпоксидный олигомер ЭД2 и неионогенные ПАВ. Эмульгирование проводили в герметичном гомогенизаторе МРW-302 (Польша) дискового типа при частоте вращения $5000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ и температуре $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты эмульгирования оценивали путем определения типа эмульсии и ее устойчивости. Часть полученной эмульсии помещали в герметичные градуированные цилиндры и проводили визуальное наблюдение за поведением исследуемых систем во времени, фиксируя расслоение системы на фазы, другую часть эмульсии использовали для определения типа эмульсий и изучения их структурно-реологических свойств с использованием ротационного вискозиметра «Реотест-2».

Наиболее эффективным способом получения водных дисперсий органических веществ является метод «инверсии фаз». Этот метод использовали в предварительных опытах для изучения возможности

получения эмульсий в системе вода – смола (в отсутствии эмульгаторов). Оказалось, что ЭД2 способна образовывать относительно устойчивые эмульсии в воде второго рода при содержании ее в системе, начиная от соотношения фаз М/В равном 2:3 (40 % ЭД2) (таблица 3.2).

Таблица 3.2. – Влияние концентрации S эпоксидной смолы на устойчивость и структурно-реологические свойства эмульсий, полученных на ее основе

S , мас%	R_{k1}	R_{k2}	\square_{max}	η_{min}	Тип эмульсии	Разрушаемость эмульсии, %			
	Па		Па·с			1 сут.	2 сут.	3 сут.	5 сут.
25	–	–	–	–	–	Неустойчива			
30	–	–	–	–	–	»			
40	230	2800	547,0	23,3	2	Устойчива			30
50	240	3400	550,0	25,0	2	Устойчива			
60	250	5250	547,0	27,4	2	– " –			
75	250	5500	562,5	30,0	2	– " –			
85	260	7000	591,0	53,7	2	– " –			
100	330	9700	925,6	101,4	–	–	–	–	–

По-видимому, в данном случае эмульгированию способствуют органические примеси, содержащиеся в эпоксидной смоле как техническом продукте. Эти поверхностно-активные примеси имеют более высокую растворимость в масляной фазе, что, согласно правилу Банкрофта, способствует образования эмульсий 2-го рода. При меньших концентрациях эпоксидной смолы (менее 30 %) эмульсия устойчива лишь во время эмульгирования. После снятия механической нагрузки начинается немедленная коалесценция, быстро приводящая к разделению системы на фазы [2–А].

Структурно-реологические свойства эмульсий, полученных в системе вода – эпоксидная смола, представлены в таблице 3.2. Из данных таблицы видно, что как индивидуальная эпоксидная смола, так и эмульсия, образованная на ее основе, являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами. Из таблицы 3.2 также следует, что введение воды в эпоксидную смолу значительно снижает прочность структуры в результате образования эмульсий по сравнению

с индивидуальной эпоксидной смолой (уменьшение реологических характеристик R_{K1} , R_{K2} , \square_{\max} и \square_{\min}). Так, если для индивидуальной эпоксидной смолы эти показатели равны 330, 9700 Па и 925.6, 101.4 Па·с, то для системы, содержащей ее в количестве 85 %, они понижаются до значений, равных 260, 7000 Па и 591, 53,7 Па·с, соответственно.

Влияние ОС-20Б на устойчивость и структурно-реологические свойства эмульсий ЭД2 иллюстрируется таблицей 3.3 и рисунком 3.5. Из анализа этих данных следует, что стабильность эмульсий зависит как от соотношений масляной и водной фаз, так и от концентрации эмульгатора. Так, при содержаниях эпоксидной смолы системе (25–40 %) в присутствии эмульгатора ОС-20Б образование устойчивых эмульсий не наблюдается. После окончания эмульгирования они уже в течение 2 часов расслаиваются на 60 %. При соотношении М/В=1:1 устойчивая эмульсия получена только при концентрации данного ПАВ, равной 8 %, что значительно превышает его ККМ. При концентрациях ОС-20 (1–2 %) эмульсии в течение 1–3 суток расслаиваются на 26–36 %. При дальнейшем увеличении содержания масляной фазы (60, 75 %) устойчивые эмульсии получают уже и при низких концентрациях эмульгатора. Дисперсия, содержащая 60 % эпоксидной смолы и 4 % ОС-20Б расслаивается на 10 % за 5 суток, тогда как устойчивость дисперсии на основе 75%-ной эпоксидной смолы достигается при 0,5%-ном содержании данного эмульгатора [79].

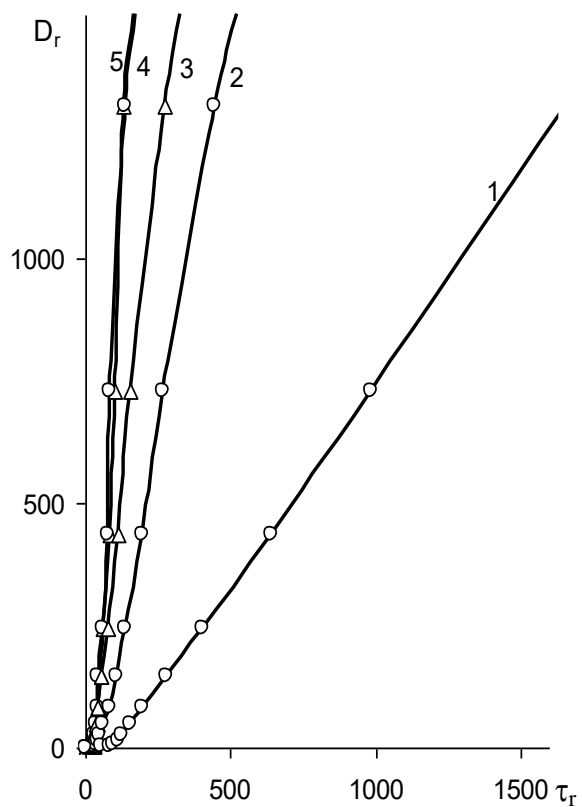
Следует отметить, что все водные дисперсии эпоксидной смолы до 75 % и при всех исследуемых концентрациях эмульгатора ОС-20Б получают 1-го рода. Дальнейшее увеличение концентрации смолы более 85 % приводит к обращению типа эмульсий: при изменении содержания ПАВ во всем исследуемом интервале образуются относительно устойчивые эмульсии 2-го рода. Причиной этого может быть увеличение растворимости ПАВ в масляной фазе [2–А]. Для этой системы наблюдается следующая тенденция: с увеличением соотношения М/В устойчивость эмульсий ЭД2 возрастает тем значительнее, чем выше содержание ПАВ в системе. Этот факт можно объяснить, по-видимому, тем, что происходящее увеличение числа микрокапель смолы в единице объема дисперсной фазы требует дополнительных порций ПАВ, чтобы обеспечить оптимальную адсорбционную насыщенность их поверхности с образованием адсорбционной защитной пленки достаточной механической прочности.

Таблица 3.3 – Структурно-реологические свойства и устойчивость эмульсий эпоксидной смолы концентраций S в присутствии эмульгатора ОС-20Б концентраций c

S	c	R_{k1}	R_{k2}	\square_{\max}	η_{\min}	$\alpha \cdot 10^5$, См·см ⁻¹	Тип эмуль- сии	Разрушаемость эмульсии, %			
								мас%		Па	
50	1,0	18	47	5,5	0,04	2,3	1	26	36	36	36
	2,0	20	50	5,7	0,045	2,8	1	26	33	33	33
	4,0	46	100	10,5	0,43	11,0	1	0	7	8	10
	8,0	47	110	20,3	1,08	13,0	1	Устойчива		10	12
60	4,0	12	80	7,9	0,31	7,6	1	– " –		5	10
	8,0	55	120	13,5	1,4	0,15	1	Устойчива		5	
75	0,5	75	60	37,0	2,3	0,15	1	Устойчива			
	2,0	95	480	123,0	7,7	0,13	1	– " –			
	4,0	16	600	268,0	17,3	0,18	1	– " –			
85	2,0	25	800	125,0	46,7	–	2	– " –			
	4,0	27	4000	1361,0	54,2	–	2	– " –			

При использовании в качестве эмульгатора ОС-20В установлено, что образование относительно устойчивых эмульсий 1-го рода в данном случае ограничивается соотношением фаз 1:1. При превышении этого соотношения формируются относительно стабильные системы вода – масло (таблица 3.4). ОС-20В является техническим продуктом, в состав которого входят примеси с меньшей длиной углеводородной цепи и повышенным содержанием гидрофильных групп. Эти поверхностно-активные примеси имеют более высокую растворимость в масляной фазе, что согласно правилу Банкрофта, способствует образованию эмульсий 2-го рода.

Полученные реологические кривые для водных эмульсий на основе ЭД2 в присутствии ОС-20Б (рисунок 3.5) свидетельствуют о том, что данные дисперсии проявляют свойства неньютоновских жидкостей. Значения R_{k1} , R_{k2} , η_{\max} и η_{\min} свидетельствуют о том, что присутствие эмульгаторов резко понижает прочность их структуры по сравнению с эмульсиями, полученными без применения эмульгаторов (таблица 3.4). Так, для системы, содержащей 50 % эпоксидной смолы, уже при введении в нее 1 % эмульгатора ОС-20Б реологические характеристики R_{k1} , R_{k2} , η_{\max} и η_{\min} значительно уменьшаются и составляют 18, 47 Па и 5,5, 0,04 Па·с соответственно, тогда как без него они равны 240, 3400 Па, 550, 25 Па·с. Такая же закономерность наблюдается и для эмульсий, содержащих 60 % эпоксидной смолы.



Концентрация ОС-20Б (мас. %): 1 – 8.0; 2 – 4.0; 3 – 3.0; 4 – 2.0; 5 – 1.0

Рисунок 3.5. – Реологические кривые течения эмульсий на основе эпоксидной смолы (50 мас. %) и ОС-20Б

Таблица 3.4 – Структурно-реологические свойства и устойчивость эмульсий эпоксидной смолы концентраций S в присутствии эмульгатора ОС-20В концентраций c .

S	c	R_{k1} , Па	R_{k2} , Па	η_{max} , Па·с	η_{min} , Па·с	Тип эмульсии по воде и метилен. голуб.	Разрушаемость эмульсии за 1 сутки
мас. %							
10	1,12	30	111	1,56	0,21	1	20,0
	2,24	22	146	11,28	0,36	1	Устойчива
	4,48	44	250	15,70	0,27	1	– " –
	9,00	–	–	–	–	1	– " –
25	0,90	14	52	7,16	0,24	1	37,5
	1,90	43	160	27,80	0,20	1	15,9
	3,80	76	238	56,70	0,52	1	Устойчива
	7,60	72	240	60,60	1,67	1	– " –
40	1,00	–	–	–	–	–	Расслоилась
	0,70	–	–	–	–	1	– " –
	2,80	70	180	32,00	0,63	1	Устойчива
	1,40	60	216	49,60	1,18	1	– " –
50	1,00	–	–	–	–	1	Расслоилась
	2,00	35	210	15,00	0,28	1	33,0
	4,00	44	210	14,40	0,28	1	Устойчива
60	0,06	–	–	–	–	2	11,8
	0,12	–	–	–	–	2	11,8
	0,20	150	1950	1266,70	134,70	2	–
	1,20	240	1325	732,00	81,70	–	–
	2,40	245	1400	890,00	82,00	2	–
66,6	2,50	150	500	312,00	66,00	2	Устойчива
75	0,60	250	1100	73,30	30,50	2	– " –
	0,12	250	1500	340,90	80,60	2	– " –
85	0,17	500	1800	562,20	114,30	2	– " –
	3,00	-	1650	562,20	62,00	2	– " –

Для высококонцентрированных эмульсий (75-85 % эпоксидной смолы) в присутствии эмульгатора ОС-20В реологические показатели также значительно уменьшаются. Однако они все равно остаются достаточно высокими и эти эмульсии относятся к сильноструктурированным системам. Так, при введении в эмульсию, содержащую 75 % масляной фазы, 0,5 % ОС-20В R_{k1} , R_{k2} равны 75 и 60 Па, а η_{max} и η_{min} – 37,0 и 2,3 Па·с против 250, 5500 Па и 562,5, 30 Па·с

соответственно, без эмульгатора. Все эти данные говорят о возможной причине устойчивости систем, включающих ОС-20Б, по сравнению с эмульсиями не содержащими эмульгаторов.

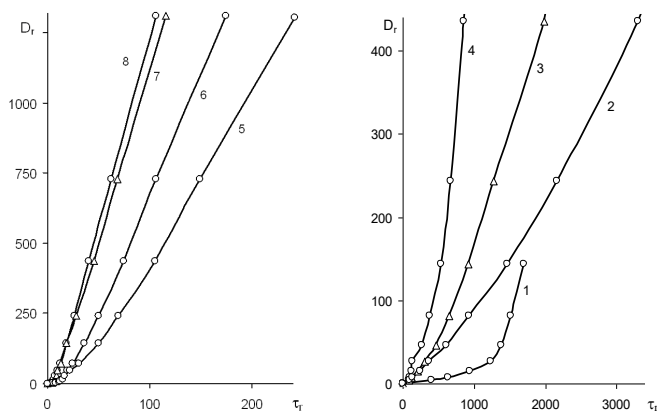
Дальнейшее повышение концентрации эмульгатора в данной системе (выше ККМ) способствует увеличению прочности структуры, о чем свидетельствует повышение значений предельного напряжения сдвига и вязкости (таблица 3.3). Так, при содержании ОС-20Б, равной 2 %, для эмульсий с концентрацией эпоксидной смолы 50 %, они составляют 20, 50 Па и 5,7, 0,045 Па·с, а при 8 % – 47, 110 Па и 20,3, 1,08 Па·с соответственно. Однако, и в данном случае эти параметры значительно ниже, чем для системы, не содержащей эмульгатор. Повышение структурно-механических характеристик с увеличением содержания эмульгатора ОС-20Б можно объяснить следующим образом. Так как ККМ для ОС-20 составляет 2 %, то до этой концентрации в формировании адсорбционного слоя на границе жидкость-жидкость принимают участие отдельные молекулы или ионы данного эмульгатора. В случае повышения его концентрации выше ККМ в формировании адсорбционного слоя из ПАВ принимают преимущественно мицеллярные образования, которые имеют различные размеры и форму. Это придает адсорбционному слою на границе масло-вода, более высокую механическую прочность и сопротивляемость сдвиговым деформациям [2–А].

Несколько по-другому идет процесс эмульгирования в системе вода–смола в присутствии эмульгатора Е2. Для этого случая характерно формирование эмульсий только первого рода независимо от изменения условий. Устойчивость же полученных эмульсий определяется также, как и с применением ОС-20, соотношением фаз М/В и концентрацией эмульгатора. В частности, при низких концентрациях эпоксидной смолы (15–30 %) устойчивых эмульсий не образуется. Так, при концентрации эпоксидной смолы 15 % получаемая эмульсия расслаивается уже в первые минуты после прекращения перемешивания. При дальнейшем увеличении концентрации эпоксидной смолы и эмульгатора Е2 устойчивость эмульсий повышается и уже при содержании масляной фазы в количестве 50 % (эмульгатора Е2 – 0,5 %) в течение суток эмульсия разрушается только на 30 %, а за 4 суток – на 34 %. В случае введения 0,38 % эмульгатора Е2 в концентрированные эмульсии, содержащие 75 % эпоксидной смолы, разрушаемость эмульсии за сутки составила около 10 %, а при введении его 4,85 % и 7,9 % она сохраняет стабильность более 4 суток. При содержании в системе масляной фазы

равном 85 % полученная эмульсия остается устойчивой даже при введении в нее 0,9 % E2. Таким образом, повышение концентрации как масляной фазы, так и данного типа эмульгатора способствует образованию стабильных эмульсий М/В.

Проведенные реологические исследования эмульсий эпоксидной смолы, полученных с использованием эмульгатора E2 с варьируемой концентрацией, свидетельствуют о том, что данные системы являются структурированными жидкообразными системами неньютоновского типа (рисунок 3.6). При всех исследуемых концентрациях эпоксидной смолы повышение содержания эмульгатора приводит к увеличению реологических характеристик (предельное напряжение сдвига P_k , вязкость η и т.д.): для эмульсий, содержащих 15–50 % эпоксидной смолы – на 50 %, для концентрированных (60–85 %) – весьма существенно (в 3–10 раз).

На рисунке 3.7 представлена зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига (τ_r) для систем эпоксидная смола – вода, содержащих различные концентрации эмульгатора E2 и 2 % ОС-20Б. Из приведенных данных видно, что для фиксируемой концентрации как масляной фазы, так и эмульгатора, η_{\max} и η_{\min} значительно выше при содержании в системе ОС-20, чем E2. Так, для эмульсий содержащих 75 % эпоксидной смолы и 2 % эмульгаторов ОС-20 и E2 их значения составляют 30, 1.1 и 6.2, 0.5 Па·с, соответственно. Таким образом, на основании проведенных исследований установлено, что эмульгируемость эпоксидной смолы в присутствии эмульгатора E2 по сравнению с ОС-20 облегчается. Полученные эмульсии обладают более высокой устойчивостью и текучестью, что делает их технологичными при переработке.



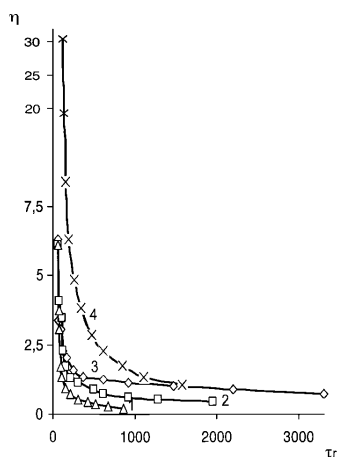
a

б

Концентрация эпоксидной смолы (мас. %): *a* – 50, *б* – 75.

Концентрация E2 (мас. %): 1 – 7.90; 2 – 4.85; 3 – 2.42; 4 – 0.38; 5 – 8.0;
6 – 4.0; 7 – 2.0; 8 – 0.5

Рисунок 3.6. – Реологические кривые течения эмульсий на основе эпоксидной смолы в присутствии эмульгатора E2



Концентрация E2 (мас. %): 1 – 0.73; 2 – 2; 3 – 4.85.

Концентрация ОС-20Б (мас. %) : 4 – 2

Рисунок 3.7. – Зависимость эффективной вязкости η (Па·с) от напряжения сдвига τ_r (Па) для эмульсий на основе эпоксидной смолы (75 мас. %) в присутствии E2 (1–3) и ОС-20Б (4)

В результате проведенных исследований определена наибольшая устойчивость эмульсий на основе эпоксидного олигомера в зависимости от соотношения фаз М/В и концентрации эмульгаторов ОС-20 и Е2, которая наблюдается при содержании масляной фазы выше 50 %. Установлено снижение статического, динамического предельных напряжений сдвига и максимальной и минимальной вязкостей эмульсий на основе эпоксидного олигомера, полученных с применением обоих исследуемых неионогенных поверхностно-активных веществ. При введении ОС-20 образуются эмульсии как первого (при содержании масляной фазы от 10 до 60 %), так и второго рода (при содержании олигомера от 70 до 85 %), а в случае использования Е2 только первого рода. Выявлено, что увеличение содержания эмульгаторов при фиксированном соотношении фаз М/В выше критической концентрации мицеллообразования приводит к упрочнению образующихся коагуляционных структур и формированию объемной структурной сетки, что дополнительно способствует повышению устойчивости эмульсий.

Было проведено также исследование влияния на процесс эмульгирования эпоксидных олигомеров ионогенных ПАВ, в частности анионоактивных ДГСС и НФДСН.

Водные дисперсии эпоксидной смолы ЭД2 готовили путем растворения при перемешивании в дистиллированной воде 20 % от общего количества эмульгатора, добавления небольшими порциями расчетного количества дисперсной фазы (эпоксидной смолы) и последующего диспергирования в течение 10 мин при 5000 об·мин⁻¹ с получением эмульсии 2-го рода. Приготовленный таким образом эмульсол разбавляли теплой водой ($T \approx 313$ К) с остаточным содержанием эмульгатора при перемешивании в течение 2 мин со скоростью 1000 об·мин⁻¹.

Получаемые водные дисперсии во всех случаях имели следующий состав (мас. %): дисперсной фазы олигомера (ЭД2) – 50, эмульгатора – 4, воды – остальное.

Для реологических исследований применяли ротационный метод, основанный на измерении вязкости проб дисперсий, помещенных между двумя соосными цилиндрами прибора «Реотест-2» и подвергнутых деформации на сдвиг. При исследовании использовали внутренний цилиндр с маркировкой *N*. Объем исследуемой пробы составлял 10 мл. Скорость деформации изменяли в интервале 0,1–1500 с⁻¹.

По общепринятой схеме из экспериментальных данных были определены характеристики адсорбционного слоя: поверхностная активность G_m ; концентрация насыщения адсорбционного слоя c_m ; критическая концентрация мицеллообразования c_k ; поверхностное натяжение раствора σ_m при c_m ; поверхностное натяжение раствора σ_k при c_k ; предельная поверхностная адсорбция Γ_m ; площадь, приходящаяся на молекулу ПАВ в насыщенном адсорбционном слое, S_m . Поверхностную активность оценивали из соотношения $G_m = (\sigma_0 - \sigma_k)/c_k$, т.е. из отношения разности между исходным σ_0 и минимальным σ_k поверхностным натяжением к наименьшей концентрации, при которой достигается σ_k .

Расчет адсорбции проводили по изотермам поверхностного натяжения. Для этого проводили касательные к криволинейному участку изотермы, построенной в полулогарифмических координатах. По тангенсу угла наклона определяли значение $d\sigma/d\ln c$, а затем делением их на RT находили Γ . По тангенсу угла наклона линейного участка определяли значение Γ_m . Исследования показали, что наибольшей агрегативной устойчивостью обладают дисперсии ЭД2, полученные с применением НФДСН и смеси ОС-20 и НФДСН в массовом соотношении 1:3 (табл. 3.5). При этом смесь ОС-20 и НФДСН оказывает суперрадикативное диспергирующее и стабилизирующее действие по отношению к индивидуальным ПАВ и обеспечивает получение наименее полидисперсной системы с содержанием фракции частиц 0,1–0,5 мкм 92 %. Для данной системы характерно дискретное расположение частиц (капель) или их небольших агрегатов, по форме близких к сферической, без следов коагулюма (рисунок 3.8). Данные таблицы 3.5 находятся в согласии с электростабильностью дисперсий (таблица 3.6). Так, из данных таблицы 3.6 следует, что наиболее высокой электростабильностью обладает дисперсия эпоксидной смолы, полученная с использованием смеси эмульгаторов ОС-20 и НФДСН (1:3).

Таблица 3.5 – Изменение содержания фракции капле минимального размера дисперсий эпоксидной смолы в воде, полученных с применением различных эмульгаторов (ПАВ)

Эмульгатор	Содержание фракции минимального размера 0,1–0,5 мкм, %, при продолжительности хранения, сут					
	5	10	15	20	25	30
ДГСС	52	47	36	32	27	21
ОС-20	78	72	66	59	54	48
НФДСН	45	38	32	28	20	16
Смесь ОС-20 и НФДСН (1:3)	92	88	78	72	70	70

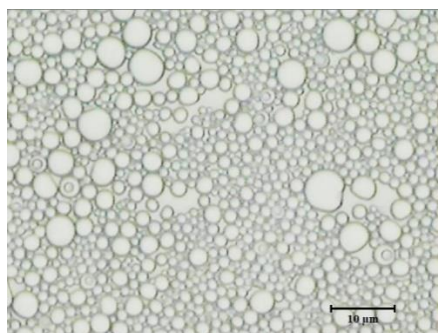


Рисунок 3.8. – Фото сделано на микроскопе LCD 900. Структура водной дисперсии смолы ЭД2, полученной с применением неионного (ОС-20) и ионогенного ПАВ (НФДСН)

Таблица 3.6 – Электростабильность водных дисперсий смол с различными эмульгаторами

Эмульгатор	Электростабильность водных дисперсий эпоксиолигомера, В
ДГСС	170
ОС-20	220
НФДСН	190
Смесь ОС-20 и НФДСН (1:3)	245

Известно, что одним из существенных факторов влияния ПАВ на эффективность эмульгирования является понижение межфазного натяжения на границе двух несмешивающихся жидкостей, что

обуславливает при диспергировании образование микрокапель одной жидкости в другой. В связи с этим оценкой диспергирующего действия ПАВ может служить степень изменения поверхностного натяжения на межфазной границе для системы в присутствии эмульгатора по отношению к той же системе, но без эмульгатора. При некоторой концентрации ПАВ достигается предел их растворимости c_p . Для коллоидных ПАВ c_p равна критической концентрации мицеллообразования (ККМ), и поверхностное натяжение больше не понижается. В тоже время ПАВ, особенно высокомолекулярные, проявляют также стабилизирующее действие, предотвращая слияние микрокапель, за счет образования стерических или структурно-механических барьеров.

Для объяснения причин выявленной высокой эффективности эмульгаторов ОС-20, НФДСН и смеси ОС-20 и НФДСН (1:3) при диспергировании в воде олигомера ЭД2 были построены изотермы поверхностного натяжения индивидуальных ПАВ и их смеси (рисунок 3.9). Изотерма бинарного раствора ПАВ располагается между изотермами исходных ПАВ с некоторым смещением в сторону более олеофильного компонента. Из полученных изотерм определены (таблица 3.7) основные характеристики поверхностных и объемных свойств ПАВ и их смеси. Как видно из данных таблицы 3.7, указанные ПАВ обладают высокой поверхностной активностью. Из-за высокой поверхностной активности насыщение адсорбционного слоя, т.е. предельная адсорбция Γ_m , достигается при объемной концентрации на один порядок ниже критической концентрации мицеллообразования.

В итоге это привело к падению межфазного натяжения и образованию достаточно устойчивой эмульсии типа М/В. Исследование седиментационной устойчивости такой дисперсии в течение 60 суток не обнаружило какого-либо разделения фаз.

В работе было изучено также реологическое поведение водных дисперсий, полученных с разными эмульгаторами. Такие исследования необходимы, чтобы дать оценку возможности применения водных дисперсий олигомера ЭД2 в качестве пленкообразователя при получении пигментированных материалов, их перемешивании, нанесении и транспортировании. На основании проведенных измерений были построены зависимости эффективной вязкости η и скорости деформации D_f от напряжения сдвига τ (рисунок 3.10).

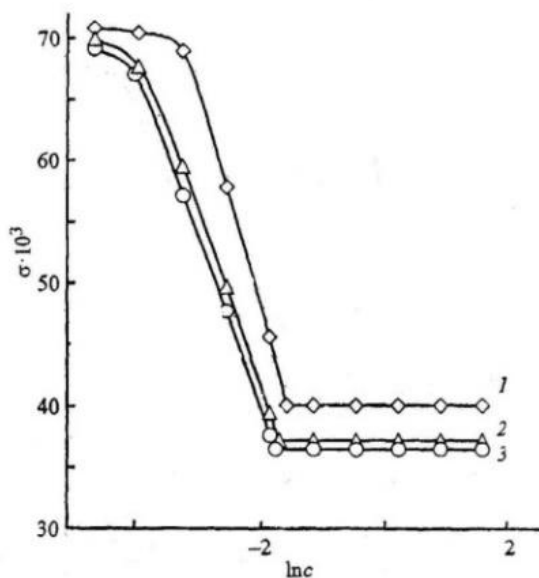
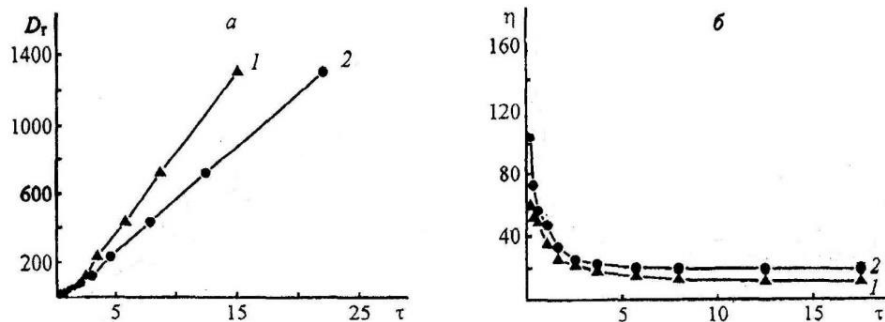


Рисунок 3.9. – Изотермы поверхностного натяжения σ ($\text{Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) растворов ОС-20 (1), НФДСН (3) и их бинарной смеси в соотношении 1:3 (2)

Таблица 3.7 – Коллоидно-химические характеристики растворов ПАВ и эмульсии ЭД2 в водных растворах

Система	G_m , $\text{Дж}\cdot\text{м}\cdot\text{кмоль}^{-1}$	c_k , $\text{моль}\cdot\text{л}^{-1}$	$\Gamma_m\cdot 10^6$, $\text{моль}\cdot\text{м}^{-2}$	$S_m\cdot 10^{-19}$, м^2
ОС-20	146	$2.0\cdot 10^{-4}$	7.5	2.2
НФДСН	202	$1.7\cdot 10^{-4}$	6.1	2.7
Смесь ОС-20 и НФДСН (1:3)	186	$1.8\cdot 10^{-4}$	6.4	2.6
Эмульсия эпоксидной смола	4.22	$7.39\cdot 10^{-4}$	3.3	–



1 – смесь ОС-20 и НФДСН (1:3), 2 – ОС-20

Рисунок 3.10. – Зависимость скорости деформации D_r (с^{-1}) и эффективной вязкости η ($\text{Па}\cdot\text{с}$) от напряжения сдвига τ (Па) дисперсий эпоксидной смолы в воде, полученной с различными эмульгаторами

Как видно из рисунка 3.10, дисперсии эпоксидной смолы, полученные с применением смеси ОС-20 и НФДСН (1:3) и ОС-20 (кривые 1, 2 соответственно) уже при малых скоростях сдвига (5 Па) приобретают свойства, близкие к ньютоновским жидкостям, что свидетельствует о низкой прочности образующейся коагуляционной структуры и высокой подвижности системы и является положительным фактором для пленкообразующих веществ.

Реологические свойства полученных дисперсий мало изменяются со временем. Это означает, что равновесный процесс ориентации капель дисперсии происходит почти мгновенно. Таким образом, водные дисперсии ЭД2, полученные эмульгированием с использованием смеси анионного и неионогенного ПАВ, обладают высокой устойчивостью, менее структурированы и более подвижны, что позволяет рекомендовать их в качестве пленкообразователей при получении пигментированных водно-дисперсионных материалов.

Таким образом, установлено, что наибольшей агрегативной устойчивостью обладают водные дисперсии олигомера ЭД2, полученные методом «инверсии фаз» при использовании в качестве эмульгатора нафталинформальдегида сульфоната натрия с неионогенным ОС-20 в массовом соотношении 3:1. Указанная смесь оказывает супераддитивное диспергирующее и стабилизирующее действие и обеспечивает образование дисперсии с низкой полидисперсностью (содержание фракции частиц 0,1–0,5 мкм

составляет 92 %). Установленный эффект обусловлен высокой поверхностной активностью этой смеси ПАВ.

В качестве эмульгаторов были также использованы высокомолекулярные ПАВ различной химической природы (таблица 3.8), а также их смеси, которые ранее для эмульгирования эпоксиолигомеров выбранным способом не применялись.

Таблица 3.8 – Физико-химические свойства некоторых ПАВ

Поверхностно-активные вещества	Обозначение	pH	Поверхностное натяжение σ , мН/м
Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=5100 г/моль	Na-AK-5100	6,5	70,27
Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=8000 г/моль	Na-AK-8000	6,5	78,30
Натриевая соль полиакриловой кислоты, M=15000 г/моль	Na-AK-15000	8,0	73,93
Соль поликарбоневой кислоты, Metolat 514	M5	9,5	29,60
Алкил полиэтиленгликолевый эфир этиленоксида	E2	10,0	38,72
Акриловый полимер в бутилдигликоле	E7	2,0	41,57
Высокомолекулярный блоксополимер в бутилдигликоле	E9	8,0	44,25
Неионогенный полиуретан в органическом растворителе	T-1*	4,5	–
Неионогенный полиуретан в воде	T-2*	6,5	–

* – для данных ПАВ измерить σ не представлялось возможным т.к. значения находятся за пределами диапазона измерения.

Эмульгирование проводили при частоте вращения 5000 об/мин., температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Дисперсной фазой служил эпоксидно-диановая смола ЭДЗ с содержанием эпоксидных групп 22,8 %, вязкость при 25°C – 8–10 Па·с. Оптимальное соотношение дисперсной фазы и дисперсионной среды в соответствии с [4–А] составило 3:1.

Тип получаемых дисперсий определяли таким же способом, как и в работе [10]. Устойчивость систем характеризовали временем появления первых признаков расслоения эмульсии на фазы. Также

исследовали гранулометрический состав эмульсии, что позволяло определить причины их высокой или низкой агрегативной стабильности. Полученные данные представлены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Устойчивость, тип и гранулометрический состав дисперсий ЭС при применении ПАВ различной природы и их смеси

№ образца	Эмульгаторы	Устойчивость, сутки	Распределение содержания фракции 0,1 – 5 мкм		Тип эмульсии
			по массе	по количеству	
1	Na-AK-5100	Не эмульгируется	-	-	-
2	Na-AK-8000	Не эмульгируется	-	-	-
3	Na-AK-15000	Не эмульгируется	-	-	-
4	E2	27	22,4	98,7	м/в
5	Na-AK-5100 + E2, соотношение 1:1	7	17,6	99,6	м/в
6	Na-AK-8000 + E2, соотношение 1:1	30	4,6	97,3	м/в
7	Na-AK-15000 + E2, соотношение 1:1	29	51,5	99,9	м/в
8	E7	30	78,5	97,3	в/м
9	E9	Более 30	99,2	100,0	м/в
10	M5	3	50,1	99,9	м/в
11	E7 + E2	30	95,3	99,9	м/в
12	E9 + E2	Более 30	73,7	99,9	м/в
13	M5 + E2	7	53,1	100,0	м/в
14	E9 + T-2	Более 30	96,6	100,0	м/в

В результате анализа данных, приведенных в таблице 3.9 следует, что наиболее устойчивые дисперсии первого рода получаются

с применением в качестве эмульгатора полимера неионогенного типа такого, как Е9 (высокомолекулярный блоксополимер в бутилдигликоле, Edarlan 490), а также его смеси с раствором неионогенного полиуретана в воде (Т-2), что обусловлено значительным для таких эмульсий преобладанием фракции в диапазоне 3–5 мкм (рисунки 3.11, 3.12).

Из полученных данных также видно, что водная фаза, как правило, содержит комбинацию низко- и высокомолекулярных ПАВ. Известно, что низкомолекулярные ПАВ эффективнее снижают поверхностное натяжение дисперсионной среды, а высокомолекулярные обеспечивают стерический и гидродинамический факторы устойчивости, образуя структурную сетку повышенной вязкости [80]. Применение в качестве эмульгатора индивидуального ПАВ анионного типа (образцы 1–3, таблица 3.9) при данных условиях эксперимента оказалось значительно менее эффективным.

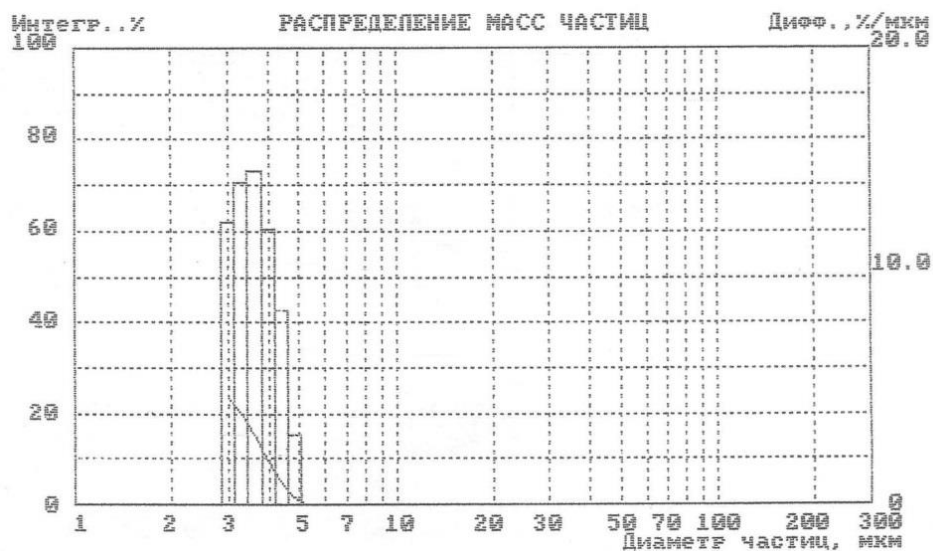


Рисунок 3.11. – Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их массы в дисперсии, полученной с применением в качестве эмульгатора Е9 (образец 9, таблица 3.9)

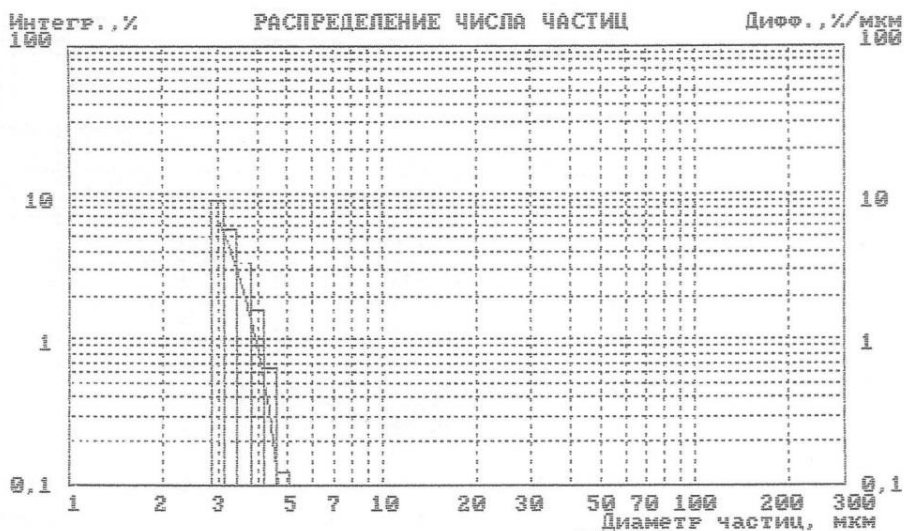


Рисунок 3.12. – Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их количества в дисперсии, полученной с применением в качестве эмульгатора смеси Е9 и Т-2 (образец 14, таблица 3.9)

Специфика влияния неионогенных, в отличие от ионогенных ПАВ на эмульгирование эпоксидный смол состоит в том, что низкая полярность единичных функциональных групп первых компенсируется их числом в составе длинной гидрофильной цепи. Это дает дополнительные геометрические конфигурационные ограничения и при агрегации такие молекулы не могут адаптироваться к значительной разупорядоченности между смежными цепями, благоприятствуя, таким образом, формированию защитных пленок.

В связи с тем, что одной из причин относительно высокой устойчивости исследуемых дисперсий с развитой структурой при высоком содержании дисперсной фазы, по-видимому, является также фактор возможного удерживания капель в узлах образующейся структурной сетки.

Были исследованы также реологические свойства наиболее устойчивых дисперсий эпоксидной смолы. Такие исследования, проведенные с применением автоматического реометра Physica MCR 101, необходимы для того, чтобы дать оценку возможности применения водных дисперсий эпоксидных олигомеров в качестве пленкообразователей при получении, например, водно-дисперсионных пигментированных материалов. На рисунке 3.13 представлены

зависимости напряжения сдвига (τ) и эффективной вязкости ($\eta_{\text{эфф}}$) от скорости сдвига ($\dot{\gamma}$) полученных дисперсий.

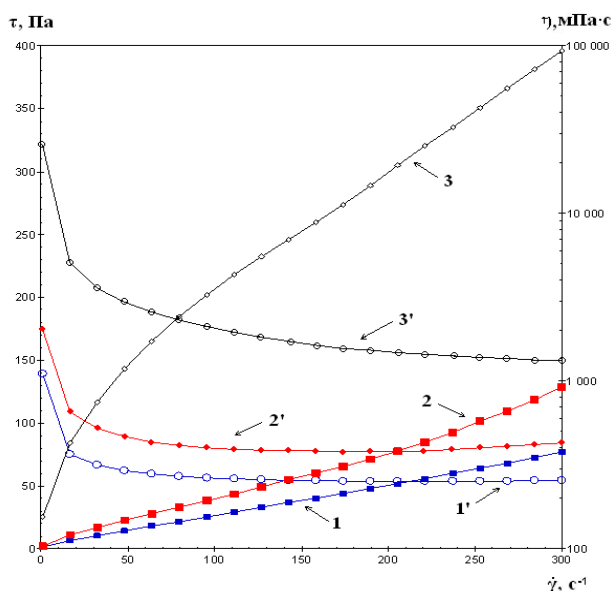


Рисунок 3.13. – Зависимость напряжения сдвига (кривые 1, 2 и 3) и динамической вязкости (кривые 1', 2' и 3') от скорости сдвига для образцов 12, 9 и 4 (таблица 3.9) соответственно

Как видно из рисунка 3.13, кривые 1-1' и 2-2' характерны для структурированных жидкостей, не имеющих статический предел текучести (τ_{k1}). Кривые 3-3' описывают поведение структурированных систем со статическим пределом текучести $\tau_{k1} \approx 25 \text{ Па}$. Этот состав имеет заметно более высокую эффективную вязкость, которая заметно снижается от 320 до 160 мПа·с в данном диапазоне изменения скорости деформации, что можно объяснить разрушением структурного каркаса на отдельные ассоциаты, ориентирующиеся в направлении сдвига.

Для всех систем (рисунок 3.13) является характерным, что при уже небольших скоростях сдвига ($30\text{--}50 \text{ с}^{-1}$) наблюдается течение, соответствующее практически полному разрушению структуры с распадом ее на отдельные капли или агрегаты. Установленный факт свидетельствует о невысокой прочности структур, образующихся в концентрированных дисперсиях данной эпоксидной смолы, которые при

небольших скоростях деформации легко разрушаются и не должны препятствовать диспергированию вводимых пигментов или наполнителей, что является положительным фактором для пленкообразующих веществ.

В результате проведенных исследований, впервые установлена высокая эффективность применения некоторых полимерных ПАВ в качестве эмульгаторов эпоксидных смол в водных средах. В частности, выявлена относительно высокая агрегативная устойчивость водной дисперсии эпоксидной смолы, обусловленная значительным преобладанием капель минимального размера 3–5 мкм, которая была достигнута в результате применения смеси ПАВ неионогенного типа различной химической природы (Е9 и Т-2). Установлено также, что химическая природа эмульгаторов и их относительно высокая молекулярная масса оказывает заметное влияние и на реологическое поведение изучаемых систем. Наиболее устойчивые дисперсии ЭС ведут себя как псевдопластичные неньютоновские жидкости, обладающие невысокой прочностью коагуляционной структурной сетки и при относительно небольших напряжениях сдвига приобретающие свойства квазиньютоновских систем. Это делает их перспективными пленкообразователями для получения водно-дисперсионных пигментированных материалов [5–А], и в частности, лаков и красок.

3.2.2 Сравнительное влияние полимерных ассоциатов и микрочастиц различной химической природы на устойчивость и реологию водных дисперсий эпоксидного олигомера

Для определения доступных и эффективных путей регулирования в широких пределах агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсных систем в процессе их производства, хранения и переработки всегда актуальны фундаментальные и прикладные исследования, основанные на введении в дисперсионную среду различных активных добавок как природного, так и синтетического происхождения. Правильный выбор типа добавки и её концентрации всегда позитивно влияет как на сам процесс получения эпоксидных дисперсий, так и на получение в процессе их переработки различных продуктов и материалов.

Широкое внимание в последнее десятилетие, в связи с возможностью получения новых микропористых материалов с уникальными функциональными свойствами, уделяется исследованиям, направленным на получение водных дисперсий органических веществ,

стабилизированных коллоидными частицами [81, 82]. Однако указанный метод стабилизации применяли в основном при диспергировании низкомолекулярных органических соединений.

С целью изучения возможности стабилизации водных дисперсий эпоксидного олигомера в процессе их эмульгирования микрочастицами различной химической природы и морфологии использовали водные дисперсии эпоксидного олигомера ЭД22 с высокомолекулярным эмульгатором Е2 и эти же дисперсии с введенными стабилизирующими минеральными добавками. Некоторые характеристики применяемых веществ представлены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Характеристика стабилизирующих агентов

Наименование	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Форма частиц
Бентонит	1,80	0,5	пластинчатая
Аэросил	2,20	0,04	кубическая
Полиуретановая реологическая добавка	1,01	-	ассоциативная

Введение стабилизирующих добавок производили на завершающей стадии изготовления дисперсии. Дисперсии эпоксидного олигомера получали в соответствии с разработанной методикой [4–А].

С целью выбора контрольного образца водной дисперсии эпоксиолигомера с наибольшей агрегативной устойчивостью были проведены исследования по влиянию содержания дисперсной фазы на ее гранулометрический состав (таблица 3.11).

Из таблицы 3.11 следует, что при хранении в течение 3-х суток в дисперсии с содержанием эпоксидного олигомера 70 мас. % происходит рост содержания фракции капель 1–10 % от 43 до 75 %, что говорит об ее относительно высокой агрегативной устойчивости. Однако при этом сильно возрастает вязкость системы, поэтому в дальнейших исследованиях использовали дисперсию с концентрацией дисперсной фазы равной 55 %, которая сочетала приемлемые устойчивость и вязкость.

Введение стабилизирующих агентов оказывает существенное влияние на гранулометрический состав дисперсий, а эффективность этого влияния зависит от вида и концентрации стабилизаторов (таблица 3.12).

Так, из таблицы 3.12 следует, что при хранении дисперсии эпоксидной смолы с введенным аэросилом в течение 30 суток содержание частиц размером 1–10 мкм значительно возрастает. Концентрация крупных частиц (более 100 мкм) при хранении в течение 30 суток увеличивается в 3,6 раза. Дисперсии, стабилизированные аэросилом, имеют меньшее содержание крупной фракции по сравнению с исходной дисперсией в начальный момент измерения, причем концентрация аэросила на содержание крупной фракции не влияет. Этот факт может свидетельствовать о том, что дисперсии стабилизируются микрочастицами аэросила. Уже введение 0,3 масс. % бентонита оказывает заметное влияние на фракционный состав водной дисперсии эпоксидной смолы. С увеличением его содержания до 0,5 масс. % наблюдается рост количества мелких частиц, однако с течением времени гранулометрический состав таких дисперсий становится близким к контрольному образцу.

Системы, стабилизированные полиуретановой добавкой, изначально имеют большое содержание крупной фракции (> 100 мкм), которое увеличивается с ростом концентрации добавки.

Таблица 3.11 – Распределение масс частиц эпоксидной дисперсии по размерам в зависимости от концентрации дисперсной фазы

Содержание дисперсной фазы, %	Время хранения, сутки	Содержание фракции частиц дисперсной фазы, %				Вязкость, η , Па·с
		0,1–10,0 мкм	10,1–40,0 мкм	40,1–100,0 мкм	>100 мкм	
50	0	58,4	36,9	4,7	–	0,02
	3	31,0	14,5	54,6	–	
55	0	30,5	11,1	40,9	17,5	0,21
	3	47,0	21,1	10,2	21,7	
60	0	42,5	14,3	18,3	24,9	0,62
	3	19,3	15,2	11,6	53,9	
65	0	59,3	11,1	18,3	11,3	1,61
	3	25,4	5,0	5,1	64,5	
70	0	42,8	31,8	25,4	–	7,44
	3	74,9	3,5	7,5	14,0	

Приведенные на рисунке 3.14 кинетические кривые оседания иллюстрируют характер влияния концентрации и природы добавок на седиментационную устойчивость дисперсий смолы. Из рисунка 3.14

видно, что дисперсии со стабилизаторами аэросилом (кривые 2 и 3) и полиуретаном (кривые 4 и 5) обладают большей седиментационной устойчивостью, чем исходная дисперсия (кривая 1). В первом случае существует корреляция седиментационной устойчивости с фракционным составом, во втором случае такой корреляции не наблюдается, что может указывать на различные механизмы стабилизации аэросилом и полиуретаном. Введение бентонита в выбранном диапазоне концентраций практически не влияет на седиментационную устойчивость изучаемых дисперсий (кривые 6, 7).

Таблица 3.12 – Распределение масс частиц эпоксидной дисперсии по размерам в зависимости от вида и концентрации стабилизатора

Вид и содержание стабилизирующей добавки, масс. %	Время хранения, сутки	Содержание фракций частиц дисперсной фазы, масс. %			
		0,1–10,0 мкм	10,1–40,0 мкм	40,1–100,0 мкм	>100 мкм
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>
Без добавки	1	30,6	11,0	40,9	17,5
	10	12,4	4,5	18,8	64,3
Бентонит – 0,3	1	38,8	6,7	14,5	39,9
	30	36,0	7,0	18,2	38,8
Бентонит – 0,5	1	45,8	47,7	6,5	–
	30	28,7	8,9	8,8	53,6
Аэросил – 0,3	1	26,2	25,6	17,2	31,0
	30	40,8	59,2	–	–
Аэросил – 0,5	1	46,8	7,6	16,5	30,0
	30	82,9	12,2	1,8	3,1
Полиуретан – 0,3	1	13,1	3,7	11,5	71,7
	30	7,3	2,8	7,5	82,4
Полиуретан – 0,5	1	46,5	6,9	10,1	36,5

Интересным представлялось установить закономерность влияния стабилизаторов на реологические характеристики дисперсий. Эти данные приведены на рисунке 3.15. Из рисунка 3.15 следует, что в присутствии бентонита в количестве 0,5 масс. % (кривая 1) вязкость дисперсии инвариантна по отношению к скорости сдвига, что свидетельствует о существенном снижении взаимодействия капель эпоксиолигомера и прочности образующихся структур (течение носит ньютоновский характер). Введение в дисперсию 0,5 масс. % аэросила

(кривая 3) приводит к незначительному увеличению вязкости системы, но ньютоновский характер течения остается неизменным. По всей видимости, коллоидные частицы бентонита и аэросила локализуются вблизи поверхности капель смолы также, как это происходит в эмульсиях низкомолекулярных органических веществ в воде и создают структурно-механический барьер, препятствующий их взаимодействию. Наоборот, введение полиуретанового стабилизатора существенно изменяет характер течения дисперсий из ньютоновского на вязкопластичный (кривые 4 и 5). Это обусловлено с одной стороны взаимодействием макромолекул стабилизатора с каплями дисперсии, с другой – образованием собственной структурной сетки. В образующейся сетке могут удерживаться даже достаточно крупные капли макромолекул дисперсной фазы. В данном случае немаловажным фактором, который необходимо учитывать с точки зрения гидродинамики, является также небольшая разность плотностей дисперсионной среды ($\rho_{\text{воды}}=1,0 \text{ г/см}^3$) и дисперсной фазы ($\rho_{\text{ЭД22}}= 1,17 \text{ г/см}^3$).

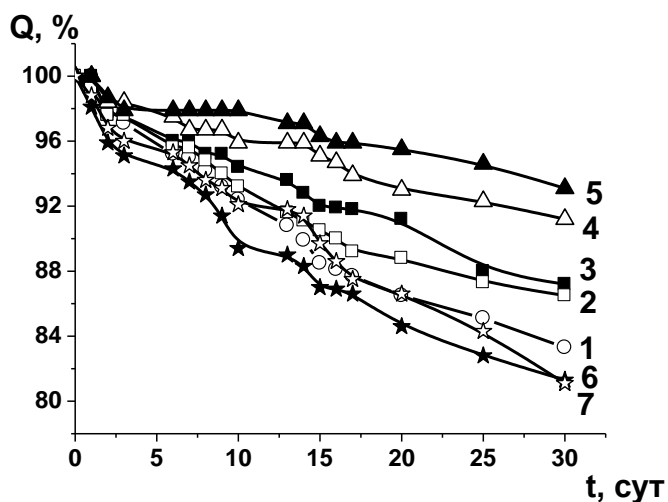


Рисунок 3.14. – Кинетические кривые оседания контрольной эпоксидной дисперсии (1) и дисперсий с введенными стабилизаторами: аэросил 0,3 % (2) и 0,5 % (3); полиуретан 0,3 % (4) и 0,5 % (5) и бентонит 0,3 % (6) и 0,5 % (7)

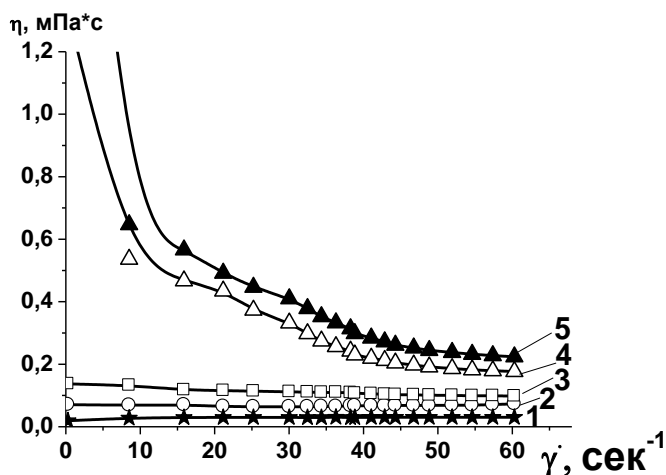


Рисунок 3.15. – Зависимость эффективной вязкости от скорости сдвига дисперсий с различными стабилизаторами: 0,5 % бентонита (1); контрольная дисперсия (2); 0,5 % аэросила (3); 0,3 % полиуретана (4) и 0,5 % полиуретана (5)

Возможное взаимодействие аэросила и полиуретанового стабилизатора с частицами эпоксидного олигомера подтверждается микрофотографиями (рисунок 3.16). Из рисунка 3.16 видно, что водная дисперсия ЭД22 без введенных стабилизаторов (рисунок 3.16а) представляет собой полидисперсную систему с каплями сферической формы. Обращает на себя внимание наличие на снимке большого количества микрокапель, имеющих в 5–10 раз меньший диаметр, локализованных вблизи поверхности крупных капель. По всей вероятности, наличие микрокапель связано с образованием при диспергировании микродисперсий, которые, как известно, могут оказывать стабилизирующее действие на всю дисперсную систему в целом [15]. Для водной дисперсии ЭД22, содержащей аэросил, (рисунок 3.16б) наблюдается некоторое укрупнение отдельных капель и заметный рост концентрации капель в единице объема дисперсионной среды, а также повсеместная островковая адсорбция частиц этой минеральной добавки на поверхности как микро-, так и макрокапель.

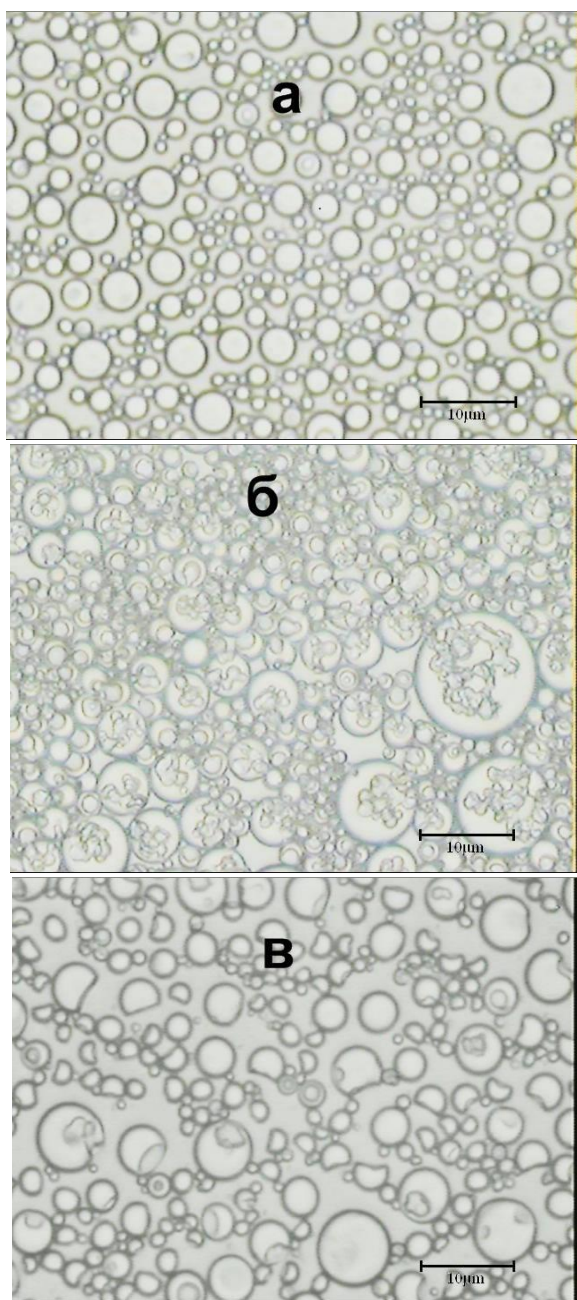


Рисунок 3.16. – Микрофотографии дисперсий: без стабилизатора (*а*);
содержащей аэросил (*б*) и полиуретан (*в*)

Фотоснимки тонких слоев дисперсий, содержащих полиуретановую стабилизирующую добавку (рисунок 3.16б), характеризуются увеличением количества крупных капель, образованием межкапельных пустот, своеобразным усечением формы капель независимо от их размера. Наличие всех этих пустот и искажений формы есть не что иное, как «оптический обман». На самом деле эти участки заполнены ассоциатами из макромолекул стабилизатора, имеющего коэффициент преломления близкий к дисперсионной среде и поэтому не создающий контраст на фотоснимке. Если они покрывают часть капель смолы, адсорбируясь на их поверхности, то это создает иллюзию усеченности формы капель.

Таким образом, можно сделать вывод, что различия в механизме образования структур в системе «водная дисперсия эпоксидного олигомера – стабилизатор», наблюдаемые для исследуемых систем, связаны с химической природой поверхности капель, микрочастиц и ассоциатов полимера с наличием у них заряда, а также стерическими факторами. Установлено стабилизирующее действие микрочастиц аэросила при образовании дисперсии эпоксидного олигомера ЭД22 в воде, обусловленное их локализацией на поверхности капель с образованием структурно-механического барьера (структурно-механический фактор устойчивости). Стабилизирующее действие добавок на основе уретанового полимера обусловлено как наличием стерического фактора, обусловленного формированием защитной пленки, так и образованием полимерной структурной сетки по всему объему дисперсионной среды, удерживающей в своих узлах капли дисперсной фазы (гидродинамический фактор устойчивости). Отсутствие значительно стабилизирующего действия у микрочастиц бентонита по всей видимости связано с их пластинчатой формой, затрудняющей их расположение вблизи или на поверхности шарообразных капель эпоксидного олигомера [6–А].

3.3 Влияние химического состава эпоксидных олигомеров на устойчивость и реологические свойства их водных дисперсий

Как было отмечено ранее, до сих пор нет четкого представления о влиянии химической природы смол на их способность эмульгироваться в воде с образованием достаточно стабильных технологических дисперсий, отсутствуют систематические исследования влияния различных факторов на коллоидно-химические

свойства эмульсий этих смол (в особенности на природу вязкоупругих свойств) [83-85]. В связи с этим было изучено влияние химического строения эпоксидных олигомеров на устойчивость и структурно-реологические свойства, получаемых на их основе дисперсий.

Измерения значений поверхностного натяжения эпоксидных олигомеров различного химического строения (таблица 3.13) показали, что минимальным поверхностным натяжением на границе раздела фаз твердое – воздух обладает эпоксидная алифатическая смола типа АС, а максимальное значение было получено для новолачной смолы НС.

Таблица 3.13 – Поверхностное натяжение эпоксидного олигомера

Смола	АС	ЭД7	ЭД8	НС	ЭД4
Поверхностное натяжение, мН/м	38,6	46,4	46,5	50,0	–

При эмульгировании выбранных эпоксидных смол варьировали также содержание эмульгатора Е2 в диапазоне от 2 до 6 % от массы смолы и соотношением фаз смола : вода, которое составляло: 1:9, 1:4, 1:1, 3:2, 3:1.

Эмульгирование проводили на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3 МПР (РФ) при скорости вращения ротора 5000 об/мин (средняя скоростью набора оборотов $85 \pm 5 \text{ с}^{-1}$). Время диспергирования во всех случаях составляло 10 мин. Первоначально готовили раствор эмульгатора в воде, а затем в полученный раствор постепенно вводили расчетное количество смолы и содержимое подвергали диспергированию.

В таблице 3.14 приведены данные по устойчивости эмульсий смол в зависимости от соотношения фаз смола:вода и содержания эмульгатора. Из таблицы 3.14 следует, что устойчивость водных дисперсий эпоксидной смолы является сложным коллоидным состоянием системы, зависящим не только от вида смолы, массового содержания эмульгатора, но от соотношения фаз М/В. Для смол ЭД8 и ЭД7 устойчивость эмульсий к расслаиванию возрастает, достигая максимума при соотношении М:В=1:1 и сохраняет его при соотношениях фаз 3:2 и 3:1.

Таблица 3.14 – Устойчивость дисперсий эпоксидных смол.

Смола	Содержание эмульгатора, %	Устойчивость эмульсий при соотношении фаз смола:вода, час				
		3:1	3:2	1:1	1:4	1:9
АС	2	744	744	0,5	0,5	744
	4	744	744	0,5	24	24
	6	744	744	24	24	744
ЭД8	2	282	282	282	282	0,3
	4	600	600	600	67	67
	6	556	556	556	4,2	0,3
ЭД7	2	744	528	528	341	144
	4	744	744	744	1,6	1,3
	6	744	744	744	22	19
НС	2	472	216	217	143	195
	4	671	259	288	336	119
	6	744	217	217	139	139

При этом количество эмульгатора составляет 2 масс. %. Для смолы НС устойчивость эмульсий к расслаиванию возрастает, достигая максимума при содержании масляной фазы 3:1, но с содержанием эмульгатора 6 масс. %. Наилучшими показателями устойчивости обладает водная дисперсия АС, однако на практике данная смола используется лишь как соэмульгатор или разбавитель для более вязких смол [10], и поэтому не применялась ранее в индивидуальном виде для получения покрытий. В связи с этим из выше приведенных смол наиболее перспективной для дальнейших исследований является смола ЭД7. Наибольшая устойчивость дисперсий наблюдается в достаточно широком диапазоне содержания эмульгатора 2–6 % масс, также при соотношении фаз смола:вода от 1:1 до 3:1. Содержание частиц 0,1–5 мкм составляет 99,9–100,0 % от общего их числа. Концентрация эмульгатора в растворе в 4,5 раза превышает критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ). Полученные результаты имеют хорошее согласование с правилом Антонова [14].

На рисунке 3.17 приведены реологические кривые индивидуальных эпоксидных олигомеров.

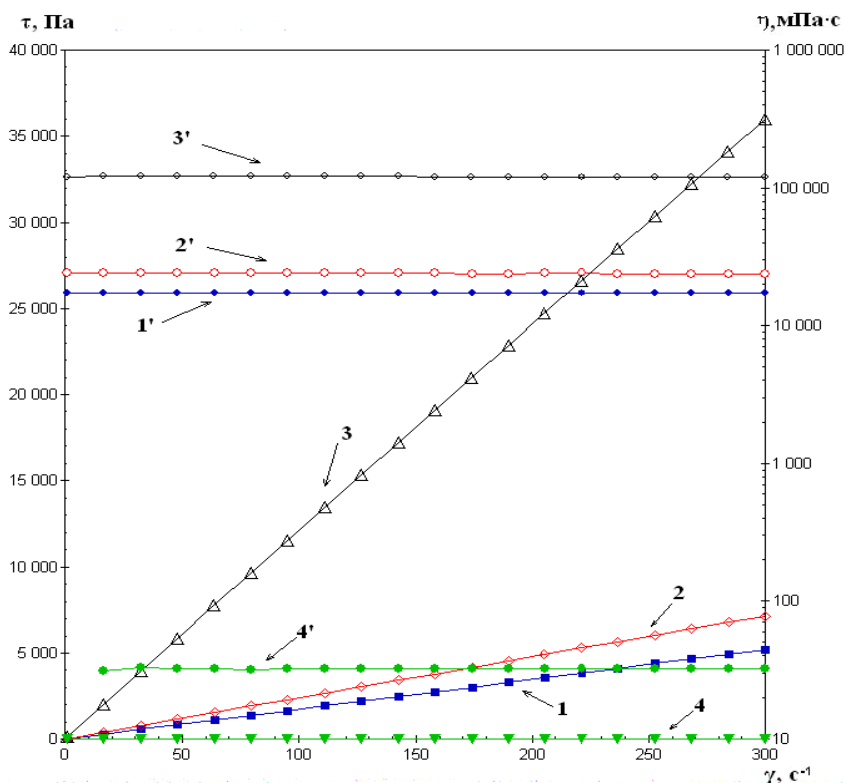


Рисунок 3.17. – Зависимость напряжения сдвига (кривые 1, 2, 3 и 4) и динамической вязкости (кривые 1', 2', 3' и 4') от скорости сдвига для смол ЭД7, ЭД8, НС и АС соответственно

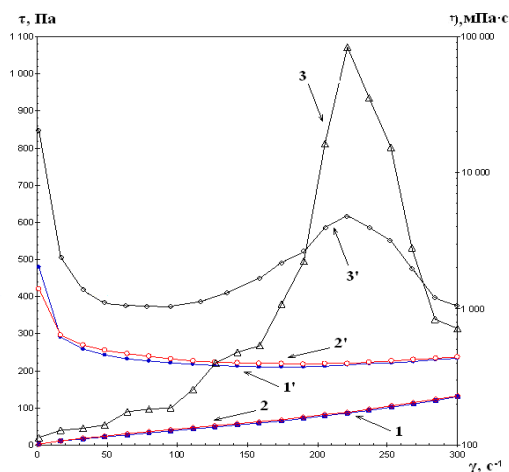
Из рисунка 3.17 видно, что они ведут себя как ньютоновские жидкости, поскольку при их течении сохраняется постоянство вязкости (η) при различных сдвиговых деформациях (γ), а также наблюдается линейная зависимость напряжения сдвига (τ) от величины γ . Наибольшей вязкостью обладает смола новолачного типа НС. Эпоксидная алифатическая смола АС является наименее вязкой.

Иная картина наблюдается при механическом воздействии на водные дисперсии типа М/В данных смол в растворах неионогенного ПАВ при концентрации близкой к ККМ и заметно превышающей ее (рисунки 3.18 и 3.19).

В частности, при содержании эмульгатора в системе 2,0 % масс. и соотношении смола:вода=3:1 эмульсии смол ЭД7 и ЭД8 (рисунок 3.8, кривые 1, 1' и 2, 2') являются слабоструктурированными неньютоновскими жидкостями с невысокой прочностью

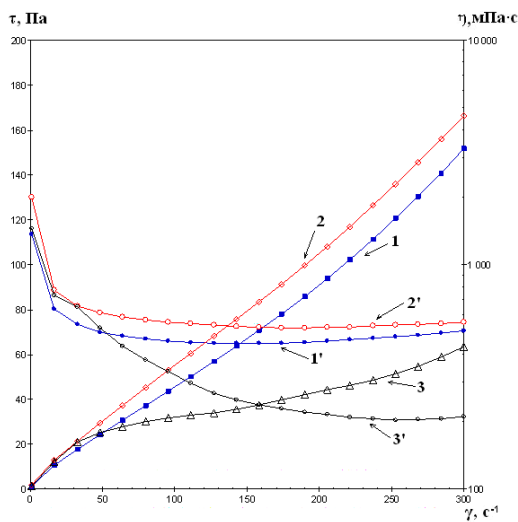
коагуляционной структуры и отсутствием статического предела текучести (τ_k). В отличие от вышеописанных дисперсий, дисперсии смолы НС с тем же содержанием эмульгатора в системе проявляет выраженный неньютоновский вязкопластичный характер течения (рисунок 3.18, кривая 3) с наличием статического предела текучести, равного 22 Па и нелинейной зависимостью τ от $\dot{\gamma}$. При увеличении $\dot{\gamma}$ выше 100 c^{-1} наблюдается аномальный характер течения, проявляющийся в заметном экстремуме при 225 c^{-1} на кривых зависимости η от $\dot{\gamma}$ и τ от $\dot{\gamma}$, что может быть объяснено либо явлением дилатансии, либо нарушением агрегативной устойчивости дисперсной системы и формированием сгустков коагулюма, что привело к увеличению локального межчастичного трения при сдвиговом воздействии на нее. Резкий, следуемый за подъемом, спад τ в потоке при определенном $\dot{\gamma}$ обусловлен образованием в деформируемой системе двух локальных объемов, ограниченных поверхностью скольжения, что характерно для разрыва сплошности внутри дисперсной системы [79]. Этот разрыв может произойти при условии превышения скорости роста напряжения над скоростью релаксации вязких сред. Как правило, разрыв сплошности реализуется по дефектам в виде крупных неоднородностей и контактов между агрегатами частиц, зафиксированных во втором минимуме кривой потенциальной энергии.

Увеличение концентрации эмульгатора до 6,0 мас. % (рисунок 3.19), при том же соотношении фаз, существенно улучшает характеристики эмульсий. Наблюдается, в частности, устранение ранее обнаруженных аномалий течения (рисунок 3.18, кривые 3, 3'), что подтверждает тот факт, что причиной наблюдаемой на рисунке 3.18 аномалии являлось образование разрыва сплошности. Обнаруженный факт устранения аномального поведения дисперсии при сдвиговой деформации требует специального исследования. Однако, можно предположить, что с ростом концентрации эмульгатора в дисперсии происходит изменение размеров и формы мицелл ПАВ, приводящих к росту толщины защитной оболочки, окружающей капли смолы, что, в итоге способствует повышению агрегативной устойчивости дисперсии.



Содержание эмульгатора – 2,0 мас. %
 Соотношение фаз смола:вода – 3:1

Рисунок 3.18. – Зависимость напряжения сдвига (кривые 1, 2 и 3) и динамической вязкости (кривые 1', 2' и 3') от скорости сдвига для смол ЭД7, ЭД8 и НС соответственно



Содержание эмульгатора – 6,0 мас. %
 Соотношение фаз смола:вода – 3:1

Рисунок 3.19. – Зависимость напряжения сдвига (кривые 1, 2 и 3) и динамической вязкости (кривые 1', 2' и 3') от скорости сдвига для смол ЭД7, ЭД8 и НС соответственно

Установлено, что наиболее устойчивые дисперсии образуются при эмульгировании смол с менее развитой структурой углеводородного скелета, с более высоким содержанием полярных групп, при соотношении фаз смола:вода = 3:1, концентрации эмульгатора 6,0 мас. % и более. По способности к эмульгированию с образованием устойчивых эмульсий указанные смолы можно расположить в следующем порядке – АС > ЭД7 > ЭД8 > НС [4–А].

Показано, что индивидуальные смолы ЭД7 и ЭД8 являются ньютоновскими жидкостями, а их водные эмульсии структурированными системами. Смола НС также является ньютоновской жидкостью, а ее водные дисперсии – структурированными системами, которые сопровождаются появлением экстремумов на кривых зависимости вязкости (η) и напряжения сдвига (τ) от скорости деформации при низком содержании эмульгатора (2 мас. %). Причем эти эффекты исчезают при повышении концентрации эмульгатора более 6,0 мас. % Установлены оптимальные концентрации дисперсной фазы и эмульгатора, позволяющие получить эмульсии исследуемых смол с реологическими свойствами, позволяющими получать на их основе пигментированные лакокрасочные материалы и наносить их на различные поверхности [4–А].

3.4 Влияние технологического режима эмульгирования на коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидного олигомера

Важнейшим фактором, определяющим коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров, поверхность контакта при химическом отверждении является размер частиц дисперсной фазы и характер распределения их по размерам (гранулометрический состав), что достигается правильным выбором режима эмульгирования и последующего отверждения.

В данном разделе на примере эпоксидианового олигомера ЭД2 представлены результаты исследований агрегативной и седиментационной устойчивости, реологических свойств водных дисперсий в зависимости от режимов эмульгирования (скорости вращения вала диспергирующего устройства, времени диспергирования при различном содержании дисперсной фазы).

Водные дисперсии эпоксидного олигомера ЭД2 получали в механической диспергирующей установке ЛДУ-3МПР в режиме бисерной мельницы. Концентрация смолы ЭД2 в водной дисперсии

составляла 20–60 мас. %. Скорость вращения вала механического диспергирующего устройства варьировали от 2000 до 7000 об/мин, а время диспергирования изменяли от 10 мин до 2 ч. Для получения водной дисперсии в качестве эмульгатора использовали неионогенный ПАВ ОС-20 в количестве 3,6 мас.% для всех опытов.

Седиментационную устойчивость водной дисперсии ЭД2 определяли методом коллективного оседания с использованием автоматического фотометрического седиментометра ФХС-4. Агрегативную устойчивость оценивали по изменению гранулометрического состава во времени.

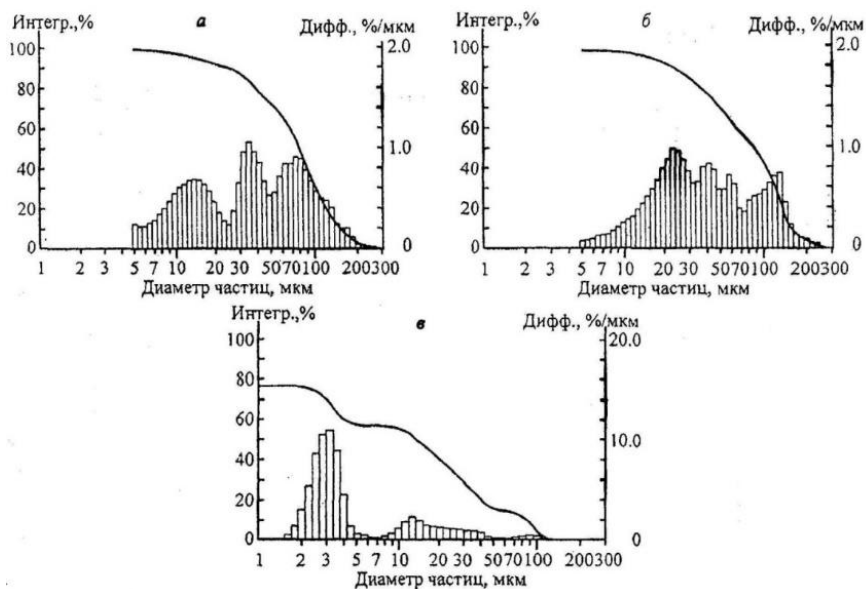
Структурно-реологические исследования водных дисперсий проводили на ротационном вискозиметре «Реотест–2». Измерительная ячейка прибора состояла из коаксиальных цилиндров с отношением диаметров 1.62. Скорость деформации изменяли в диапазоне 0,33–145,8 с⁻¹. Точность измерений – ±3 %.

Проведенные исследования показали (таблица 3.15), что начальное время расслоения дисперсий увеличивается с ростом числа оборотов диспергирующего устройства и концентрации эпоксидного олигомера в дисперсии.

Дисперсия с содержанием олигомера 60 мас. %, полученная при скорости 7000 об/мин, остается стабильной (расслоение не наблюдается) в течение достаточно продолжительного времени (~ 1 месяц). Водные дисперсии, изготовленные при меньших скоростях вращения ротора смесителя и с более низким содержанием дисперсной фазы, оказались менее устойчивыми. Наблюдение за их поведением показало, что они подвержены вначале процессу коагуляции с образованием агрегатов, а затем и коалесценции, сопровождающейся разделением на фазы. Обнаружено, что составы, изготовленные при скоростях 4000 и 5000 об/мин (рисунок 3.20), являются полидисперсными и характеризуются широким распределением масс частиц по размерам (от 5 до 250 мкм). Им присущ приблизительно одинаковый вид кривых распределения. В то же время при диспергировании со скоростью 7000 об/мин наблюдается уже заметное снижение полидисперсности. В последнем случае, по-видимому, происходит более эффективное дробление смолы на капли меньших размеров (преобладание фракции частиц, с размерами 1,5–5 мкм), возрастание их удельной поверхности, что приводит к увеличению адсорбции эмульгатора на границе фаз и более эффективной стабилизации системы (рисунок 3.20в).

Таблица 3.15 – Седиментационная устойчивость водных дисперсий ЭД2 при их хранении

Концентрация ЭД2 в водной дисперсии, масс. %	Скорость вращения ротора смесителя, об/мин	Время начала расслоения дисперсии на фазы после их получения, мин
20	5000	15
	6000	30
	7000	180
40	5000	60
	6000	80
	7000	1440
60	3000	0,5
	4000	30
	5000	120
	6000	480
	7000	43200



Скорость вращения ротора 5000 об/мин

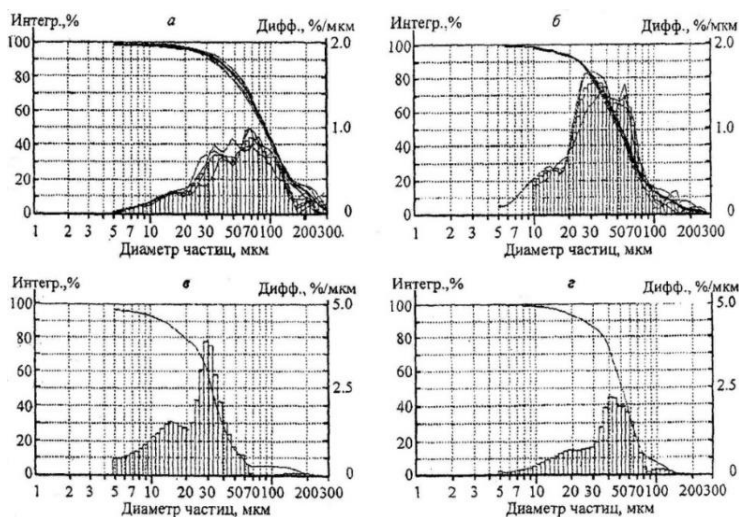
Рисунок 3.20. – Распределение масс частиц по размерам дисперсии с различным содержанием эпоксидного олигомера, масс. %: *а* – 20; *б* – 40; *в* – 60

Исследование влияния времени диспергирования (при постоянной скорости вращения ротора смесителя – 7000 об/мин) на устойчивость к седиментации 60%-ной водной дисперсии представлено в таблице 3.16 и на рисунке 3.21.

Таблица 3.16 – Зависимость агрегативной устойчивости 60%-ной водной дисперсии ЭД2 от времени диспергирования при скорости вращения ротора 7000 об/мин

Время диспергирования, мин	Содержание фракции частиц минимального размера (5–20 мкм), %
10	0
20	16,2
40	19,5
60	25,6
90	35,8
120*	12,4

*Через 5 суток хранения наступает разделение фаз.



Скорость вращения ротора 7000 об/мин

Рисунок 3.21. – Кривые распределения масс частиц по размерам 60%-ной водной дисперсии в зависимости от времени диспергирования, мин: *a* – 40; *б* – 60; *в* – 90; *г* – 120

Как видно из таблицы 3.16 и рисунка 3.21, с увеличением длительности диспергирования в диапазоне 10–90 минут наблюдается рост фракции частиц минимального размера (0,5–20 мкм). Затем при превышении этого временного периода получаемые дисперсии имеют более низкое содержание этой фракции и расслаиваются уже на 5-ые сутки.

Повышение температуры диспергирования до 343 К, при которой нет инверсии фаз и еще получают эмульсии первого рода, приводит к образованию полидисперсной системы с преобладанием частицы неправильной формы крупных размеров – 180–250 мкм (рисунок 3.22, таблица 3.17).

Это связано с тем, что с ростом температуры, неионные ПАВ, каким является препарат ОС-20, снижают свою растворимость в воде, что отрицательно сказывается на их эмульгирующей способности при получении эмульсий масло/вода.

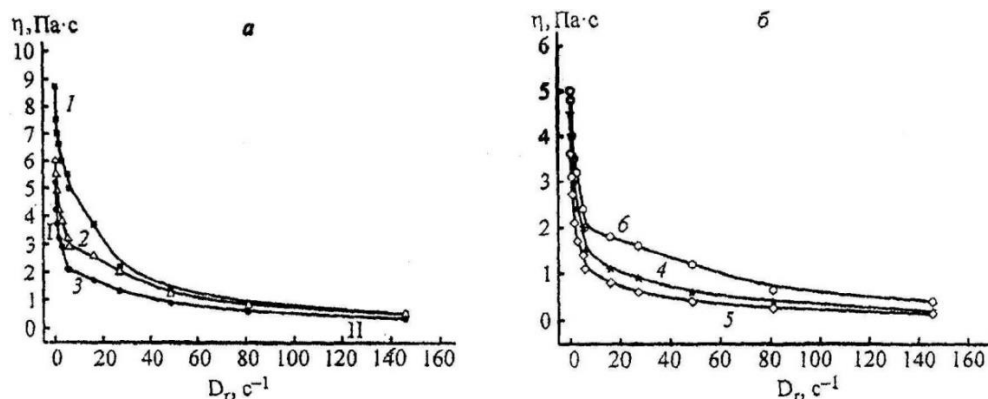


Рисунок 3.22. – Форма и локализация капель дисперсной фазы в дисперсии, полученной при температуре 343 К

С целью выяснения влияния размера капель водной дисперсии на их реологические свойства были проведены структурно-реологические исследования дисперсии, полученной при максимальной скорости диспергирования компонентов (7000 об/мин) в течение различного времени (рисунок 3.23). Как видно из рисунка 3.23, увеличение времени диспергирования сначала приводит к снижению эффективной вязкости водной дисперсии, но по превышению его 90 минут, наоборот, наблюдается некоторое увеличение вязкости системы, что можно объяснить ростом размеров капель дисперсной фазы в результате интенсификации коагуляционных процессов (рисунок 3.21) и ростом сопротивления образующихся ассоциатов сдвиговым деформациям.

Таблица 3.17 – Распределение масс частиц по размерам 60%-ной водной дисперсии ЭД2, полученной при $T=343$ К и скорости вращения ротора смесителя 7000 об/мин в течение 20 мин

Фракция, мкм	Содержание, %
5–7	14
7–10	6
10–20	7
20–30	5
30–70	12
70–100	15
100–150	7
150–200	8
80–100	22
100–300	19



Времена диспергирования:

а: 1– 10 мин, 2– 20 мин, 3– 40 мин; *б:* 4– 1 ч, 5 – 1,5 ч, 6 – 2 ч

Рисунок 3.23. – Зависимость вязкости от градиента скорости сдвига 60%-ной водной дисперсии ЭД2, полученной при скорости вращения ротора смесителя 7000 об/мин

Было изучено также влияние объемного фактора на гранулометрический состав водной дисперсии ЭД2 при скорости диспергирования 700 об/мин и времени диспергирования 20 мин. В частности, получали дисперсии объемом 2 и 10 л. Сравнительный анализ кривых распределения частиц по массам для обеих партий позволил сделать важный для практики вывод: с увеличением объема

изготавливаемой дисперсии существует возможность улучшения ее качества. Так, содержание наиболее мелкой фракции частиц дисперсной фазы (5–10 мкм) заметно возрастает, однако, при этом несколько повышается полидисперсность таких систем.

Таким образом, проведенные исследования показали, что время начального расслоения водной дисперсии ЭД2 увеличивается с ростом концентрации эпоксидного олигомера и интенсивности процесса диспергирования и снижается с ростом температуры диспергирования. Дисперсия с содержанием эпоксидного олигомера 60 мас. %, полученная при скорости диспергирования 7000 об/мин, остается стабильной в течение достаточно продолжительного времени (не менее 1 месяца).

Краткие выводы к ГЛАВЕ 3.

1. На базе модельной системы эпоксидный олигомер ЭД1 (эпоксидная диановая смола с массовой долей эпокси групп 23,03 %) – поверхностно-активное вещество Е2 (алкил полиэтиленгликолевый эфир этиленоксида) исследовано влияние способов эмульгирования и температурного фактора на коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидного олигомера. Установлено, что наиболее эффективным является обратный способ эмульгирования (метод «инверсии фаз»), позволяющий получать водные дисперсии, обладающие седиментационной устойчивостью почти на два порядка выше, чем при применении эмульгирования прямым способом при температуре эмульгирования в интервале 293–323 К.

2. Изучены условия образования и структурно-реологические свойства водных дисперсий, полученных при эмульгировании эпоксидного олигомера ЭД2 в присутствии неионогенных эмульгаторов ОС-20Б, ОС-20В и Е2. Выявлено, что наибольшее влияние на устойчивость и тип дисперсий эпоксидного олигомера ЭД2 оказывает соотношение фаз М/В и концентрация эмульгатора, которая наблюдается при содержании масляной фазы выше 50 %. Установлено снижение статического, динамического предельных напряжений сдвига и максимальной и минимальной вязкостей дисперсий на основе эпоксидного олигомера, полученных с применением исследуемых неионогенных поверхностно-активных веществ. При введении ОС-20 образуется эмульсия как 1-го, так и 2-го рода. Увеличение содержания эмульгаторов при фиксированном соотношении фаз ЭД2 – вода выше критической концентрации мицеллообразования приводит к упрочнению образующихся коагуляционных структур и формированию

объемной структурной сетки, что дополнительно способствует повышению устойчивости эмульсий.

3. Проведено исследование влияния высокомолекулярных ПАВ и их смесей, которые ранее не применялись в качестве эмульгаторов, на коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидного олигомера ЭДЗ. Установлено, что наиболее устойчивые водные дисперсии ЭДЗ получаются при эмульгировании в присутствии Е9 (высокомолекулярный полимер в бутилдигликоле), а также в его смеси с водным раствором неионогенного полиуретана (Т-2), что обусловлено значительным преобладанием фракции капель 3–5 мкм до 99 %. Водные дисперсии составов № 12, 9, 14 представляют собой структурированные жидкие вязко-пластичные системы либо с отсутствием статического предела текучести (составы № 12, 9), либо с небольшим его значением (25 Па), которые при относительно малых скоростях сдвига (30–50 с⁻¹) приобретают свойства квазиньютоновских систем, что делает их перспективными пленкообразователями для получения водно-дисперсионных пигментированных материалов.

4. Проведено сравнительное исследование влияния минеральных микрочастиц и полимерных ассоциатов на коллоидно-химические свойства водных дисперсий эпоксидного олигомера ЭД22, полученных в присутствии эмульгатора Е2. Показано, что различие в механизме образования структур в системах водная дисперсия ЭД22 – стабилизатор связаны с химической природой капель олигомера, микрочастиц и полиуретановых ассоциатов. Установлено стабилизирующее действие микрочастиц аэросила и ассоциатов полиуретана, обусловленное в первом случае локализацией микрочастиц на поверхности капель с образованием защитного структурно-механического барьера, а во втором – преимущественно за счет образования объемной структурной сетки, удерживающей в своих узлах капли дисперсной фазы (гидродинамический фактор устойчивости). Отсутствие заметного стабилизирующего действия микрочастиц бентонита, по всей вероятности, связано с их пластинчатой формой, затрудняющей их распределение в объеме или на поверхности шарообразных капель эпоксидного олигомера.

5. Исследовано влияние химического строения эпоксидных олигомеров на их способность эмульгироваться в водных средах и на коллоидно-химические свойства полученных дисперсий. Установлено, что эффективнее подвергаются эмульгированию с образованием устойчивых водных дисперсий эпоксидные олигомеры с менее развитой

структурой углеводородного скелета, с более высоким содержанием полярных эпокси- и ОН-групп при отношении фаз М:В=3:1 и с концентрацией введенного эмульгатора не менее 6 мас. %. Так по способности к эмульгированию в водных растворах указанные смолы можно расположить в следующий ряд: АС > ЭД7 > ЭД8 > НС. Показано, что все исследуемые эпоксидные олигомеры в индивидуальном виде являются ньютоновскими жидкостями, а их водные дисперсии при содержании эмульгатора 2 мас. % – структурированными либо вязкопластичными жидкостями (ЭД7 И ЭД8) или с аномальным течением, сопровождающимся разрывом сплошности структурного каркаса при скорости деформации 230 с^{-1} (аналог НС). Однако обнаруженные аномалии устраняются повышением концентрации эмульгатора до 6 мас. %.

6. Показано, что с увеличением числа оборотов в минуту ротора диспергирующего устройства от 4000 до 7000 существенно отличается полидисперсность водной дисперсии эпоксидной смолы и возрастает ее агрегативная устойчивость. Повышение температуры диспергирования до 343 К сначала приводит к ухудшению гранулометрического состава водной дисперсии эпоксидной смолы с преобладанием капель неправильной формы и размерами 120–280 мкм, что обусловлено снижением растворимости в водной фазе эмульгатора, а затем при более высоких температурах изменяется тип эмульсии.

4. ГЛАВА

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ

Прогрессивным техническим направлением в современной мировой строительной индустрии, гидрогеологии и инженерной геологии является производство и применение гидрофобизирующих и гидроизолирующих материалов. Предлагается применять для защиты технических объектов от воздействия вод и солевых растворов материалы на основе жирных кислот и их солей, различные битумные составы, кремнийорганические соединения и эмульсии на их основе (полиорганосиланы), парафиновые дисперсии, растворы промышленных полимеров. Однако наряду с соответствием некоторых предназначенных им функций, все эти материалы имеют ряд недостатков: составы на основе жирных кислот являются в основном пропиточными, не позволяют получать покрытия с высокими гидрофобизирующими свойствами и истираемостью; битумные составы обладают низкой твердостью и отсутствием универсальной адгезии к различным покрытиям, а также, что часто нежелательно, ухудшают их вид; низкомолекулярные кремнийорганические жидкости, из-за их высокой летучести, значительно снижают со временем свое гидрофобизирующее действие; дисперсии полиорганосиланов – дефицитны и имеют очень высокую стоимость, что ограничивает их применение. Многие из гидрофобизирующих и герметизирующих композиций токсичны и пожаро-, взрывоопасны (например органические растворы фторированных полиуретанов) и т.п. В высокоразвитых странах большое внимание уделяется исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных органорастворимых олигомеров или полимеров в воде (искусственные латексы). К таким системам, прежде всего, относятся водные дисперсии на основе эпоксидных, уретановых и эпоксидно-уретановых смол. Искусственные латексы обладают заметно более высокими техническими характеристиками (адгезией, твердостью и истираемостью, образуемых покрытия), что делает их весьма перспективными для получения материалов защитного действия нового поколения для солевых и бетонных поверхностей. С другой стороны, создание водоразбавляемых аналогов этих полимеров обуславливает

снижение объемов органических растворителей, используемых при получении и разбавлении композиций. По сравнению с растворами этих полимеров водные дисперсии обладают пониженной токсичностью, обеспечивают пожаровзрывобезопасность рабочего состава в закрытом пространстве и благоприятные условия труда. Сравнительный анализ стоимости получаемых покрытий показывает, что при формировании их из водных систем расходуется меньше энергии, чем при нанесении органо-разбавляемых материалов. Помимо экологических водно-дисперсионные материалы обладают рядом технологических преимуществ, в частности, не требуют перед нанесением высушивания поверхности, позволяют экономить на вентиляции и промывке оборудования.

Дисперсии эпоксидных олигомеров являются экономически целесообразными для применения их в качестве связующих при разработке и изготовлении защитных составов ввиду их более низкой стоимости по сравнению с полисилоксановыми и полиуретановыми дисперсиями.

Большинство строительных материалов, таких как кирпич, бетон, минеральная штукатурка и др. имеют пористую структуру, хорошо пропускают воду. Однако, чрезмерное увлажнение фундаментов, участков стен и защитных бетонных сооружений приводит к образованию протоков воды, которая постепенно разрушает конструкцию. Поэтому остро стоит вопрос о гидрофобизации и гидроизоляции бетонных и солевых поверхностей. К современным материалам такого типа предъявляют следующие важные требования:

- высокая адгезия к поверхности;
- минимальное водопоглощение;
- близкие коэффициенты термического расширения.

Особенно высокая адгезионная прочность на границе адгезив-субстрат достигается при использовании в водных дисперсиях полимеров минеральных вяжущих. Совместное отверждение цемента, и эпоксидного олигомера, введенного в объем бетонов, значительно снижает дефектность структуры и повышает прочность конструкции.

Низкая вязкость композиций из водных дисперсий эпоксидных смол позволяет быстро заполнять трещины, а в результате массопереноса – микротрещины и поровое пространство. Безусадочность пленок из этих дисперсий также является большим их преимуществом, используемым при проведении ремонтных работ, например, при залечивании трещин методом инъекций.

В то же время следует иметь ввиду тот факт, что гидрофобизирующие и гидроизоляционные свойства покрытий, полученных с применением водных дисперсий эпоксидных смол будут существенно зависеть от того, как эффективно будет проведен процесс их отверждения, а он может зависеть от многочисленных факторов: химического состава эпоксидной композиции, природы и фазового состояния отвердителя (сшивающего агента), температуры отверждения, качества предварительной подготовки поверхности объектов и т.д.

Исследованию влияния всех этих факторов на процесс отверждения разработанных нами составов водных дисперсий эпоксидных олигомеров с целью его оптимизации и посвящена данная глава диссертации.

4.1 Влияние химической природы сшивающего агента и температурного фактора на способность формирования трехмерной структуры при отверждении водных дисперсий эпоксидных олигомеров

При исследовании влияния вида сшивающего агента на процесс отверждения была использована вначале 70 % водная эпоксидная дисперсии собственного производства, полученная эмульгированием смолы ЭД-22 с отвердителями: TELALIT-180, EPILINK 701, Эпоксим-М, ДТБ-2, Этал 110W.

Соотношение эпоксидная смола:отвердитель составляло 1:1. Отверждение проводили при комнатной температуре в течение 7 суток и при 50 °С в течение 4 часов. В таблице 4.1 приведены марки используемых отвердителей и показатели, характеризующие эффективность отверждения. Как видно из таблицы 4.1 при использовании отвердителей Эпоксим-М, ДТБ-2, Этал 110W не удается в течение суток при 20 °С сформировать покрытия, нанесенные пленки остаются липкими. Степень отверждения эпоксидной дисперсии на основе ЭД22 с перечисленными сшивающими агентами при комнатной температуре значительно ниже, чем с отвердителями TELALIT-180, EPILINK 701. Покрытия на основе с отвердителями Эпоксим-М, ДТБ-2 и Этал 110W формируются только при нагревании (степень отверждения при получении покрытия при 50 °С составляет 78,72 - 91,30 %).

Таблица 4.1 – Показатели эффективности действия исследуемых отвердителей

№ сост а-ва	Марка отвердителя	Природа отвердителя	Степень отверждения, при 20 °С, %	Степень отверждения при 50 °С, %	Твердость, отн. ед. при 20 °С		
					1 сутки	7 суток	30 суток
1	TELALI T-180	Аддукт ЭС	86,47	93	0,34	0,64	0,74
2	EPILIN K 701	Аддукт ЭС	85,28	92	0,3	0,62	0,68
3	Эпоксим-М	Аминоамиды	81,55	90	нет отверждения	0,47	0,58
4	ДТБ-2	Смесь аминоэфиров	82,55	91	– " –	0,13	0,17
5	Этал 110W	Аминного типа	71,4	78	– " –	0,2	0,48

Изготовленные в оптимизированном режиме водные дисперсии эпоксидного олигомера ЭД2 с эмульгатором ОС-20Б использовали для получения пленок путем отверждения их с применением и других аминопроизводных соединений: полиэтиленполиамина (ПЭПА) марки А и фенилкаминовых универсальных эпоксиотвердителей, содержащих амидо-группы (NC-562 и NC-558). Процесс отверждения контролировали с применением ИК-спектроскопии. Вначале отверждали композиции, содержащие 60 % водную дисперсию ЭД2 и ПЭПА (20 мас. ч. ПЭПА на 60 мас. ч. ЭД2). Для ПЭПА характерны интенсивные полосы поглощения в области 1596, 1457 и 1124 см⁻¹ с помощью которых удобно следить за химическими превращениями эпоксидного олигомера наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы при 910 см⁻¹. В ИК-спектрах композиций после выдержки их в течение часа при 100 °С полностью исчезают полосы поглощения при 1596, 1337, 1304, 1124, 940 и 870 см⁻¹, а также заметно уменьшается интенсивность полосы при 910 см⁻¹. Полоса поглощения при 1457 см⁻¹ сдвигается в область 1450 см⁻¹, что связано с образованием

алифатического эфира полиамина. После восьмичасовой выдержки при этой же температуре наблюдали дальнейшее снижение интенсивности в области 910 см^{-1} . Полное исчезновение этой полосы наступает через 48 ч, что может указывать на завершение процесса химической сшивки. При этом также несколько уменьшается интенсивность и наблюдается смещение в область 3316 см^{-1} полосы при 3400 см^{-1} (валентные колебания ОН-групп). При росте температуры ее интенсивность продолжает снижаться со сдвигом в область ($3310\text{--}3303\text{ см}^{-1}$). По-видимому, уменьшение содержания гидроксильных групп в процессе отверждения может быть объяснено протеканием реакции ПЭПА с гидроксильными группами ЭД2.

Из анализа ИК-спектров индивидуального отвердителя NC-562, 60%-ной водной дисперсии ЭД2 и композиции, содержащей 50 мас. ч. NC-562 и 100 мас. ч. водной дисперсии, установлено, что полосы поглощения в области $1510\text{--}900\text{ см}^{-1}$ NC-562 перекрываются полосами эпоксидных групп.

Полоса поглощения с максимумом при 1582 см^{-1} характерна только для спектра NC-562, что дает возможность контролировать степень его химического превращения. В процессе сшивки данной композиции при $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается уменьшение интенсивность полос поглощения с максимумами при 910 см^{-1} и 1582 см^{-1} по сравнению с водной дисперсией ЭД2 и NC-562, что свидетельствует о взаимодействии смолы с отвердителем. Кроме того, в спектре отверждаемой композиции происходит уменьшение интенсивности и некоторый сдвиг в область более длинных волн полосы поглощения гидроксильной группы при 3400 см^{-1} , а также наблюдается появление полос поглощения с максимумами при 2073 , 1888 и 1735 см^{-1} , характерных для карбонильной группы сложноэфирной связи. Следует отметить, что в процессе отверждения композиции с применением NC-562 в течение 72 часов, полного исчезновения полосы поглощения при 910 см^{-1} не наблюдается, что свидетельствует о наличии не прореагировавших эпоксидных групп.

На рисунке 4.1 представлены ИК-спектры отвердителя NC-558 и композиций на основе ЭД2 до отверждения и после отверждения при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 25 сут., $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 1 и 6 ч. Как видно из рисунка 4.1 на спектре не отвержденной композиции (кривая 2) имеется область поглощения присущая валентным колебаниям ОН-групп с максимумом при 3431 см^{-1} . Имеются также полосы поглощения с максимумами при 2972 , 2967 и 2872 см^{-1} , соответствующие колебаниям связи C-H и группа

деформационных колебаний бензольного кольца вблизи 1584 см^{-1} . Полосы поглощения с максимумами при 1250 , 910 и 832 см^{-1} свидетельствуют о наличии эпоксидных групп. Для изучения химических превращений эпоксидных смол наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы с максимумом при 910 см^{-1} , остальные могут перекрываться другими полосами поглощения. Отвердитель NC-558 также поглощает в этой области, однако для него характерна полоса поглощения с максимумом при 1584 см^{-1} (рисунок 4.1, кривая 1), с помощью которой удобно следить за его химическими превращениями.

Учитывая, что в процессе отверждения происходит взаимодействие эпоксидной группы смолы и аминной функциональной группы NC-558, интенсивность поглощения в области 910 см^{-1} может служить мерой химической конверсии процесса.

В процессе отверждения композиции при температуре 20 °C в течение 25 сут. (рисунок 4.1, кривая 3) и 80 °C (рисунок 4.1, кривая 4), наблюдается понижение интенсивности полос поглощения в области 910 см^{-1} и 1584 см^{-1} , связанное с уменьшением концентрации эпоксидных групп ЭД2 и отвердителя в композиции. В образце, отвержденном при 80 °C в течение 1 ч, наблюдается появление полосы поглощения с пиком при 1733 см^{-1} , что может свидетельствовать об образовании сложно-эфирной связи. Следует отметить, что в процессе «холодного» и «горячего» (при 80 °C в течение 1 ч) отверждения композиции полного исчезновения полос поглощения при 910 и 1584 см^{-1} не наблюдается, что свидетельствует о наличии в отвержденных композициях некоторого количества не прореагировавших как эпоксидных групп ЭД2, так и отвердителя.

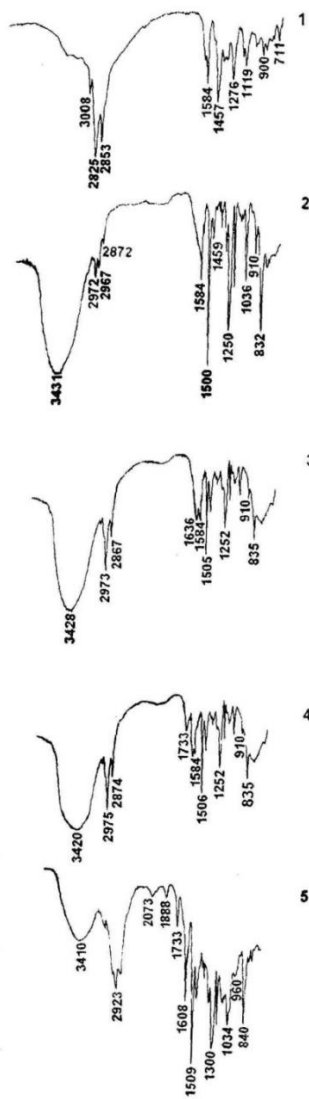


Рисунок 4.1. – ИК-спектры поглощения отвердителя NC-558 (1), не отвержденной композиции состава: ЭД2 – 60 мас. ч., NC-558 – 20 мас. ч., вода – 20 мас. ч. (2), отвержденной композиции при 20 °С в течение 25 сут. (3) и при 80 °С в течение 1 ч (4) и 6 ч (5)

В процессе отверждения при температуре 80 °С в течение 6 ч данной композиции (рисунок 4.1, кривая 5) наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения с максимумом при 1733 см⁻¹ и появление полос поглощения с пиками при 2073, 1888 см⁻¹

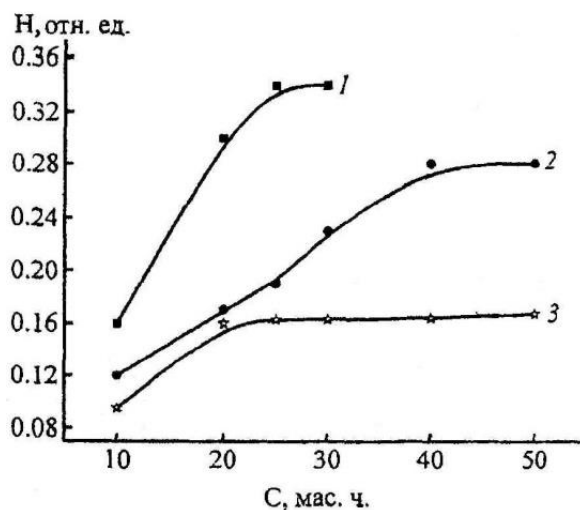
(карбонильные группы), вследствие реакции взаимодействия эпоксидных групп с отвердителем, а также полное исчезновение полос поглощения при 910 и 1584 см⁻¹.

Следует отметить, что как после «холодного», так и «горячего» отверждения наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, относящихся к колебаниям гидроксильной группы $\nu(\text{OH}^-)$ и их смещение в более коротковолновую область. Уменьшение содержания гидроксильных групп в процессе отверждения, может быть, по-видимому, объяснено протеканием реакции отвердителя и с гидроксильными группами, вероятно, с образованием алифатического эфира полиамина.

Анализ ИК-спектров подтверждает данные, полученные в результате физико-механических испытаний образцов: пленки после сушки при 80 °С в течение 6 ч, приобретают достаточно высокую твердость (0,37 отн. ед.) и влагостойкость (1,9 %), в отличие от пленок «холодного» отверждения.

Данные, приведенные на рисунке 4.2, указывают на то, что с ростом содержания отвердителей в композициях, твердость получаемых пленок монотонно увеличивается и остается неизменной после достижения значений 25, 40 и 20 мас. ч., соответственно, для NC-558; NC-562 и ПЭПА.

Наибольшей твердостью обладают покрытия, получаемые с применением NC-558 (0,34 отн. ед.). Можно предположить, что внедрение «тяжелых» ароматических групп фенилкаминовых отвердителей в эпоксидную систему в процессе отверждения покрытия приводит к «утяжелению» молекулярного фрагмента и, тем самым, способствует образованию более плотной молекулярной упаковки (уменьшение свободного объема). Это, по-видимому, и объясняет повышение в 1,7–2,07 раза конечной относительно твердости покрытия с феналкаминовыми отвердителями по сравнению с ПЭПА. Из рисунка 4.2 также следует, что резкое возрастание твердости покрытия происходит во временном интервале отверждения 24–72 ч. При дальнейшем увеличении продолжительности отверждения покрытия до 240 ч их твердость остается прежней.



Время отверждения 72 ч (1, 2) и 48 ч (3)

Рисунок 4.2. – Зависимость твердости покрытий от содержания отвердителей (мас. ч. на 100 мас. ч. 60%-ной водной дисперсии ЭД2): NC-558 (1); NC-562 (2); ПЭПА (3) при температура отверждения 50 °С

Адгезия покрытий к стали, получаемых с применением NC-558 и NC-562 при 50 °С в течение 72–120 ч составляет 1 балл. Уменьшение продолжительности отверждения покрытий ведет к снижению адгезии. Покрытия с ПЭПА приобретают максимальную адгезию в процессе отверждения при 100 °С в течение 120 ч.

Изменения внешнего вида, твердости и адгезии покрытий, полученных на основе композиций, содержащих на 100 масс. ч. 60%-ной водной дисперсии и: 25 масс. ч. NC-558, 50 масс. ч. NC-562 и 20 масс. ч. ПЭПА после 25 циклов замораживания и размораживания не наблюдалось, что может указывать на высокую устойчивость получаемых пленок.

С целью изучения влияния природы коалесцента на скорость отверждения покрытий были опробованы добавки Dalpad Filmer и NEXCOAT 795, содержание которых в водной дисперсии составляло 5–10 масс. %. Эти вещества, имеющие растворимость в воде >10 %, не растворяли эпоксидный олигомер. Лучшие результаты были получены в случае Dalpad Filmer. В его присутствии скорость образования пленки повышается в 1,5 раза. Можно предположить, что при сушке покрытия, сформированного на основе водной дисперсии, модифицированной коалесцентом, в результате равномерного испарения воды и

взаимодействия реакционно-способных молекул, происходит образование гомогенной полимерной сетки, состоящей из полностью прореагировавших капель.

Таким образом, исследовано влияние химической природы сшивающего агента, его содержания в составе композиции, времени и температуры отверждения на полноту участия функциональных групп эпоксидного олигомера ЭД2 в процессе химической сшивки, на физико-механические свойства образующихся полимерных пленок. Наиболее эффективным сшивающим агентом для полученной водной дисперсии является фенилкаминовый отвердитель марки NC-558, обеспечивающий в течение 48 ч формирование при комнатной температуре атмосферостойких пленок с твердостью 0,34 отн. ед. и адгезии к стали в 1 балл.

Выявлено, что с введением в водную дисперсию ЭД2 коалесцирующей добавки Dalpad Filmer (смесь бутилового эфира трипропиленгликоля и бутилового эфира тетрапропилена) в количестве 5–10 масс. % в 1,5 раза повышается скорость ее отверждения.

4.2 Исследование влияния режима отверждения на свойства покрытий при варьировании массовых соотношений эпоксидного олигомера и отвердителя

С целью изучения влияния концентрации отвердителей на свойства покрытий на основе композиций с использованием эпоксидной смолы ЭД22, были приготовлены и исследованы составы с различным соотношением смола : отвердитель (таблица 4.2). Из таблицы 4.2 следует, что процесс отверждения идет быстрее с увеличением концентрации отвердителя в композиции, о чем свидетельствуют степень отверждения и твердость покрытия. Так для соотношения смола: отвердитель TELALIT 180 =2,5:1 твердость через сутки составляет 0,03 отн. ед., а для соотношения 1:1,36 уже 0,38 отн. ед. Через 7 суток скорость отверждения практически выравнивается для композиций: состав 1 (1,5:1); состав 2 (1:1); состав 3 (1:1,36). Так степень отверждения через 7 суток составляет 82,41-86,6 %, водопоглощение 1,78–2,5. Для соотношения смола/отвердитель =2,5:1 скорость отверждения остается низкой, степень отверждения достигает только 34,28 %, водопоглощение при этом очень высокое – 15,7 %. Аналогичные результаты характерны и для композиций с отвердителем EPILINK 701.

Таблица 4.2 – Свойства покрытий в зависимости от соотношения смола : отвердитель

№ сос-тава	Марка отвердителя	Соотношение смола/отвердитель	Степень отверждения при комнатной температуре 7 суток, %	Водопоглощение, 24 часа, %	Твердость покрытия, отн.ед.		
					1 сутки	7 суток	30 суток
1	TELALIT-180	2,5:1	34,28	15,7	0,03	0,14	0,22
		2:1	76,66	6,16	0,2	0,4	0,55
		1,5:1	82,41	2,5	0,3	0,60	0,70
		1:1	86,47	2,2	0,34	0,64	0,74
		1:1,36	86,6	1,78	0,38	0,62	0,70
2	EPILINK 701	2,5:1	46,0	7,62	–	0,13	0,18
		2,0:1	74,85	6,88	0,18	0,36	0,52
		1,5:1	81,63	3,0	0,16	0,49	0,64
		1:1	85,28	2,1	0,3	0,62	0,68
		1:1,36	85,79	1,85	0,37	0,58	0,68

Таким образом, при получении защитных покрытий на основе водной дисперсии на основе эпоксидной смолы ЭД22 можно использовать соотношения эпоксидной смолы и отвердителя 1,5:1; 1:1; 1:1,36, но оптимальным все же является соотношение 1:1. Рациональным с экономической точки зрения является соотношение смола : отвердитель=0,7:1, так как свойства получаемой пленки не намного уступают пленке, образующейся при соотношении смола : отвердитель=1:1, но при этом экономится количество отвердителя, как наиболее дорогостоящего материала.

В дальнейших исследованиях, при соотношении (смола : отвердитель)=1:1 и принимая во внимание экономический фактор изучали возможности разбавления композиций водой и влияние на свойства получаемых при этом пленок (таблица 4.3). В качестве отвердителя использовали TELALIT-180, так как пленки при отверждении получают более равномерные и прозрачные, чем при использовании отвердителя EPILINK 701.

Таблица 4.3 – Свойства пленок в зависимости от соотношения эмульсия : отвердитель : вода

Соотношение Э:О:В	Степень отверждения при комнатной температуре, %			Твердость, отн. ед.		
	3 суток	7 суток	30 суток	1 сутки	7 суток	30 суток
1:1	82,89	86,96	92,35	0,34	0,62	0,74
1:1:05	77,69	84,74	91,17	0,32	0,58	0,72
1:1:1	72,09	84,84	92,27	0,32	0,56	0,73
1:1:2	68,59	76,85	82,06	0,28	0,61	0,62

Как видно из таблицы 4.3 разбавление водой до соотношении эмульсия : отвердитель : вода=1:1:1 не ухудшает свойства пленок.

С данными отвердителями были проведены предварительные эксперименты по изучению свойств свободных отвержденных пленок. Для получения пленок использовали композиции, состоящие из водной эпоксидной дисперсии ЭД22 и отвердителя, которые перемешивались вручную или на диспергирующей установке ЛДУ-3МПП, работающей в режиме дисольвера при 200 об/мин. Отверждение пленок проводилось в естественных условиях при температуре около 20 °С (холодное отверждение). Кинетику отверждения пленок изучали по изменению содержания гель-фракции. Содержание гель-фракции определяли экстрагированием растворимой части ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 часов. Относительную твердость пленок определяли с помощью маятникового прибора 2124 ТМЛ. Результаты предварительных экспериментов представлены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Свойства отвержденных пленок

Марка отвердителя	Степень отверждения через 7 суток, %	Характеристика пленок	Водопоглощение пленок, % (после суток выдержки в воде)	Твердость покрытия на стекле, отн. ед.
EPILINK701	89,4	Пленки равномерные, без пор	6,0	0,67
TELALIT-180	90,5	Пленки равномерные, без пор	2,79	0,61

Как видно из таблицы 4.4, отвердители EPILINK701 и TELALIT-180 имеют примерно одинаковые свойства по степени отверждения и твердости получаемых покрытий на стекле, зато водопоглощение пленок композиций, содержащих TELALIT-180 значительно ниже, поэтому в дальнейших исследованиях целесообразно воспользоваться отвердителем TELALIT-180.

Были приготовлены композиции на основе водных дисперсий эпоксидной смолы ЭД22 с отвердителем TELALIT-180 при соотношении 1:1 (рисунок 4.3). Как видно из рисунка 4.3 наиболее эффективно процесс отверждения проходит в составе 2 (44 % нерастворимой гель-фракции в течение 1 суток) и составе 3 (60 %), в течение 7 суток все составы имеют степень отверждения 86–88 %, далее процесс отверждения идет медленно, степень отверждения возрастает незначительно. Нарастание твердости покрытий (рисунок 4.4) полностью коррелирует с изменением содержания нерастворимой гель-фракции (рисунок 4.3). Наибольшей твердостью в первые сутки отверждения обладают составы 2 и 3. На седьмые сутки все композиции имеют твердость около 0,7 и далее твердость покрытий практически не изменяется.

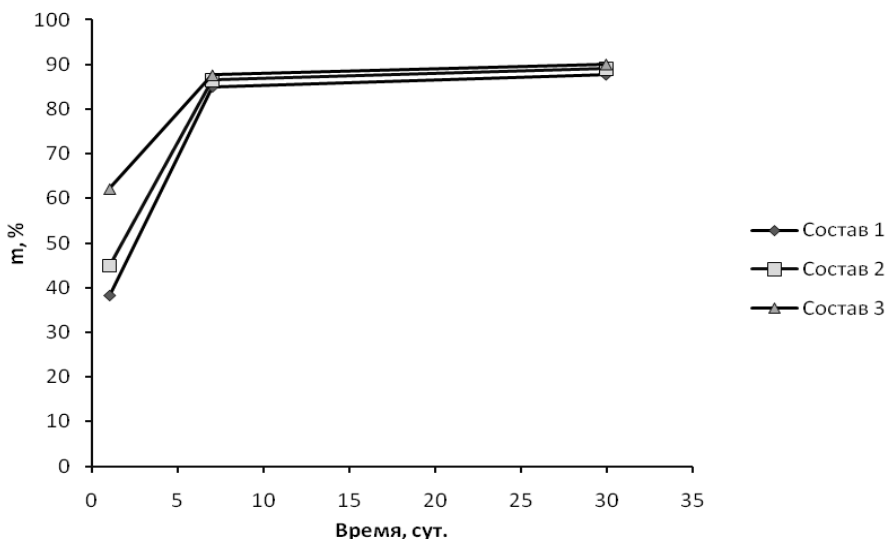


Рисунок 4.3. — Зависимость содержания (m) нерастворимой гель-фракции в пленках, отвержденных при 20 °C от времени отверждения

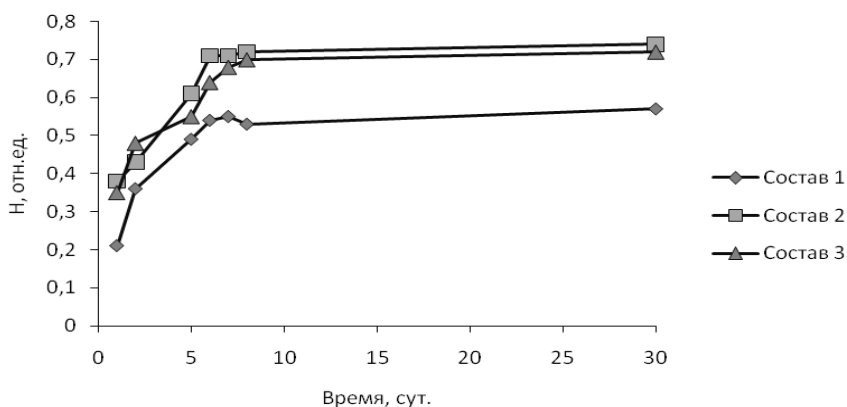


Рисунок 4.4.– Зависимость твердости (H) пленок, отвержденных при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ от времени отверждения

4.3 Исследование процесса образования пространственных микроструктур из эпоксидного олигомера и циклоалифатического амина при отверждении водных эпоксидных дисперсий

Для получения высококачественных противокоррозионных и химически стойких покрытий в лакокрасочной промышленности активно используются эмали на основе органорастворимых эпоксидных олигомеров. Эти эмали токсичны, пожаро- и взрывоопасны из-за содержания в них органических растворителей, они оказывают отрицательное воздействие на здоровье человека и окружающую среду. В настоящее время в мировой практике новым поколением водно-дисперсионных систем являются водные дисперсии различных олигомеров и полимеров, т.н. искусственные латексы.

Водные дисперсии эпоксидных олигомеров могут использоваться как альтернатива вышеназванным эмалям на основе растворителей для защиты конструкционной стали, деревянных и бетонных изделий. Покрытия, сформированные на основе водных дисперсий эпоксидных олигомеров, характеризуются более высокими эксплуатационными свойствами чем, полученные из синтетических латексов и почти не уступают покрытиям из растворов эпоксидных смол в органических растворителях, что вызывает растущий интерес специалистов и обуславливает постоянное расширение областей их применения в строительстве, машиностроении, радиоэлектронике. Преимуществами покрытий, сформированных на основе водных

дисперсий эпоксидных олигомеров: стойкость к химическому воздействию, улучшенные механические свойства, поверхность с низкой способностью к абсорбции загрязняющих веществ, высокая адгезия к различным типам подложек, хорошая межслоевая адгезия и внешний вид, устойчивость к воздействию погодных атмосферных условий. Успешное решение задачи создания лакокрасочных материалов на основе водных дисперсий эпоксидных олигомеров защитного типа зависит не только от качества самих дисперсий, но и от природы применяющихся сшивающих агентов (отвердителей) и других условий формирования покрытий.

В разделе 4.1 была изучена возможность использования циклоалифатического амина марки NC-558 в качестве отвердителя эпоксидных композиций на водной основе. Для оптимизации процесса отверждения водные дисперсии эпоксидной смолы с целью формирования защитных покрытий на поверхности их черных металлов необходимо было исследовать кинетику образования сшитых пространственных структур в процессе отверждения. Для этого использовали водную дисперсию эпоксидной смолы типа М/В с содержанием дисперсной фазы 60 %, полученную методом прямого эмульгирования смолы ЭД2 в присутствии неионогенного ПАВ и стабилизатора. Характеристики полученной водной дисперсии ЭД2 представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Характеристики водной дисперсии ЭД2

Характеристика	Показатель
Внешний вид	молочно-белая жидкость
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее	60,0±1
Условная вязкость при 20 °С, в сек., по ВЗ-4 (с диаметром сопла 4 мм)	34
Показатель активности водородных ионов, рН	7,5
Плотность, кг/см ³	1092
Поверхностное натяжение, 10 ³ , Дж/м ²	40,0
Преобладающая фракция частиц, мкм	1–5

В качестве отвердителя был выбран циклоалифатический аминный отвердитель NC-558, применяемый в промышленности для отверждения органорастворимых эпоксидных материалов. В состав

отвердителя входят алифатические полиамины, связанные с ароматическим каркасом 3-*n*-пентадекаденил фенола боковой алифатической цепью.

Составы композиций представлены в таблице 4.6. Все они представляют собой непрозрачные сметанообразные жидкости.

Таблица 4.6 – Состав композиций

Компоненты композиций	Номер композиции и содержание компонентов, масс. %			
	№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
Водная дисперсия ЭД2	90	80	60	35
Отвердитель	5	10	20	30
Дистиллированная вода	5	10	20	35

Кинетику отверждения изучали по изменению содержания гелевой фракции (нерастворимой после сшивки фракции). Содержание гелевой фракции определяли экстрагированием растворимой части ацетоном в аппарате Сокслета в течение 24 ч. Для проведения дифференциально-термического анализа брали навеску 57,3 мг. Адгезию пленок к подложке определяли методом решетчатых надрезов. Пленки отверждали при температуре 20 °С («холодное» отверждение) в течение достаточного длительного времени (2, 5, 10, 15, 20 и 25 сут.) и путем «горячего» отверждения (70, 80, 140 °С) в течение суток (1, 3, 6, 10 и 15 ч). Исследования показали, что отвердитель NC-558 удовлетворительно совместим с водной дисперсией ЭД2, легко и равномерно распределяется в ней. Присутствие отвердителя повышает вязкость композиций, поэтому его концентрация в них ограничена. Так, введение отвердителя в композицию в количестве 30 мас. % (состав № 4) и выше, повышает ее вязкость и снижает жизнеспособность. Вязкость композиций № 1–3 составляет 40–45 сек, жизнеспособность – 1,5–2 сут.

Предварительные исследования показали, что пленки, сформированные на основе композиций № 1 и 2, отверждаются (теряют липкость и приобретают твердость) при температуре 20 °С только в течении 10–15 сут., а № 3 – в течение 2 сут., поэтому композиция № 3 была выбрана в качестве оптимальной для проведения дальнейшего исследования.

Исследования кинетики отверждения показали (рисунок 4.5, кривые 2–4), что при отверждении пленок при температуре 20 °С наблюдается медленный рост содержания гелевой фракции (величина

нерастворимой фракции после 2 сут. отверждения составляет 52,5 %, 10 сут. – 67 %, 15 сут. – 74 %, 20 сут. – 79,5 %, 25 сут. – 83 % (рисунок 4.3, кривая 1). При повышении температуры скорость процесса отверждения значительно возрастает, величина нерастворимой гель-фракции после 1 ч отверждения: при температуре 70 °С составляет 61,7 %, 3ч – 71,6 %, 6 ч – 83,3 %, 10 ч – 92 %, 15 ч – 94 %; при температуре 140 °С – 1 ч – 87,5 %, 3 ч – 92 %, 6 ч – 94,8 %, 10 ч – 96 %, 15 ч – 96,2 %. Можно полагать, что в пленках, термообработанных при 70 °С в течение 15 ч, при 80 °С – 10–15 ч, при 140 °С – 6–15 ч процесс гелеобразования в основном завершен (содержание нерастворимой фракции в образцах составляет 94–96,3 %).

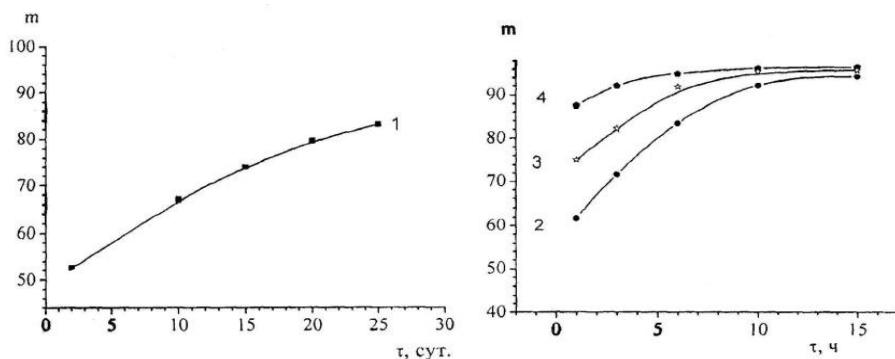


Рисунок 4.5. – Зависимость содержания (m , %) нерастворимой гель-фракции в пленках, отвержденных при 20 °С (1), 70 °С (2), 80 °С (3) и 140 °С (4), от времени отверждения (τ)

Полученные данные хорошо согласуются с результатами измерения твердости исследуемых пленок (рисунок 4.6). Твердость пленок, отвержденных при 20 °С в течение 2 сут., очень низкая (0,05 отн. ед.). С увеличением продолжительности «холодного» отверждения величина твердости пленок монотонно повышается. Так, твердость пленок, отвержденных в течение 10 сут. составляет 0.15, 20 сут. – 0.27, 25 сут. – 0.28 отн. ед. На кривых зависимости твердости от времени отверждения в диапазоне температур 70–140 °С наблюдается возрастание величины твердости пленок с плавным переходом кривых в прямые почти параллельные оси абсцисс (рисунок 4.4, кривые 2, 3). Наибольшую твердость приобретают пленки после их отверждения при температуре 70 °С в течение 10 ч – 0.33, при 80 °С – 6 ч – 0.35 и при 140 °С – 3 ч – 0.38 отн. ед. при увеличении продолжительности отверждения пленок при данных температурах их твердость

практически не изменятся.

Водопоглощение пленок, сформированных при разных режимах отверждения, также существенно различается (рисунок 4.7). Так водопоглощение пленок, отвержденных при температурах 80 и 140 °С заметно ниже, чем пленок, полученных при «холодном» отверждении. Увеличение продолжительности отверждения пленок приводит к повышению их влагостойкости. Такие изменения водопоглощения пленок можно, по-видимому, объяснить изменением плотности упаковки структурного каркаса при переходе к более жестким условиям отверждения.

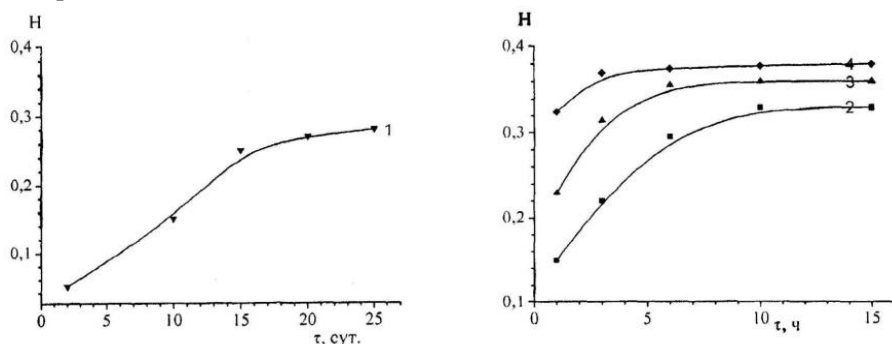


Рисунок 4.6. – Зависимость твердости (H , отн. ед.) пленок, отвержденных при 20 °С (1), 70 °С (2), 80 °С (3) и 140 °С (4), от времени отверждения (τ)

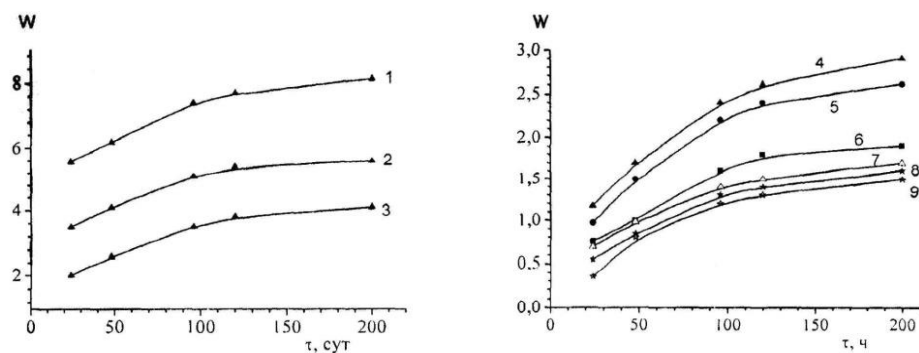


Рисунок 4.7. – Зависимость водопоглощения (W , %) пленок от продолжительности испытания (τ), при температуре отверждения пленок 20 °С (1–3), 80 °С (4–6) и 140 °С (7–9); продолжительность отверждения: 2 сут. (1), 10 сут. (2), 25 сут. (3), 1 ч (4, 7), 3 ч (5, 8), 6 ч (6, 9)

Изменения внешнего вида пленок, высушенных при 80 °С в течение 3–6 ч и 140 °С в течение 1–6 ч, после 15 циклов замораживания до -25 °С и последующего нагрева в сушильном шкафу до +50 °С не наблюдалось, что свидетельствует об их хорошей атмосферостойкости.

Из представленных в таблице 4.7 экспериментальных данных следует, что адгезия пленок, сформированных на поверхности стали 03 кп при разных режимах отверждения, существенно различается. Так, увеличение температуры и продолжительности отверждения пленок ведет к повышению их адгезии к металлической подложке. Пленки, отвержденные при 80 °С в течение часа или 140 °С в течение 1–6 ч, имеют адгезию 1 балл, которая позволяет предполагать высокие защитные свойства таких покрытий.

Таблица 4.7 – Адгезия пленок к металлической подложке

Температура отверждения, °С	Продолжительность отверждения	Адгезия, балл	Характеристика адгезии
20	2 сут.	3	Частичное отслаивание пленки вдоль линий надрезов решетки
	10 сут.	3	–"–
	20 сут.	2	Незначительное отслаивание пленки в виде мелких чешуек в местах пересечения линий решетки
	25 сут.	2	–"–
80	1 ч	2	–"–
	3 ч	2	–"–
	6 ч	1	Края надрезов полностью гладкие, нет признаков отслоения ни в одном квадрате решетки
140	1 ч	1	–"–
	3 ч	1	–"–
	6 ч	1	–"–

Дериватограмма образцов пленок, полученных из водной дисперсии ЭД2 имеет пять эндотермических эффектов с максимумами при температурах 45, 90, 93, 97 и 104,8 °С, сопровождающиеся уменьшением массы образца (рисунок 4.8).

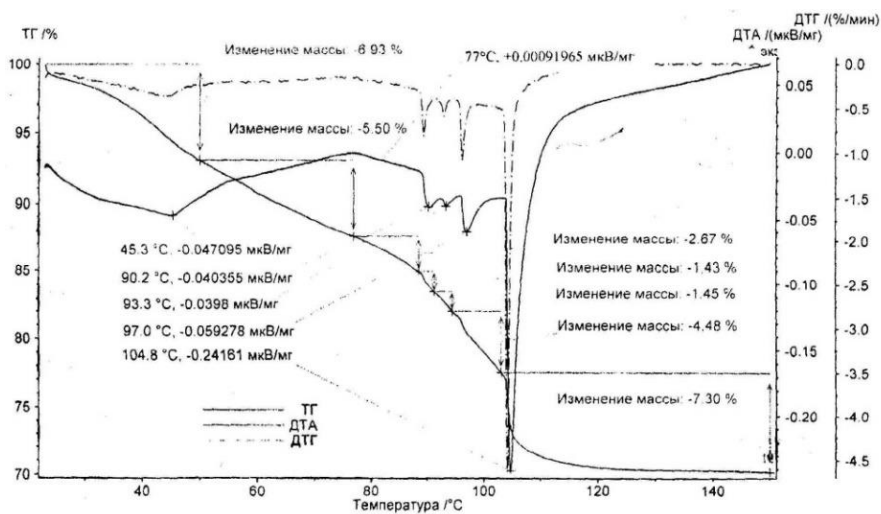


Рисунок 4.8. – Кривые ДТА композиции № 3

Данные об изменении массы во время нагревания показывают, что на первой стадии (20–50 °С) образец теряет 6,93 % массы, на второй (50–77 °С) – 5,50 %, а на третьей (77–88 °С) – 2,67 %, на четвертой (88–104,8 °С) – 7,36 %, на пятой (104,8–150 °С) – 7,3 %.

Общее количество потерь массы при температуре 150 °С составляет 29,76 %. Все наблюдающиеся эндотермические эффекты соответствуют, по-видимому, выделению адсорбированной и структурной воды, содержащейся в образце. На кривой ДТА в интервале температур 60–88 °С с максимумом при 77 °С имеется небольшой экзоэффект, который, по-видимому, можно объяснить тем, что в данном температурном интервале активизируется реакция взаимодействия эпоксидной смолы с отвердителем. Факт этого взаимодействия компонентов композиции в интервале температур 70–80 °С подтверждается ростом содержания нерастворимой фракции (рисунок 4.6).

Проведенные исследования позволяют сделать несколько общих выводов. Установлено, что при «холодном» отверждении покрытий наблюдается очень медленный рост содержания гель-фракции. Так величина нерастворимой фракции после 2–25 сут. отверждения изменяется в интервале 52,5–83 %, что, по-видимому, объясняется затруднением диффузии молекул отвердителя к микрокаплям водной дисперсии эпоксидного олигомера, защищенных оболочкой эмульгатора и стабилизатора.

При повышении температуры процесс отверждения значительно интенсифицируется. Так, при нагревании композиции при температуре 80 °С в течение 6 ч, а при 140 °С – в течение 3 ч, 96 % макромолекул эпоксидного олигомера связывается в пространственную структурную сетку. Это приводит к значительному повышению твердости и снижению влагопроницаемости образованной пленки.

Методами ИК-спектроскопии (рисунок 4.4) и ДТА (рисунок 4.8) показано, что в процессе образования трехмерной структуры принимают участие как эпоксидные, так и гидроксильные группы макромолекул эпоксидного олигомера.

В отличие от органорастворимых систем эпоксидный олигомер – отвердитель, для композиции водная дисперсия эпоксидного олигомера – отвердитель установлено повышение жизнеспособности от 4–6 часов до 1,5–2 суток, что делает их более технологичными в применении.

Краткие выводы к главе 4.

Исследовано влияние химической природы сшивающего агента, время и температуры отверждения на физико-химические свойства образующихся полимерных пленок и покрытий.

1. Установлено, что отверждение водной дисперсии эпоксидной смолы ЭД22 при 20 °С в течение 7 суток с образованием пленок с твердостью не ниже 0,2 отн. ед. возможно только с использованием сшивающих агентов EPILINK 701 и TELALIT-180. В присутствии отвердителей Эпоксим-М, ДТБ-2 и Этал110W покрытия формируются только при 100 °С со степенью отверждения 78–91 %, соответственно.

2. С применением ИК-спектроскопии проведен контроль процесса отверждения водных дисперсий эпоксидной смолы ЭД20 с применением amino- и амидопроизводных соединений: полиэтиленполиамина (ПЭПА) марка А (ТУ 2413-010-75678843-2012), фенолкаминовых эпоксиотвердителей NC-562 и NC-558 (производство корпорации Кардолайт, США). Показано, что в случае применения ПЭПА полное исчезновение полосы при 910 см⁻¹, характерной для валентных колебаний СО-групп эпоксидного олигомера, наступает только через 48 часов при температуре отверждения 100 °С, что может указывать на полное завершение процесса сшивки. При росте температуры сшивки уменьшается интенсивность полосы 3400 см⁻¹ (валентные колебания ОН-групп полимера), а также наблюдается ее смещение в область 3303–3316 см⁻¹, что указывает на участие в процессе пространственной сшивки с помощью ПЭПА и гидроксильных групп

ЭД20. В процессе отверждения водной дисперсии ЭД20 с применением NC-562 и NC-558 в образовании структурной сетки также принимают участие ОН-группы полимера, однако полного исчезновения полосы при 910 см^{-1} не наблюдается, что свидетельствует о наличии непрореагировавших эпоксидных групп.

С ростом содержания отвердителей в композициях твердость получаемых пленок монотонно увеличивается и выходит на плато после достижения значений 25, 40 и 20 мас. %, соответственно, для NC-562, NC-558 и ПЭПА.

Наибольшей твердостью обладают покрытия, полученные с применением водной дисперсии ЭД22 и отвердителями EPILINK 701 и TELALIT-180, достигающие при 7 суток отверждения более 0,6 отн. ед., что заметно выше, чем твердость покрытий на основе водной дисперсии ЭД20 с применением сшивающего агента NC-558 (0,34 отн. ед.). Скорость отверждения водных дисперсий эпоксидных олигомеров с образованием качественных покрытий значительно повышается (в 4,5 раза) при введении в композицию коалесцента Dalpad Filmer (смесь бутилового эфира тетрапропилена и бутилового эфира трипропиленгликоля).

3. На основе исследования отверждения композиций водная дисперсия – TELALIT-180 (EPILINK 701) установлены интервалы массовых соотношений полимера и отвердителя 1.5:1, 1:1, 1:1.36, позволяющие получать покрытия с наибольшей твердостью и с наименьшим водопоглощением.

Установлены полные корреляции между твердостью покрытий, образующихся при «холодном» отверждении водной дисперсии ЭД2 и содержанием нерастворимой гель-фракции. В отличие от органорастворимых систем эпоксидная смола – отвердитель для композиций водная дисперсия эпоксидной смолы – отвердитель наблюдалось повышение жизнеспособности от 4–6 часов до 1,5–2 суток, что делает последние более технологичными в применении.

5. ГЛАВА

ПЕРСПЕКТИВЫ ДАЛЬНЕЙШЕГО РАЗВИТИЯ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИОЛИГОМЕРОВ

Водные дисперсии промышленных полимеров (искусственные латексы) нашли широкое применение в качестве пленкообразующих агентов при изготовлении лакокрасочных материалов, герметиков, клеев, композитов различного функционального назначения. В последнее время повышенный интерес вызывают дисперсии с высоким содержанием дисперсной фазы не менее 60 мас. %. Это связано с необходимостью снижения энергозатрат на сушку покрытий из таких пленкообразователей, увеличения производительности оборудования и снижения расходов на их транспортирование, формирования защитных покрытий большой толщины и т.п. Однако, при получении высококонцентрированных латексов возникает ряд технологических проблем: увеличение концентрации дисперсной фазы приводит к росту вязкости системы, к снижению ее агрегативной и седиментационной устойчивости. Повышенная вязкость затрудняет процессы получения и переработки концентрированных водных дисперсий полимеров (возникают сложности при перемешивании и снятии выделяемого тепла, которое может накапливаться и вызывать инверсию фаз). Недостаточная устойчивость их может привести к образованию коагулюма или фазовому расслоению дисперсий.

Проведенные нами систематические исследования, направленные на установление новых путей повышения устойчивости концентрированных водных дисперсий полимеров (в частности эпоксиолигомеров) с применением дополнительной их стабилизации коллоидными частицами и ассоциатами органической природы (например, частицами синтетических латексов) позволили продвинуться вперед при решении этой сложной проблемы.

Так, были получены высокостабильные концентрированные дисперсии эпоксидных смол с невысокой эффективной вязкостью, переходящей при незначительных сдвиговых нагрузках в ньютоновскую. Это открыло перспективы осуществления процессов пигментирования таких пленкообразователей при относительно малых энергетических затратах, достигая максимальной текучести, необходимой для реализации такого динамического состояния

дисперсных систем, которое отвечало основному условию интенсификации разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов при получении дисперсных композиционных материалов.

Очень важным является также дальнейшее рассмотрение круга вопросов, связанных с условиями и механизмом образования таких дисперсных систем, а также с динамикой контактных взаимодействий макрокапель и коллоидных твердых частиц, выступающих в качестве стабилизатора. Необходимо выяснить механизм течения таких структурированных дисперсий в динамических условиях с обоснованием путей достижения максимальной текучести при полном их диспергировании. В числе новых перспективных направлений физико-химической механики концентрированных водных дисперсий (эмульсий) полимеров является установление механизма растекания таких структурированных систем по различным поверхностям и разработка новых методов реализации разнообразных химико-технологических процессов в высококонцентрированных и высокодисперсных системах.

5.1 Разработка гидрофобизирующего обмазочного и инъекционного составов для гидроизоляционных перемычек и исследование свойств покрытий на их основе

Подземные воды, граничащие с вмещающими полезное ископаемое породами, могут проникать в горные выработки. Особенно это часто происходит на рудниках по производству калийных удобрений. Проблема борьбы с рассоло- и водопритоками, несмотря на используемые в настоящее время многочисленные материалы и технологии, воспринимается до сих пор, как особенно острой и требует повышенного внимания. Даже ничтожные притоки воды или рассолов в горные выработки следует быстро и надежно ликвидировать тампонажем каналов их прорыва, а изоляцию опасных участков остальной площади шахт провести, осуществляя герметизацию шахтных и вентиляционных перемычек. Важное значение, при строительстве любых надземных объектов, имеет также эффективная и экологически полноценная внешняя и внутренняя гидроизоляция подвалов, лифтовых шахт, фундаментов, гидротехнических сооружений, резервуаров для воды хозяйственно-бытового назначения и т.д.

Основываясь на современных представлениях о физико-химических поверхностных явлениях и теории контактных

взаимодействий, введением химических специфических добавок (модификаторов) в цементные системы можно изменить в нужном направлении свойства цементного теста. Наиболее полно проблемы модифицированных бетонов с учетом отечественного и зарубежного опыта изложены в монографии В.Г. Батракова [86]. Основным в теоретическом и практическом плане вопросом модифицирования цементных систем представляется установление взаимосвязи между составом, строением модификаторов и их ролью в процессах гидратации и формирования структуры вяжущих различного минералогического и вещественного состава.

Исследование процессов модификации цементных систем различными химическими добавками достаточно детально изложено в вышеупомянутой монографии Батракова [86], а их применение – в книге [87]. Интересна идея использования дисперсионной среды водных дисперсий смол для гидратации такого химически активного наполнителя как портландцемент.

На свойства модифицированных водными дисперсиями полимеров растворов и бетонов влияет множество факторов, в том числе тип полимера, полимерцементное отношение, водоцементное отношение, содержание вовлеченного воздуха и условия выдержки.

Направленная модификация бетонов и растворов на основе портландцемента за счет введения водной дисперсии происходит вследствие изменения процесса гидратации цемента и процессов образования полимерной пленки в связывающей их фазе.

Основной критерий полимерцементов – полимерцементное отношение (П/Ц) определяемое как отношение масс исходных полимера и цемента, взятых для изготовления полимерцементного материала, изделия или конструкции. Значение полимерцементного отношения характеризует состав смешанного органо-минерального вяжущего [88]. Изменение отношения П/Ц приводит к качественному изменению структуры полимерцемента. Полимерная фаза в отвердевшем полимерцементе может образоваться при П/Ц больше 0,02-0,04, и, следовательно, от такого количества полимерной добавки получается полимерцемент, в отличие от цементного бетона, в том числе бетона с органическими пластифицирующими добавками.

При П/Ц менее 0,2 (при применении водных дисперсий полимеров) сросшиеся цементные новообразования создают кристаллизационно-коагуляционную структуру. Образовавшийся жесткий пространственный неорганический скелет укрепляется в

ослабленных дефектных точках (поры, трещины) со скопившимся в них полимером, что приводит к созданию композиционного материала с повышенными прочностью и эластичностью благодаря шарнирному соединению блоков сросшихся гидратных новообразований более гибкими частицами, сетками и пленками прочных и эластичных органических полимеров, обладающих, к тому же, адгезионными свойствами.

Полимерцементы с П/Ц до 0,2-0,25 являются полимерцементами первого рода (собственно полимерцементами). В случае большого полимерцементного отношения полимер создает непрерывную пространственную конденсационную структуру, которая имеет тем большую жесткость, чем больше и чем лучше там развиты местные блоки гидратных новообразований). Это – полимерцементы второго рода. Полимерцементное отношение, при котором изменяется структура полимерцемента, определяется величиной полимерцементных частиц. Для каждой формы полимерной добавки существует своя оптимальная величина П/Ц [89].

В связи с существующей проблемой были разработаны обмазочные гидроизоляционные композиции на основе водных дисперсий эпоксидных смол и минеральных вяжущих для защиты стен перемычек и солевых пластов от коррозии, вызываемой соле- и водопритоками, и проведены их опытно-промышленные испытания.

В качестве минерального вяжущего использовали портландцемент марки 400ДО (ОАО «Красносельскстройматериалы», Республика Беларусь). В качестве среды для гидратации портландцемента использовали три состава водных дисперсий собственной разработки на основе эпоксидного олигомера ЭД5 (аналог ЭД22):

- состав № 1 изготовлен с применением в качестве эмульгаторов Е9 и Е2, а также АМ-латекса;
- состав № 2 получен с применением только эмульгатора Е9;
- состав № 3 содержит Е9 и Т-2.

Массовое соотношение фаз олигомер: вода во всех случаях составляла 1:3. В качестве отвердителя композиций применяли водных раствор аминов (производства Чехия).

Полимерцементные растворы на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера и портландцемента были приготовлены по общепринятой методике получения цементных растворов. Эксперименты по исследованию гидроизоляционных свойств

полимерцементных покрытий проводили с образцами, отличающимися составом водной дисперсии. Образцы для испытаний составов № 1 и № 2 получали нанесением двухслойного покрытия на поверхности соляного камня из рудниковой породы, в том числе, и загрунтованного специальным составом. Отверждение проводили в течение 7 суток при температуре 20 °С. При этом учитывался тот факт, что на свойства модифицированных поверхностей будут влиять множество факторов: химический состав композиции, полимерцементное (П/Ц) и водоцементное (В/Ц) отношения, содержание вовлеченного воздуха и условия твердения.

Были проведены предварительные опыты по выбору В/Ц и П/Ц для изучения системы (таблица 5.1). Таким образом, на основе анализа литературных источников и результатов экспериментов нами выбраны П/Ц=0,25 при В/Ц=0,25.

Подвижность затворяемых смесей и ее сохраняемость, являющаяся важнейшим технологическим свойством, показана на рисунке 5.1. Как видно из рисунка 5.1 подвижность смеси состава № 1 сначала немного падает, а затем возрастает и сохраняется более 3 часов, что свидетельствует о постпластифицирующем эффекте, создаваемом поверхностно-активными веществами, входящими в состав дисперсии. Подвижность смеси состава № 2 вначале, незначительно возрастает и сохраняется в течение полутора часов, а затем медленно падает, что свидетельствует о незначительном пластифицирующем эффекте, вызванным данным составом № 2.

Таблица 5.1 – Влияние В/Ц и П/Ц на качество состава и внешний вид покрытий

№ образца	Водоцементное соотношение (В/Ц)	Полимерцементное соотношение (П/Ц)	Внешний вид смеси	Внешний вид покрытия
1	0,15	0,15	Смесь очень густая, текучести нет, недостаточно-жидкой фазы. Наносится плохо, сильная усадка.	Покрытие серое матовое, недостаточно полимерной фазы.
2	0,2	0,2	Смесь достаточно текучая, на бетон наносится хорошо,	Покрытие серое, недостаточно полимерной

№ образца	Водоцементное соотношение (В/Ц)	Полимерцементное соотношение (П/Ц)	Внешний вид смеси	Внешний вид покрытия
			на солевые плохо, усадка	фазы
3	0,23	0,23	Смесь текучая, хорошо наносится кистью	Покрытие с блеском, равномерное
4	0,25	0,25	Смесь текучая, хорошо наносится кистью	Покрытие блестящее, равномерное

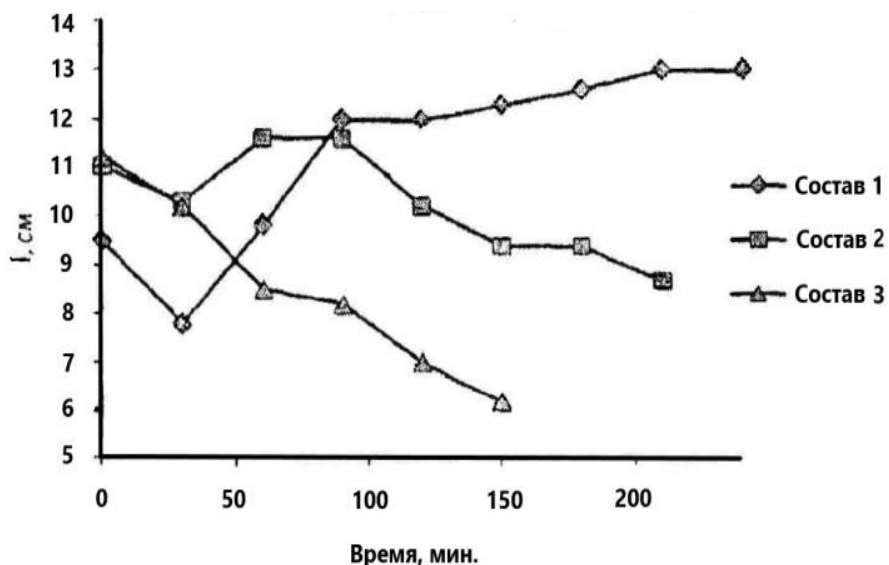


Рисунок 5.1. – Изменение во времени подвижности полимерцементных растворов на основе водных эмульсий эпоксидных смол № 1, 2, 3

Подвижность смеси № 3 быстро падает, т.е. этот состав является быстросхватывающимся. Таким образом были получены три гидрофобизирующих обмазочных состава, имеющие различные подвижности и время сохраняемости их, которые могут быть использованы в зависимости от требований к покрытиям. Кроме того можно несколько изменить эти свойства корректируя В/Ц и П/Ц в зависимости от способа и условий нанесения покрытий. На рисунке 5.2 приведены фотоснимки непокрытой поверхности породы солевого

пласта и с покрытием обмазочным гидрофобизирующим составом, свидетельствующие о высоком их качестве.

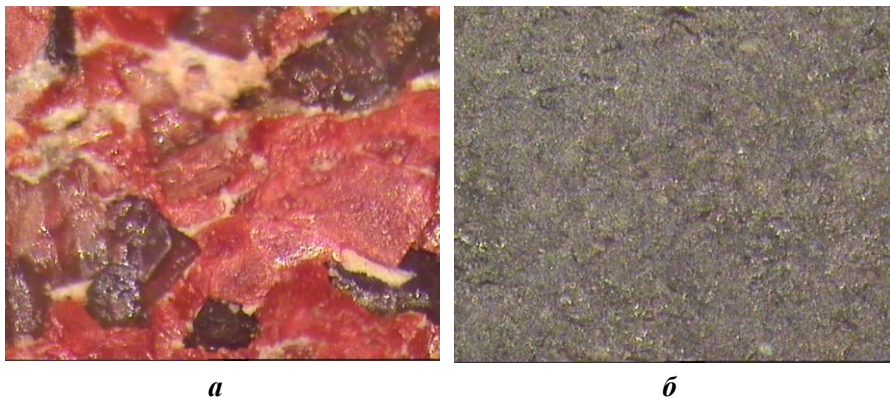


Рисунок 5.2. – Необработанная поверхность (а) и поверхность, покрытая составом (б), увеличение х30

В таблице 5.2 показано изменение прочности на сжатие полимерцементных составов на основе водных дисперсий композиций № 1, 2, 3, а на рисунке 5.3 вид образцов после испытаний, свидетельствующих о механизме разрушения адгезионной прочности.

Таблица 5.2. – Прочностные характеристики образцов

Индекс образцов	Прочность на сжатие, МПа		
	1 сутки	7 суток	28 суток
Цементное тесто	15,28	28,65	42,02
Композиция №1	образцы пластичны	28,65	42,51
Композиция №2	образцы пластичны	29,12	42,97
Композиция №3	4,29	32,47	42,37

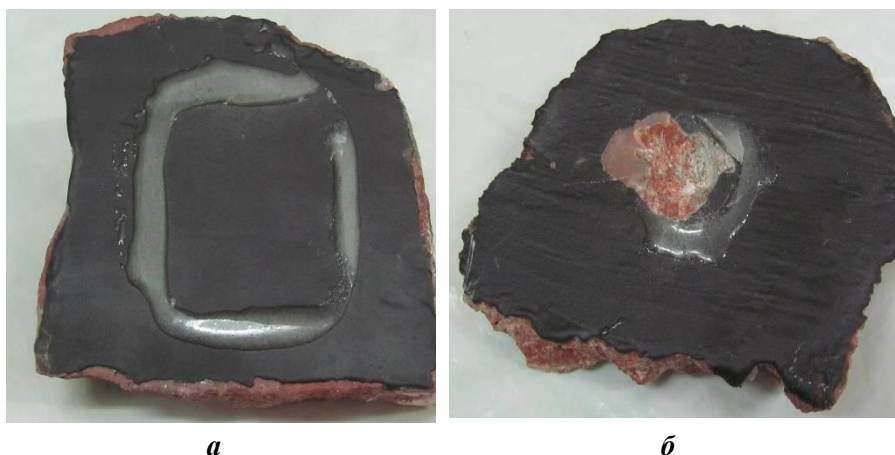


Рисунок 5.3. – Механизм разрушения адгезионной прочности: по клеевому шву без повреждения покрытия (*а*), когезионный разрыв по массиву солевого пласта (*б*)

Как показано в таблице 5.2 нарастание прочности в первые сутки идет медленно с существенными различиями, но к 7 суткам процесс начинается таким же образом, как и для обычных цементных растворов, поэтому введение водных эмульсий эпоксидных смол не уменьшает прочность на сжатие в более поздние сроки твердения цемента. Все исследованные полимерцементные составы при этом имеют примерно одинаковые прочностные характеристики.

Для бетонных поверхностей образцы готовили аналогичным образом без нанесения грунтовочного слоя. Стальные диски были также наклеены на соляную поверхность без покрытия для определения прочности породы на отрыв. Данные эксперимента приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3. – Адгезионная прочность покрытий на основе различных составов полимерцементных смесей, формирующихся на различных субстратах

Индекс образца	Подложка	Усилие отрыва, кН	Прочность сцепления, МПа	Характер разрыва
Порода без покрытия	сильвинит	0,93	2,96	По сильвиниту
Порода	Сильвинит с	0,49	1,56	По

Индекс образца	Подложка	Усилие отрыва, кН	Прочность сцепления, МПа	Характер разрыва
без покрытия	глинистыми включениями			сильвиниту
Покрытие № 2	Сильвинит с грунтом	0,46	1,46	По клею покрытие без повреждений
Покрытие № 1	Сильвинит с грунтом	0,94	3,09	По сильвиниту
Покрытие № 1	Сильвинит с грунтом	0,37	1,18	По сильвиниту
Покрытие № 2	Сильвинит с грунтом	0,59	1,88	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 3	Сильвинит с грунтом	0,5	1,59	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 3	Бетонная поверхность	0,78	2,48	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 1	Бетонная поверхность	1,36	4,33	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 2	Бетонная поверхность	2,05	6,53	По клеевому шву, покрытие без повреждений

Как видно из таблицы 5.3 прочность самой породы колеблется в пределах 1,56–2,96 МПа и изменяется в зависимости от количества в ней галита, сильвина или глинистых включений. Разрыв образцов идет или по породе (когезионный разрыв), или по клеящему веществу без

повреждения покрытия, т.е. эти составы имеют очень хорошее сцепление с породой. Покрытия, нанесенные на бетонную поверхность не удастся отслоить, так максимально возможное приложенное усилие в 2,5 кН прибора отрывает диск по клеящему веществу, т.е. адгезионное сцепление с подложкой очень высокое, а свойства покрытия (гладкая поверхность) снижает коэффициент трения и адгезия с клеем снижается, поэтому разрыв имеет такой характер. Из проведенных опытов следует, что все разрабатываемые покрытия имеют высокую адгезионную прочность с солевыми и бетонными поверхностями, прочность на сжатие примерно такое же, как и у цементного теста [3–А]. Анализируя подвижность и сохраняемость полимерцементных растворов в качестве инъекционного состава, можно рекомендовать состав № 1, в качестве обмазочных – составы № 2 и № 3.

5.1.1 Исследования изменения новообразований полимерцементных составов в процессе гидратации

Изменение структуры полимерцементных составов № 1–3 при их гидратации и твердении изучали методами ИК-спектроскопии и рентгенофазового анализа. Типичный цементный клинкер имеет примерный состав: 67 % CaO, 22 % SiO₂, 5 % Al₂O₃, 3 % Fe₂O₃ и 3 % других компонентов. Он обычно содержит четыре главные фазы: алит, белит, алюминатная и ферритная фазы, а также в небольших количествах щелочные сульфаты и оксид кальция (портландит). Условные обозначения, применяемые далее, приведены в таблице 5.4.

Таблица 5.4. – Условные обозначения кристаллических фаз портландцемента

Наименование	Химическая формула	Условное обозначение
Алит	Ca ₃ SiO ₅	C3S
Белит	Ca ₂ SiO ₄	C2S
Алюминат	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C3A
Алюмоферрит	Ca ₄ AlFeO ₅	C4AF

Алит является наиболее важной составляющей всех обычных портландцементных клинкеров. Он относительно быстро реагирует с водой и из всех фаз играет наиболее важную роль в развитии прочности, особенно важен вклад этой фазы начальный период времени. В отличие

от алита, белит медленно реагирует с водой, слабо влияя на прочность в начальный период времени (в течение 28 суток).

Проследить за процессом формирования исследуемых составов возможно при помощи данных рентгенофазового анализа и инфракрасной спектроскопии. При помощи РФА определяли природу кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Для этого сопоставляли экспериментальные значения межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) линий с исходным образцом (рисунок 5.4, кривая 1). Наиболее характерен для алита угол отражения 51,8 и по интенсивности можно судить о его содержании в исследуемых составах. Так, из рисунка 5.4 следует, что в процессе гидратации (твердения) его количество уменьшается (кривые 2–4) по сравнению с исходным негидратированным порошком (кривая 1). Это также подтверждается рисунком 5.5б, где приведены фрагменты рентгенограммы в области 2θ от 29 до 35, характерной для цементного клинкера. Интенсивность пиков клинкера в процессе гидратации уменьшается по сравнению с исходным материалом и свидетельствует о том, что схватывание и твердение в течение первых семи суток происходит в значительной степени.

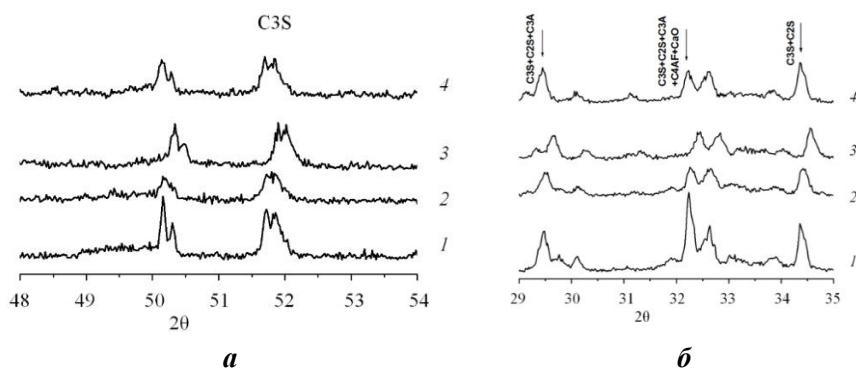
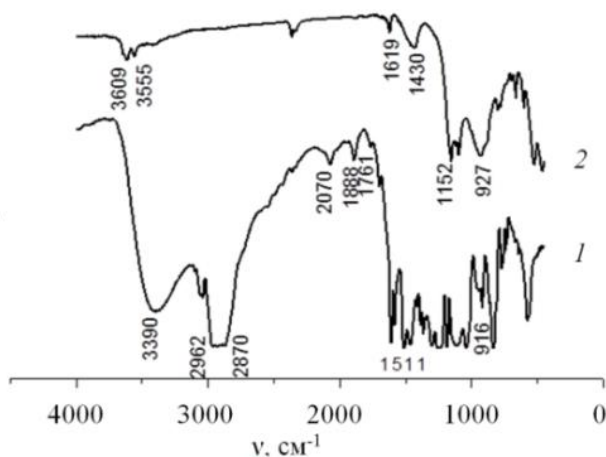


Рисунок 5.4. – Данные рентгенофазового анализа исходного порошка портландцемента (1) и исследуемых образцов: 2 – образец № 1; 3 – образец № 2; 4 – образец № 3

ИК спектры [90] негидратированных цементов (сухих) имеют полосы (от умеренных до сильных) при 525 и 925 см^{-1} , соответствующие алиту, при 1120 и 1145 см^{-1} , характерные для колебаний $S-O$, и слабую полосу при 3500 см^{-1} , относящуюся к молекулам H_2O (рисунок 5.5).



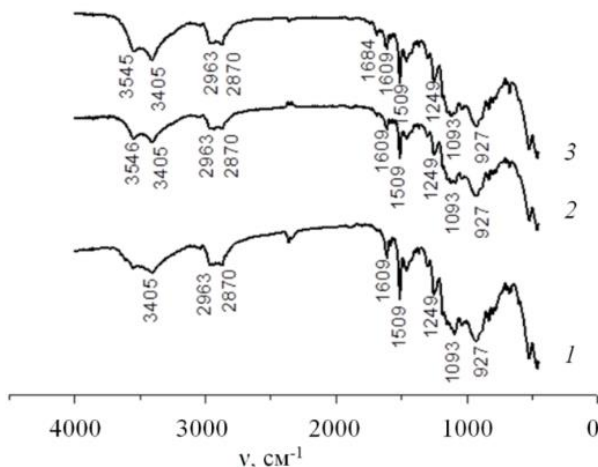
1 – отвержденная пленка из дисперсии эпоксидной смолы; 2 – порошок портландцемента

Рисунок 5.5. – Данные ИК-спектроскопии исходных компонентов

Раннее образование этtringита при гидратации (введение воды в состав, т.е. при приготовлении исследуемых составов) можно определить по изменению поглощения сульфата – появляется полоса при $1140-1150\text{ см}^{-1}$. Гидратация силикатной фазы вызывает сдвиг широкой полосы $Si-O$ от 925 до 970 см^{-1} . Данные ИК-спектроскопии также указывают на то, что алюмоферритные фазы, образовавшиеся в цементном тесте, менее закристаллизованы, чем чистые материалы, а в алюмоферритных фазах с течением гидратации уменьшается количество SO_4^{2-} .

ИК спектрам чистой отвержденной пленки эпоксидной дисперсии характерны полосы поглощения с максимумом при 3390 см^{-1} , принадлежащие к валентным колебаниям гидроксильной группы (OH) и колебания при 1608 см^{-1} , принадлежащим простым эфирным связям. Для изучения химических превращений эпоксидных смол наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы при 910 см^{-1} , остальные перекрываются другими полосами поглощения. Но это применимо только к чистым пленкам, а в случае с исследуемыми составами полоса поглощения перекрывается полосой гидратации силикатной фазы. Такое положение со временем усугубляется еще и наложением полосы сульфата, образующегося в процессе твердения цемента. В спектре отвержденной пленки наблюдается появление полос

поглощения с максимумами при 2070, 1888 и 1761 см^{-1} , характерных для карбонильной группы сложноэфирной связи. Из рисунка 5.6 следует, что наиболее полное отверждение эпоксидной смолы происходит в составе № 3 (кривая 3). Об этом свидетельствует полоса поглощения 1684 см^{-1} , соответствующая продуктам присоединения ароматических аминов к эпоксидным группам (сложноэфирная связь).



1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

Рисунок 5.6. – Данные ИК-спектроскопии исследуемых составов

5.1.2 Изучение влияния вида и концентрации солевого раствора на свойства получаемых покрытий

Основной задачей при разработке гидрофобизирующего обмазочного состава для применения на рудниках было изучение влияния вида и концентрации солевого раствора на свойства получаемых покрытий: устойчивость покрытий к солевой коррозии и адгезия материала к поверхности соляного минерала. Устойчивость к коррозии изучалась на покрытиях, сформированных на основе водных дисперсий эпоксидных смол, отвердителя и добавок.

Способность материала противостоять воздействию агрессивных сред и сохранять эксплуатационную пригодность в течение определенного срока службы определяется свойствами состава, химическим составом среды и условиями взаимодействия ее с материалом, а также покрытия с субстратом (соляным минералом, в данном случае).

Пористость покрытий является одной из важнейших

характеристик, определяющей его долговечность в жидких средах: чем пористость защитной пленки больше, тем быстрее проникают к защищаемой поверхности агрессивные агенты. Различают поры: истинные и структурные. Истинные поры образуются в процессе сушки покрытий. Структурная пористость, зависящая от химического состава полимерного связующего и строения его молекул, определяет степень набухаемости покрытий. При соприкосновении покрытий с растворами начинается проникание влаги через поры покрытий (диффузия), а также адсорбция влаги активными центрами пленкообразующей дисперсии (набухание). Этот процесс происходит в результате осмотического давления в пленке. Конечное содержание влаги в покрытиях является функцией упругости паров раствора: чем выше концентрация раствора, тем меньше поглощение влаги. Адсорбция прекращается, когда осмотическое давление в покрытиях становится равным осмотическому давлению раствора [91, 92].

Устойчивость покрытий к статическому воздействию солевых растворов изучалась визуальной оценкой изменения внешнего вида образцов и определением набухания покрытий в солевых растворах различной концентрации [93].

Для сравнительных экспериментов были получены свободные пленки основного полимерцементного покрытия. Эксперименты по исследованию на гидроизоляционные свойства полимерцементных покрытий проводились с образцами, отличающихся составом водной эпоксидной дисперсии.

Образцы для испытаний составов № 1 и № 2 получали нанесением двухслойного покрытия на поверхности соляного камня рудниковой породы, состоящего из промежуточного грунтовочного состава и основного покрытия (отверждение в течение 7 суток при температуре 20 °С).

В качестве модельных коррозионных сред, имитирующих основные составляющие компоненты рассолопритоков на соляных шахтах, были приготовлены следующие растворы: растворы KCl (концентрации 160 и 320 г/л), $NaCl$ (концентрации 80 и 160 г/л); смесь солевых растворов $NaCl$ (160 г/л) и KCl (320 г/л); насыщенный раствор $CaCl_2$ (50 %).

На рисунках 5.7–5.9 представлены результаты исследования набухания (W , %) образцов и свободных пленок, сформированных на основе двух составов (№ 1 и № 2), в зависимости от продолжительности воздействия модельных солевых сред различной концентрации.

Общий анализ полученных данных показал, что в начальный момент набухание (привес массы) W (%) покрытий возрастает в различной степени в зависимости от природы и концентрации солевых растворов, что характерно для всех эмульсионных и полимерных материалов. Это связано с тем, что межфазные слои вследствие рыхлой упаковки макромолекул эмульсии вблизи поверхности цементных частиц из-за уменьшения их сегментальной подвижности характеризуются большим свободным объемом, поэтому в процессе диффузии влаги они способны аккумулировать значительное количество воды [94]. С течением времени процесс поглощения влаги приостанавливается и характеризуется участком кривой, параллельной оси абсцисс. Значения набухания (привес массы) покрытий и пленок не превышают 3 % (в течение 20 суток). Установлено, что качественно процесс набухания протекает по одинаковым закономерностям. Наблюдается аналогичный ход кривых при воздействии сред как на образцы покрытого композицией минерального камня, так и на свободные пленки. Однако, в количественном отношении эффекты устойчивости оказались различными. Рассмотрим поподробнее влияния природы и концентрации солевого раствора на изменение набухания W (%) исследуемых образцов в солевых растворах.

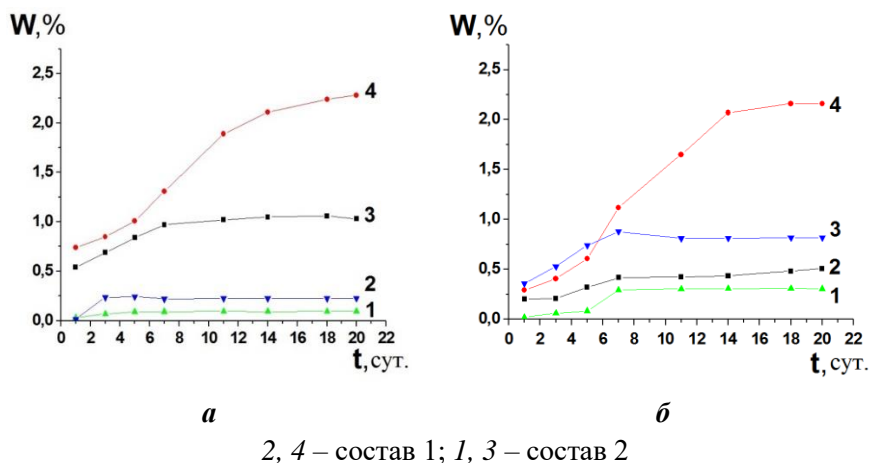


Рисунок 5.7. – Зависимость набухания покрытия на минерале (а) и свободной пленки (б), сформированных на основе различных составов, от продолжительности воздействия раствора $CaCl_2$ (кривые 1, 2) и смешанного раствора $NaCl$ (160 г/л) и KCl (320 г/л) (кривые 3, 4)

Из данных, приведенных на рисунке 5.7 следует, что после выдержки образцов с покрытием (*a*) и свободных пленок (*б*) в модельном растворе $CaCl_2$ и смешанном растворе ($NaCl$ (160 г/л) + KCl (320 г/л)) наблюдается участок кривой (плато), переходящий почти в прямую, параллельную оси абсцисс, показывающий неизменность набухания от продолжительности действия указанных растворов.

Для пленочных образцов состава 2, имеющих минимальное W , плато наблюдается через 3 суток выдержки в растворах, а для образцов состава 1 – через 10 суток воздействия смешанного раствора и 7 суток раствора $CaCl_2$. Для свободных пленок появление участка с неизменным набуханием наблюдалось после 7 суток воздействия растворов, за исключением покрытия состава 1, для которого плато появляется после 14 суток. Образцы, защищенные покрытием состава 2, имеют заметно меньшее набухание. Менее агрессивное влияние оказывает раствор $CaCl_2$. Набухание покрытия состава 1 (1,032 %) в этом растворе и в смешанном растворе ($KCl+NaCl$) после 20 суток выдержки в 10 раз превышает W (%) состава 2 (0,095 %). Максимальное W имеют покрытия на основе состава 1 при воздействии смешанного раствора в течение 20 суток – 2,28 %.

Повышение концентрации раствора KCl до 320 г/л и использование покрытия на основе состава 2 способствуют снижению W до минимальных значений (0,66 %, рисунок 5.8, кривая 3). Раствор KCl концентрации 160 г/л более агрессивен по воздействию на покрытия, т.к. W в нем при выдержке от 1 до 20 суток резко возрастает и достигает максимальных значений (2,05 %, рисунок 5.8, кривая 4). Рост W для образцов прекращался через 10 суток выдержки в растворе, а для свободных пленок – 11 суток (раствор KCl концентрации 160 г/л) и 7 суток (раствор KCl концентрации 320 г/л).

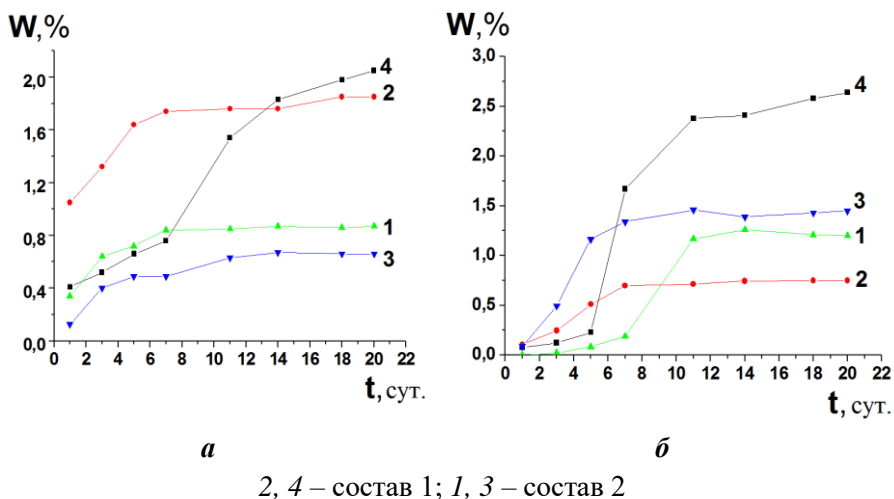
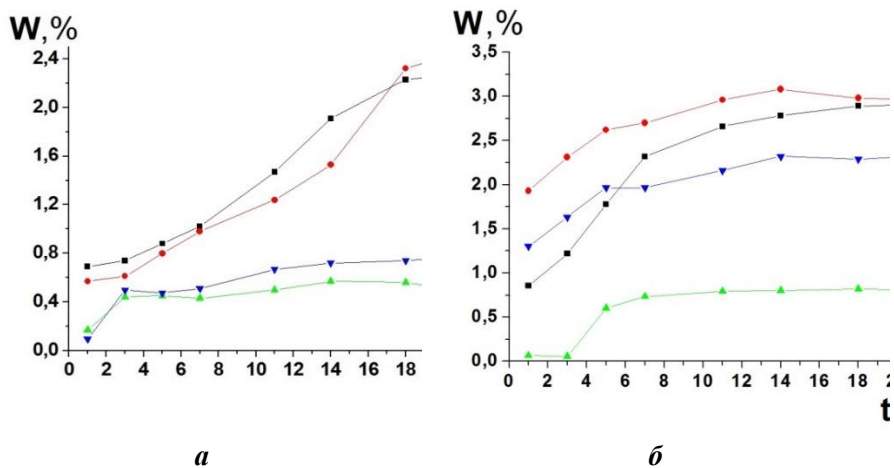


Рисунок 5.8. – Зависимость водопоглощения покрытия на минерале (а) и свободной пленки (б), сформированных на основе различных составов от продолжительности воздействия раствора KCl концентрации: 1,4 – 160 г/л; 2,3 – 320 г/л

Покрyтия на основе состава 2 (рисунок 5.9, кривые 1, 3) характеризуются низкими значениями W (в пределах 0,5 %) и его менее резким возрастанием с течением времени. Выход на участок кривой с почти неизменным W наблюдался после 7 суток воздействия этих растворов. С возрастанием концентрации раствора W увеличивается на 0,25 %.

Для свободных пленок ход кривых несколько иной. Набухание возрастает более медленно и его значения выше по сравнению с покрытием на минерале. Изменение набухания покрытия на основе состава 1 (рисунок 5.10, кривая 4) при экспозиции в данном растворе от 1 до 20 суток находится в диапазоне (0,57–2,41) %, а для свободных пленок – (1,93–2,97) %.

Высокая устойчивость, гидрофобность покрытий на основе состава с использованием состава № 2 обеспечивается за счет формирования наиболее оптимальной структуры, характеризующейся образованием непрерывной полимерной пленки на продуктах гидратации цемента, что приводит к снижению проницаемости покрытия.



2, 4 – состав 1; 1, 3 – состав 2

Рисунок 5.9. – Зависимость набухания покрытия на минерале (а) и свободной пленки (б), сформированных на основе различных составов от продолжительности воздействия раствора *NaCl* концентрации: 1,2 – 80 г/л; 3,4 – 160 г/л

В ходе экспериментов на некоторых образцах уже после нанесения и отверждения обнаружены дефекты покрытия (поры, в некоторых случаях сквозные), высолы, неравномерность нанесенного слоя. Причиной этого может быть некачественное нанесение покрытия. Был установлен факт снижения массы образца минерала с покрытием в течение 20 суток экспозиции в растворе *NaCl* на 3 %, в то время как для свободных пленок такого эффекта не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что через образующиеся поры происходит диффузия влаги к минералу, что приводит к его необратимому растворению и увеличению потери массы образцов с течением времени, т. е. возрастанию скорости коррозии покрытия. Для устранения дефектности покрытия в таких случаях рекомендуется нанесение второго (обмазочного) слоя. Таким образом, хорошие технологические свойства состава и его качественное нанесение на образцы минерала играют определяющую роль в получении гидроизоляционных покрытий [10–А]. Для наглядности вышеизложенные данные сведены в таблицу 5.5.

Таблица 5.5 – Устойчивость покрытий в модельных растворах солей

Состав	Устойчивость покрытий при экспозиции в солевых растворах в течение 20 суток, прирост % массы					
	<i>NaCl</i> 160г/л	<i>NaCl</i> 80г/л	<i>KCl</i> 160г/л	<i>KCl</i> 320г/л	Смесь (<i>KCl+NaCl</i>) (320+160) г/л	<i>CaCl₂</i> 50 % Р-Р
Ињекционный	2,41	2,26	2,05	1,85	2,28	1,03
Обмазочный	0,76	0,52	0,87	0,66	0,227	0,095

В результате проведенных исследований по изучению коррозионной устойчивости покрытий в модельных средах было установлено, что гидроизоляционные свойства покрытий в первую очередь зависят от качества нанесения (бездефектность поверхности) и состава самого покрытия [10–А]. Самые высокие гидроизоляционные свойства имеют покрытия, сформированные на основе состава 2. Привес массы образца при экспонировании в растворах в течение 20 суток не превышает 0,5 %, максимум значений набухания пленок до 3 % наблюдается для покрытий на основе состава 1. Привес массы образца может быть вызван наряду с проникновением растворов солей в приповерхностный слой покрытия, но и их механическим отложением на поверхности. По степени роста агрессивного воздействия модельных солевых растворов на набухание покрытий можно расположить в следующий ряд:



Ход кривых зависимости набухания покрытия от продолжительности воздействия солевых растворов имеет аналогичный вид как для образцов с Пк на минерале, так и для свободных пленок независимо от природы раствора и характеризуется участком кривой параллельной оси абсцисс, что свидетельствует о прекращении набухания покрытий и пленок.

Для изучения гидроизоляционных свойств покрытий непосредственно в рассолах рудника ОАО «Беларуськалий» были изготовлены образцы (минералы обмазывались составами № 1, 2, 3). Макросолевым составом рассолов (гипотетические соли), %: *KCl* – 0,216; *NaCl* – 23,578; *MgCl₂* – 0,334; *CaCl₂* – 0,055; *CaSO₄* – 0,439. Образцы были поставлены в рассолы для длительного наблюдения за состоянием поверхности и химической устойчивостью.

5.1.3 Разработка технологий нанесения гидрофобизирующих обмазочных и инъекционных составов на соляные и бетонные поверхности

Гидрофобизирующие обмазочные и инъекционные составы разработаны в первую очередь для нанесения на соляные поверхности рудников ОАО «Беларуськалий» для защиты от водорассолопритоков [7–А]. Поверхность солевого пласта имеет многочисленные особенности, что мешает применять общепринятые методы нанесения, а именно: поверхность сильно запыленная, неровная с острыми углами, растворимая в воде, имеющая нестабильный минералогический состав породы в слоях (различное содержание сильвина, галита и глины), отслаиваемые непрочные участки. Все учитывалась при разработке технологии нанесения. На основании проведенных исследований предлагается следующая схема нанесения покрытия на солевой пласт:

- 1) подготовка поверхности;
- 2) нанесение грунтовочного покрытия;
- 3) нанесение финишного гидрофобизирующего и инъекционного обмазочных составов.

На первой стадии подготовки поверхности ослабленные и непрочные участки удаляют механическим путем, обеспыливают поверхность сжатым воздухом или вручную щетками. Так как соляную пыль с поверхности удалить очень сложно и воздух рудника содержит мелкодисперсный порошок сильвинита, который быстро оседает на породу, предлагается нанести недорогой грунтовочный слой для обеспыливания и улучшения сцепления с поверхностью.

Грунтовка готовится на месте ее нанесения, заранее отдозированные компоненты тщательно перемешиваются в емкости вручную или низкооборотном смесителе любого типа до получения однородной вязкой жидкости. Грунт наносится кистью или щеткой, время сушки 2–4 часа. За счет сил межмолекулярного взаимодействия создается на поверхности прочный адгезионный слой. Гидрофобизирующее обмазочное покрытие наносят на загрунтованную поверхность через 4 часа, но не позднее чем через сутки, так как в условиях рудника поверхность опять будет сильно запылена. Перед нанесением, при необходимости, ее опять обеспыливают. Заранее отвешенные жидкие компоненты перемешивают в емкости вручную (при небольших площадях нанесения) или в бетономешалке в течение 5 минут, затем добавляют цемент и перемешивают еще в течение 10

минут. Состав наносят кистью или напылением. Время использования состава 1–1,5 часа при периодическом перемешивании. Материал рекомендуется наносить в 2 слоя, что обеспечит хорошую гидроизоляцию поверхности. Качественное нанесение гарантирует длительную защиты от солевой коррозии. Первый плотный слой финишного покрытия наносится в одном направлении до образования сплошного покрытия. Второй наносится перпендикулярно первому не ранее чем через сутки.

Для нанесения напылением используется только воздушное нанесение (пневмораспылители). На бетонные поверхности разработанные полимерцементные составы наносятся без предварительного грунтования по общепринятым технологиям.

Состав и консистенция разрабатываемых гидрофобизирующих и покрытий зависит от способа нанесения и регулируется водоцементным и полимерцементным соотношением. Составы и способы нанесения подробно изложены в рекомендациях по применению покрытий (ПРИЛОЖЕНИЕ).

На солевые поверхности тоннелей шахты 2РУ ОАО «Беларуськалий» были нанесены покрытия № 1 (инъекционный), № 2 и 3 – обмазочные (рисунок 5.10) и проанализировано состояние их через четыре месяца (рисунок 5.11).



Рисунок 5.10. – Покрытия, нанесенные на солевую поверхность в вентиляционном штреке 2РУ ОАО «Беларуськалий», выполненное в ноябре 2011 г.

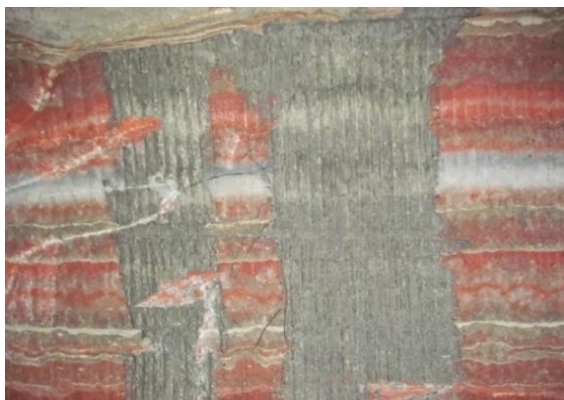


Рисунок 5.11. – Состояние обмазочного покрытия на основе водной эмульсии эпоксидной смолы нанесенного по породе в штреке 2РУ ОАО «Беларуськалий» через 4 месяца испытаний

По результатам проверки составлен акт выполнения работ о нанесении защитных покрытий по солевой поверхности (ПРИЛОЖЕНИЕ). Покрытие имеет хорошую адгезию к горным породам рудника, сохраняется прочность сцепления с породой во времени, вздутий, пузырей и отслоения покрытия не наблюдалось.

5.2 Композиция для создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах на основе полимерцементов

Травматизм является серьезной проблемой для разных стран мира, в том числе и для Республики Беларусь. В структуре травматизма уличные травмы среди пешеходов составляют 14,7 %, притом большая часть из них регистрируется в осенне-зимне-весенний период. Основной причиной травматизма пешеходов является гололедица. Согласно статистике, например, за зиму 2014–2015 гг. в городе Минске травму в результате гололёда получили 2774 человек, в том числе 119 детей. Одним из решений такой социальной проблемы может быть создание в местах повышенной опасности (остановочные пункты общественного транспорта, пешеходные переходы, крутые спуски и подъемы) специальных противоскользящих полос. Снижение опасности скольжения в зоне посадки-высадки пассажиров из общественного транспорта актуально как в зимний период, так и летом во время дождей. Используемые противогололедные материалы, (солевые и песчано-солевые смеси) оказывают негативное воздействие на окружающую

среду. Их применение малоэффективно, так как они быстро удаляются с гладкой поверхности тротуаров и ступеней лестниц, что требует неоднократного их нанесения. Использование в качестве противогололедных материалов хлоридов в сочетании с их чрезмерным количеством песка оказывает негативное воздействие на тротуарную плитку, бетонные и металлические элементы дорог, подвергая их сильной солевой коррозии, что в результате приводит к значительным затратам на ремонт инженерных сооружений и восстановление зеленых насаждений в придорожной полосе.

В связи с этим нами была разработана технология нанесения специальных полос противоскольжения (рисунок 5.12). Новизна заключается в создании устойчивых структурных покрытий с требуемой шероховатостью, задерживающих противогололедные смеси, обеспечивающих сцепление с подошвой обуви, и отводящих воду из зоны их контакта. Оригинальность технического решения заключается в применении полимерцементного связующего на основе искусственного латекса, в котором, входящая в его состав дисперсионная среда (вода), с одной стороны, обеспечивала гидратацию цемента, а с другой (при испарении) – создание дополнительной пористой текстуры (микрошероховатость). Макрошероховатость обеспечивалась частицами минерального заполнителя на основе техногенных отходов, нанесенного на поверхность полимерцементного покрытия [7–А].



Рисунок 5.12. – Внешний вид полос противоскольжения: на остановочном пункте «Белавтогаз» (а), на остановочном пункте «Холмогорская» (б), полоса безопасности перед пешеходным переходом (в)

В результате проведенных исследований [8–А] выявлено, что полосы противоскольжения с фрикционным наполнителем фракций 2,0–4,0 и 4,0–6,3, имеют наилучшие показатели тормозного пути, снижая скользкость на 72–75 %. При этом более эффективно предварительно смешивать фрикционный наполнитель с клеевой композицией. Также установлено, что слой полосы противоскольжения снижает водонепроницаемость бетона и тротуарной плитки в три раза, что безусловно скажется на увеличении сроков ее эксплуатации [9–А]. Данная технология прошла апробацию в РУП «Минскавтодор-Центр» и ГПО «Горремавтодор Мингорисполкома», где доказала свою практическую состоятельность (ПРИЛОЖЕНИЕ).

5.3 Разработка состава водно-дисперсионного эпоксидного лака и исследование его коллоидно-химических и эксплуатационных свойств

Для разработки лака была изготовлена водная 70 % дисперсия ЭД22 путем обратного эмульгирования смолы или ее аналогов с применением в качестве эмульгатора Е9. В таблице 5.6 приведен гранулометрический состав этой водной дисперсии ЭД22.

Таблица 5.6 – Гранулометрический состав 70%-ной эпоксидной дисперсии ЭД22

Размер частиц, мкм	Распределение частиц по массам
0-3	21,4
3-10	43,2
10-20	4,3
20-40	9,5
40-63	12,0
63-100	9,7

Анализ таблицы 5.6 свидетельствует о том, что в индивидуальном виде эта дисперсия не сможет выполнить все необходимые требования, предъявляемые к латексам и прежде всего ввиду ее полидисперсности и наличия капель крупных фракций (более 40 мкм), которые могут быть центрами коалесценции.

С целью снижения полидисперсности и регулирования реологии в состав указанной водной дисперсии вводились различные

коалесценты: бутилцеллозольв, Dovanol PnB, Dovanol DPnB, Dalpad Filmer, Nexcoat 795.

Все коалесценты, независимо от их свойств вводили в состав водной дисперсии ЭД22 в количестве 3 мас. %. Установлено, что введение коалесцента несколько увеличивает степень отверждения водной дисперсии смолы ЭД22 при комнатной температуре при различных временах отверждения (рисунок 5.13).

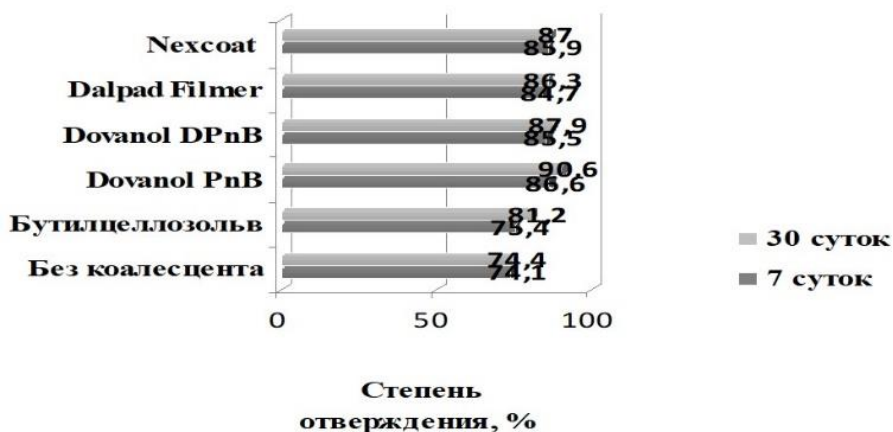
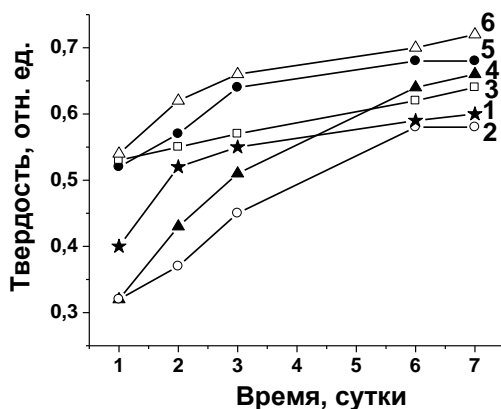


Рисунок 5.13. – Степень отверждения дисперсии в зависимости от вида коалесцента

Из рисунка 5.13 видно, что применение любого из выбранных коалесцентов увеличивает степень отверждения, но наиболее существенно повышает содержание гель-фракции Dovanol PnB, увеличивая степень отверждения с 74,4 % до 90,6 %.

На рисунке 5.14 представлено влияние формируемых пленок различных коалесцентов. Составы с Nexcoat 795, Dalpad-Filmer и Dovanol PnB позволяют формировать пленки с более высокой твердостью в сравнении с контрольными образцами. Наибольшую твердость имеют пленки с Dovanol PnB (кривая б), которая достигает 0,7 отн. ед.



1 – без коалесцента, 2 – Dovanol PnB, 3 – Nexcoat 795, 4 – бутилцеллозолев, 5 – Dalpad Filmer, 6 – Dovanol PnB

Рисунок 5.14. – Изменение твердости пленки во времени в зависимости от коалесцента

Качество сформированных покрытий необходимо всегда оценивать в том числе и по его водопоглощению (рисунок 5.15).

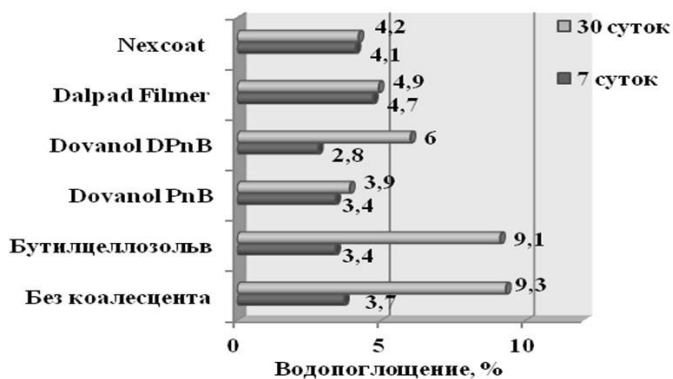


Рисунок 5.15. – Водопоглощение пленок при введении 3 мас. % коалесцентов различного типа

При выдерживании пленок в воде в течение 7 суток минимальное водопоглощение имеет состав с Dovanol PnB (2,8 %), а максимальное с Dalpad Filmer и Nexcoat 795 (4,7 и 4,1 % соответственно), несмотря на практически одинаковую степень отверждения, что объясняется, по-

видимому, различием гидрофильно-гидрофобных свойств покрытий. При увеличении времени выдержки в воде до 30 суток значительно увеличивается водопоглощение контрольного образца и пленки с бутилцеллозольвом (свыше 9 %), а минимальное водопоглощение при этом имеет состав с Dovanol PnB (3,9 %). Таким образом, Dovanol PnB более чем в два раза снижает водопоглощение пленок, чем полученных без коалесцента.

Интересным и целесообразным было установить оптимальное содержание *n*-бутилового эфира пропиленгликоля (Dovanol PnB) в смеси эпоксидная водная дисперсия – отвердитель (рисунок 5.16), которое бы повышало степень отверждения.

Как видно из рисунка 5.16, введение этого коалесцента до 2 % практически не влияет на степень отверждения, а при 3%-ом его содержании достигается степень отверждения близкая к максимальной.

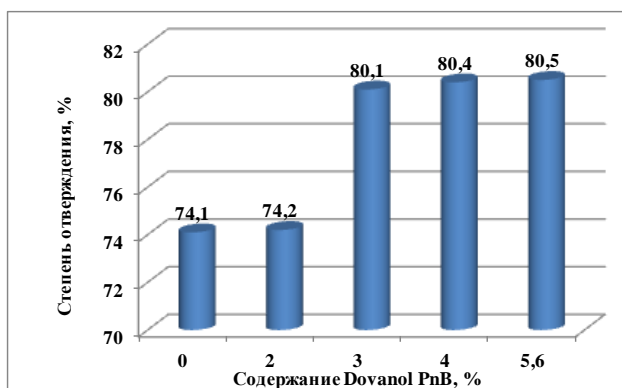


Рисунок 5.16. – Степень отверждения (7 суток) составов при различном содержании Dovanol PnB

Данные рисунка 5.13 согласуются с данными по изменению твердости покрытия, представленными на рисунке 5.17.

Из рисунка 5.17 следует, что введение Dovanol PnB в количестве до 3 мас. % повышает твердость пленок в сравнении с контрольным образцом, а затем при повышении его содержания (рисунок 5.17, кривая 2) идет снижение этого показателя с более высоким его содержанием.

Для получения сведений о возможности нанесения исследуемых составов различными способами (обливом, окунанием, кистью, распылением) были построены зависимости динамической эффективной вязкости композиции от скорости сдвига в диапазоне (0–300) с^{-1} (рисунок 5.17б). Так, у контрольного состава (рисунок 5.17, кривая 1)

вязкость снижается от 3 до 1,5 Па·с при скорости сдвига 100 с^{-1} , после чего наблюдается ньютоновское течение. Введение Dovanol PnB в количестве 3 % приводит к падению вязкости системы, а ньютоновское течение начинается при более низкой скорости сдвига (50 с^{-1}) с вязкостью полностью разрушенной структуры 0,3 Па·с. Таким образом, полученная на рисунке 5.17 зависимость свидетельствует о возможности использования для формирования покрытий на основе водной дисперсии ЭД22, содержащих 3 мас. % данного коалесцента, всех перечисленных выше способов.

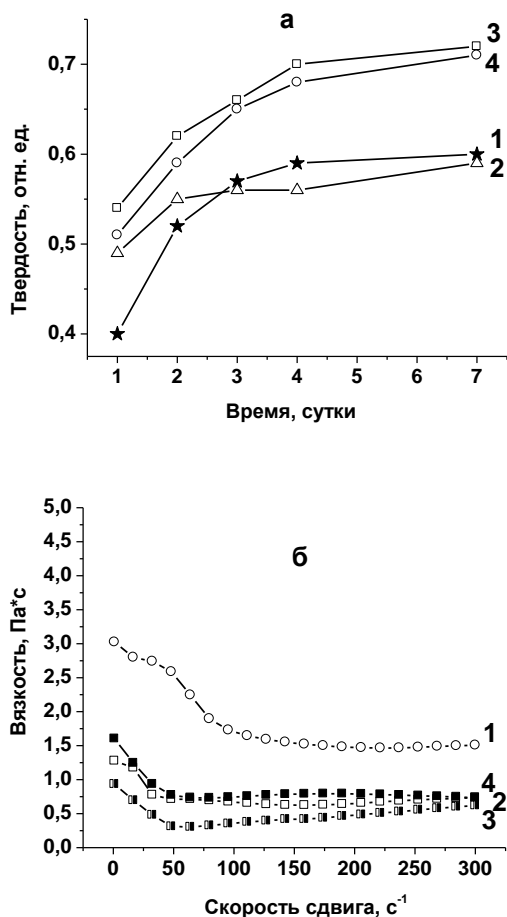


Рисунок 5.17. – Изменение твердости покрытий во времени (а) и зависимость вязкости от скорости сдвига (б) составов с различным содержанием Dovanol PnB, %: 1 – без коалесцента; 2 – 2; 3 – 5,6 и 4 – 3

Так, у контрольного состава (рисунок 5.17, кривая 1) вязкость снижается от 3 до 1,5 Па·с при скорости сдвига 100 с^{-1} , после чего наблюдается ньютоновское течение. Введение Dovanol PnB в количестве 3 % приводит к падению вязкости системы, а ньютоновское течение начинается при более низкой скорости сдвига (50 с^{-1}) с вязкостью полностью разрушенной структуры 0,3 Па·с. Таким образом, полученная на рисунке 5.17 зависимость свидетельствует о возможности использования для формирования покрытий на основе водной дисперсии ЭД22, содержащих 3 мас. % данного коалесцента, всех перечисленных выше способов.

Проведенные исследования по введению в водную дисперсию эпоксидной смолы ЭД22 коалесцентов Dovanol PnB и др. показали, что они способствуют не только к заметному увеличению степени отверждения, уменьшению вязкости дисперсии, а также улучшению качества получаемых покрытий, но к повышенному пенообразованию при применении композиции. Для минимизации пенообразования применялись промышленные пеногасители.

Вещества, проявляющие свойства пеногасителей, подразделяются на пеногасящие и деаэрирующие агенты. Пеногаситель приводит к разрушению макропены на поверхности жидкости. Деаэрирующие агенты более быстро удаляют из лакокрасочной пленки воздух, попавший при нанесении. Полная несовместимость пеногасителей с композицией приводит к дефекту пленки (снижение блеска, дымка в лаковом покрытии, склонность к кратерообразованию, ухудшению межслойной адгезии). Пеногаситель предназначен для действия только на поверхности жидкости, он не должен растворяться в среде, подлежащей пеногашению.

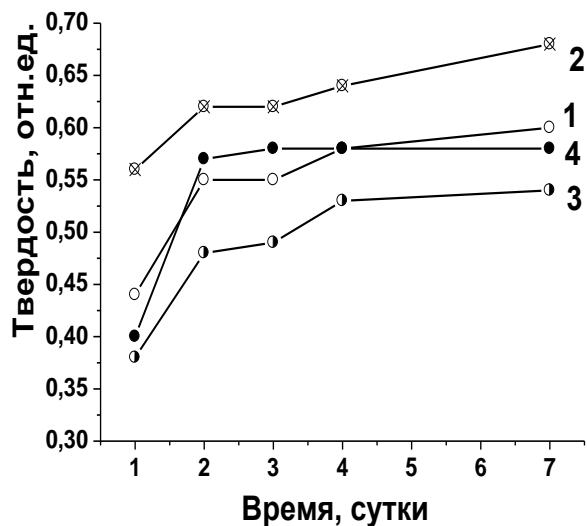
В ходе предварительных опытов было установлено, что для водной дисперсии ЭД22 целесообразно использовать коммерческий пеногаситель TEGO Airex 902W.

Пеногасители вводились в эпоксидный лак на основе 70%-ной водной дисперсии и отвердителя Telalit 180. В таблице 5.7 приведены некоторые свойства полученных на основе данной композиции покрытий на стекле, а на рисунке 5.18 – твердость получаемого покрытия в зависимости от содержания вводимого пеногасителя. На рисунке 5.18 показаны твердость покрытий в зависимости от концентрации и времени отверждения. Таким образом, как следует из анализа таблицы 5.7 и рисунка 5.18, оптимальное содержание деаэратора в рассматриваемой системе не должно превышать 0,3 %.

Полученный состав лака на основе 70%-ной водной дисперсии олигомера ЭД22 и отвердителя Telalit-180 на соответствие технического задания для защитных антикоррозионных лаков (таблица 5.8).

Таблица 5.7 – Свойства покрытий с введенными в лак пеногасителями различной химической природы

№ п/п	Марка пеногасителя	Количество пеногасителя	Внешний вид покрытия на стекле	Степень отверждения, %, через 7 суток
1	–	–	Однородное, количество кратеров по площади около 5 %	86,04
2	TEGO Airex 902W	0,3	Однородное, незначительное количество кратеров по площади около 2 %	84,86
3	TEGO Airex 902W	1,0	Однородное, количество кратеров по площади около 20 %	86,76
4	TEGO Airex 902W	2,5	Неравномерное покрытие, крупные кратеры около 50 %	88,59



1 – контрольный образец и с содержанием пеногасителя 2 – 0,3%, 3 – 1,0%, 4 – 2,5%

Рисунок 5.18. – Изменение твердости покрытий во времени в зависимости от концентрации деаэратора TEGO Airex 902W

Таблица 5.8 – Результаты испытаний разработанного эпоксидного водоразбавляемого лака

Контролируемые параметры	Метод испытания	Норма по ТЗ	Полученные результаты
1. Внешний вид компонент А компонент Б	Визуально	–	дисперсия белого цвета дисперсия светло-бурого цвета
2. Время высыхания при 20 °С, час до степени 3	ГОСТ 19007-73	–	24
3. Рабочая вязкость при (20±0,5) °С по вискозиметру ВЗ-4, с: Компонент А, Компонент Б,	ГОСТ 8420-74	20–40 60–80	22 70

Контролируемые параметры	Метод испытания	Норма по ТЗ	Полученные результаты
Композиция А+Б (1:1)		50–60	55
4. Адгезия покрытия к стали, баллы	ГОСТ 15140-78	1	1
5. Твердость покрытия по ТМЛ, не менее, отн. ед.	ГОСТ 5233-89	0,6	0,7
6. Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, при 20 °С, не менее см	ГОСТ 4765-73	70	70
7. Блеск под углом 45°, %	ГОСТ 896-69	60	60

Как следует из данных таблицы 5.8 разработанный эпоксидный лак соответствует техническим требованиям, предъявляемым к защитным лакам.

5.4 Разработка технологии нанесения комплексного покрытия на основе водоразбавляемых наногрунтовок и финишного эпоксидного лака на защищаемые поверхности

5.4.1 Технология нанесения водно-дисперсионной наногрунтовки

Основные стадии процесса нанесения лакокрасочных материалов заключаются в подготовке поверхности, подготовке материалов к нанесению, нанесении лакокрасочных покрытий и сушке.

Подготовка металлических поверхностей состоит в обезжиривании, последующей механической очистке от окислов, солей, грязи и обеспыливании. Перед проведением очистки необходимо зашлифовать и сгладить все острые выступы, кромки, заусенцы, поверхностные отслоения металла, следы сварки (сварочный грат и шлак) и др. Очистка поверхности от окислов производится до степени 2 по ГОСТ 9.402-2004 [95] или степени Sa 2 или Sa 2^{1/2} по ISO 8501-1 [96], т.е. при осмотре невооруженным глазом не должна обнаруживаться окалина, ржавчина, пригар, остатки формовочной смеси и другие неметаллические слои. В случае невозможности применения абразивоструйной очистки на объекте, допускается очистка поверхности металла до степени 2 по ГОСТ 9.402-2004 или степени St 2 или St 3 по

ISO 8501-1 механизированным инструментом в зависимости от условий дальнейшей эксплуатации покрытия. Данный метод подготовки металла обеспечивает худшую чистоту и рельеф поверхности по сравнению с абразивоструйной очисткой. Применяемые для очистки поверхности щетки не должны оставлять на обрабатываемой поверхности следов (ворса и др.).

Выбор определенного метода обработки (или их сочетания) для подготовки поверхности производится с учетом следующих основных факторов:

- требуемого уровня чистоты и определенного рельефа поверхности;
- материала и исходного состояния поверхности;
- наличия ранее нанесенных покрытий и их состояния;
- требуемой долговечности покрытия с учетом условий эксплуатации объекта;
- наличия соответствующего оборудования, материалов, приборов контроля, персонала;
- доступности поверхностей, возможности необходимого освещения;
- соответствия условиям безопасности труда и охраны окружающей среды;
- экономической целесообразности.

Обезжиривание поверхности производили с помощью жесткой щетки или ветоши обтирочной, смоченных растворителем (спиртом этиловым, уайт-спиритом и т.п. составы в соответствии с ГОСТ 9.402-80 [97] с последующей протиркой сухой ветошью. Особенно тщательно обезжиривали места присутствия смазки или зажиренные индустриальными маслами участки поверхности изделий.

Метод контроля степени обезжиривания каплей растворителя применяли для контроля поверхности после обезжиривания органическими растворителями или водными моющими средствами: на сухую поверхность изделия или образца наносили две или три капли растворителя и выдерживали не менее 15 с, затем прикладывали к испытуемому участку поверхности кусок фильтровальной бумаги и прижимали его к поверхности до полного впитывания растворителя в бумагу. Наносили две или три капли чистого растворителя на другой кусок фильтровальной бумаги при дневном или искусственном освещении. Степень обезжиривания определяли по наличию или

отсутствию масляного пятна на первом куске фильтровальной бумаги: обезжиривание считается удовлетворительным, если на фильтровальной бумаге отсутствует масляное пятно.

Метод контроля степени обезжиривания протиркой применяли для поверхностей, обезжиренных водными моющими растворами и органическими растворителями: контролировали качество обезжиривания поверхности визуальным осмотром при дневном или искусственном освещении. Протирали обезжиренную поверхность чистой ветошью и если на ветоши отсутствовали следы пыли и жировых загрязнений (неявно выраженное расплывчатое темное пятно), обезжиривание считается удовлетворительным.

Во избежание появления коррозии перерыв между подготовкой поверхности и началом нанесения покрытия не должен превышать 6–8 часов при относительной влажности не выше 80 %.

Окраска позднее допускается только в том случае, если может быть сохранена первоначальная чистота поверхности. В случае пониженной влажности воздуха (ниже 60 %) время между подготовкой поверхности и началом нанесения покрытия может достигать 24 часов (в условиях, исключая конденсацию влаги).

После очистки поверхности ее обеспыливали с помощью промышленного пылесоса, волосяных щеток, сухой ветоши или обдувкой сжатым воздухом. В случае применения струйной очистки, а также перед обдувкой проверяли наличие влаги и масла в подаваемом воздухе. Качество очистки воздуха проверяли, направляя струю сжатого воздуха на лист чистой бумаги. Чистота воздуха считается достаточной, если при обдувке в течение одной минуты на бумаге не появляется следов масла или влаги. При неудовлетворительной очистке воздуха следует заменить набивку фильтра масловлагоотделителя.

Грунтовку в поставляемой таре перед нанесением тщательно перемешивали не менее 5 мин до однородного состояния (равномерного распределения возможно осевшей пигментной части) с помощью электрической или пневматической мешалки со специальной насадкой. Обеспечивали тщательное перемешивание материала до дна, в том числе и по краям емкости. Скорость вращения лопасти мешалки выбирается такой, чтобы на поверхности (зеркале) краски не образовывалось большой воронки и захвата воздуха. При необходимости в зависимости от метода нанесения и исходной вязкости грунтовку разбавляли до рабочей вязкости питьевой водой не более 5 мас. %.

Работы по нанесению антикоррозионной грунтовки проводили при температуре окружающего воздуха и окрашиваемой поверхности от 5 до 30 °С и относительной влажности не более 95 %. Окрашивание на улице, в незакрытом помещении не проводили во время осадков (дождя или снега) или вероятности их выпадения в течение времени, необходимого для высыхания покрытия до степени 3.

При нанесении пневматическим распылением проводили предварительную фильтрацию через сито с сеткой 01–02. Параметры нанесения при пневматическом распылении: диаметр сопла 1,4–1,7 мм, давление 3–5 атм.

Процесс окрашивания грунтовкой состоял из нанесения первого слоя грунтовки требуемой толщиной пленки, минимального интервала перекрытия (межслойной сушки) и нанесения второго слоя грунтовки аналогично первому. Сушка покрытия при температуре 20 °С составляла не более одного часа, а при более низких температурах время сушки увеличивали. Межслойный интервал (сушка) зависел от температуры воздуха и окрашиваемой поверхности, влажности, циркуляции окружающего воздуха, толщины слоя.

Для получения качественного покрытия антикоррозионной грунтовки методом окунания необходимо при нанесении каждого последующего слоя изменять положение образца (металлической пластины) верх–низ, не подвергать его механическим и вибрационным воздействиям (стучать, трясти).

5.4.2 Отработка технологии нанесения водно-дисперсионного эпоксидного лака

Водно-дисперсионный лак собственного изготовления наносили на предварительно загрунтованные металлические изделия. При нанесении лака различными способами: кистью, обливом, распылением учитывали особенности двухкомпонентности системы, а именно, тот факт, что при смешивании компонентов А и Б происходит изменение вязкости системы (сначала уменьшение ее в течение 30 минут, а затем плавная стабилизация). Чтобы минимизировать эти особенности после перемешивания лак оставляли на 30 минут для стабилизации вязкости, а затем наносили его на грунтованную поверхность в течение периода жизнеспособности (1,5–2 часа). Кроме того для стабилизации вязкости нами были использованы реологические добавки. Как известно, кроме влияния на вязкость модификаторы реологии оказывают плодотворное

воздействие на технологические свойства лакокрасочных покрытий (выравнивание толщины, устранение потеков, глянец, увеличивают интенсивность цвета, кроющую способность, ликвидируют разбрызгивание и проявление следов от кисти, осаждение и т.д.), а также на физико-химические свойства получаемых покрытий (адгезию, твердость, эластичность, химическую устойчивость к различным реагентам).

В качестве реологических добавок использовали их коммерческие марки: TEGO ViscoPlus 3030, TEGO ViscoPlus 3010. Выбранные добавки обеспечивают различный реологический профиль материалов. Для исследования влияния этих добавок на реологические свойства водного эпоксидного лака после смешивания компонентов были приготовлены составы, в которых содержание добавок составляло 0,3, 0,5 и 1 мас. %. На рисунке 5.19 приведены реологические кривые лака через 30 минут после смешивания компонентов А и Б с различным содержанием добавки TEGO ViscoPlus 3010.

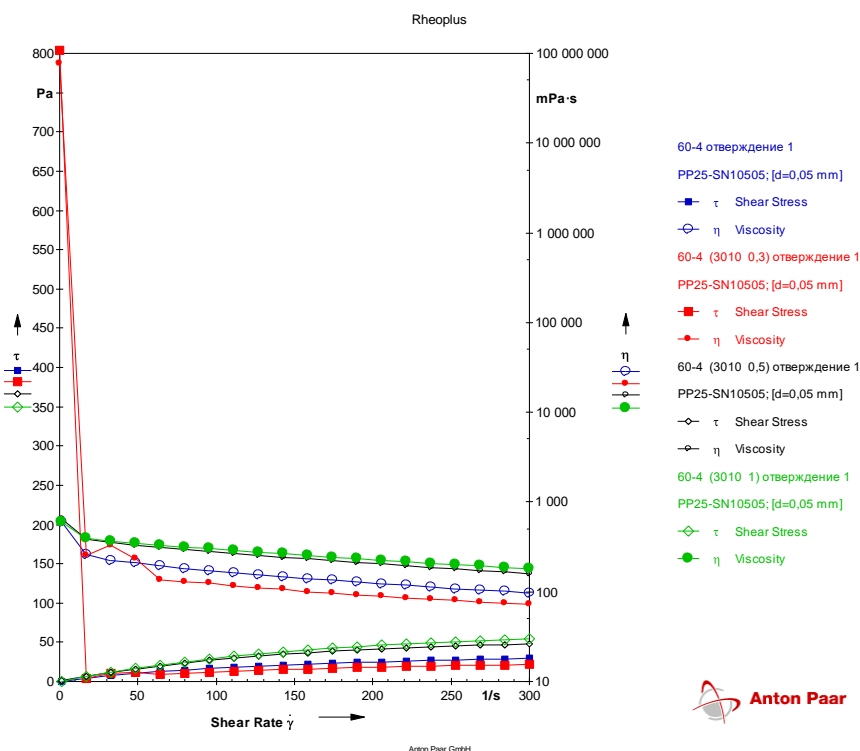


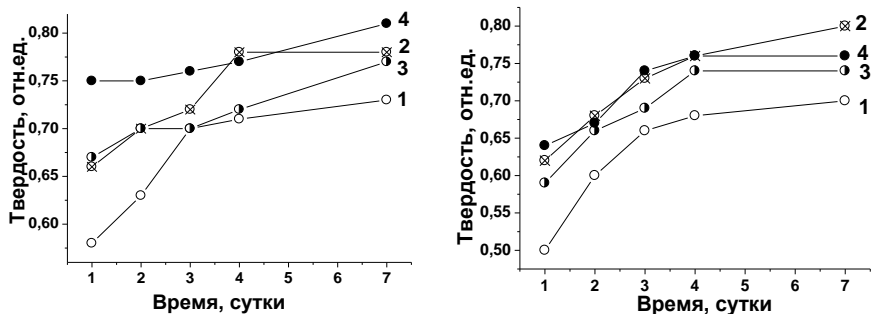
Рисунок 5.19. – Реологические кривые составов с добавками TEGO ViscoPlus 3010

Как видно из рисунка 5.19 введение 0,3 % добавки TEGO ViscoPlus 3010 в указанном интервале содержания (0,3–1 мас. %) не приводит к заметному увеличению вязкости системы. Композиции обладают течением, близким к ньютоновскому со слабой зависимостью вязкости от скорости деформации и линейной зависимостью напряжений сдвига от скорости деформации без статического предела текучести.

Далее изучали влияние этой добавки на внешний вид получаемых комплексных покрытий. При нанесении их кистью данные такого исследования приведены в таблице 5.9. На рисунке 5.20 демонстрируется твердость покрытий на стекле в зависимости от концентрации добавки TEGO ViscoPlus 3010 и их толщины.

Таблица 5.9 – Свойства покрытий, образуемых лаком в зависимости от содержания добавки марки TEGO ViscoPlus 3010

№ состава	Концентрация добавки, %	Внешний вид покрытия на металле при нанесении кистью	Степень отверждения, % 7 суток
1. 60-4	Без добавки	Глянцевая поверхность, имеются следы от кисти, подтеки, микропоры	87,98
2. 60-4 (3010-0,3)	0,3	Глянцевая поверхность, малое количество микропор и следов от кисти	75,2
3. 60-4 (3010-0,5)	0,5	Глянцевая поверхность, без дефектов и слабые следы от кисти	73,11
4. 60-4 (3010-1,0)	1,0	Глянцевая поверхность, без дефектов и следов кисти	78,53

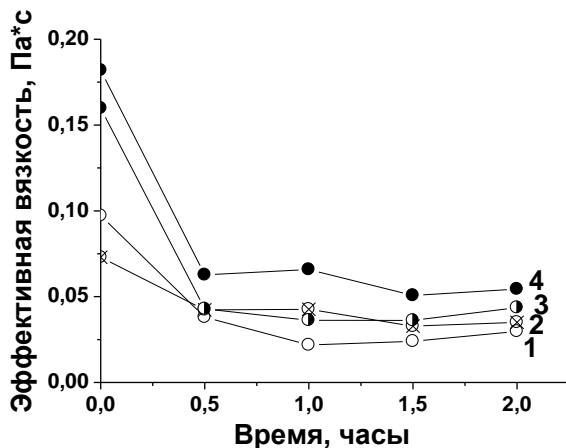


a *б*
 1 – без добавки; 2 – 0,3 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Рисунок 5.20. – Зависимость твердости пленок лака толщиной слоя 50 мкм (*a*) и 100 мкм (*б*) от концентрации реологической добавки TEGO ViscoPlus 3010

Как следует из рисунка 5.20 при введении добавки TEGO ViscoPlus 3010 в количестве 0,3 масс. % достигается достаточная высокая твердость комплексного покрытия (до 0,8 отн. ед.).

На рисунке 5.21 показано изменение эффективной вязкости при скорости деформации 300 с^{-1} в зависимости от времени отверждения композиции.



1 – без добавки; 2 – 0,3 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Рисунок 5.21. – Изменение эффективной вязкости лака от времени при различных концентрациях реологической добавки TEGO ViscoPlus 3010

Как следует из рисунка 5.21, добавка благоприятно влияет на реологические характеристики в период отверждения: вязкость смеси стабилизируется через 30 минут после смешивания компонентов, несколько увеличиваясь относительно состава без добавки, что приводит к улучшению растекаемости лака и устранению подтеков и следов от кисти.

Изучалось также влияние добавки TEGO ViscoPlus 3030 на реологические свойства лака и внешний вид образуемых покрытий (рисунок 5.22, таблица 5.10). Как видно из рисунка 5.22 введение добавки 1 масс. % и более увеличивает вязкость, в результате чего течение из почти ньютоновского превращается в псевдопластичное, не без наличия статического предела текучести (ползучести).

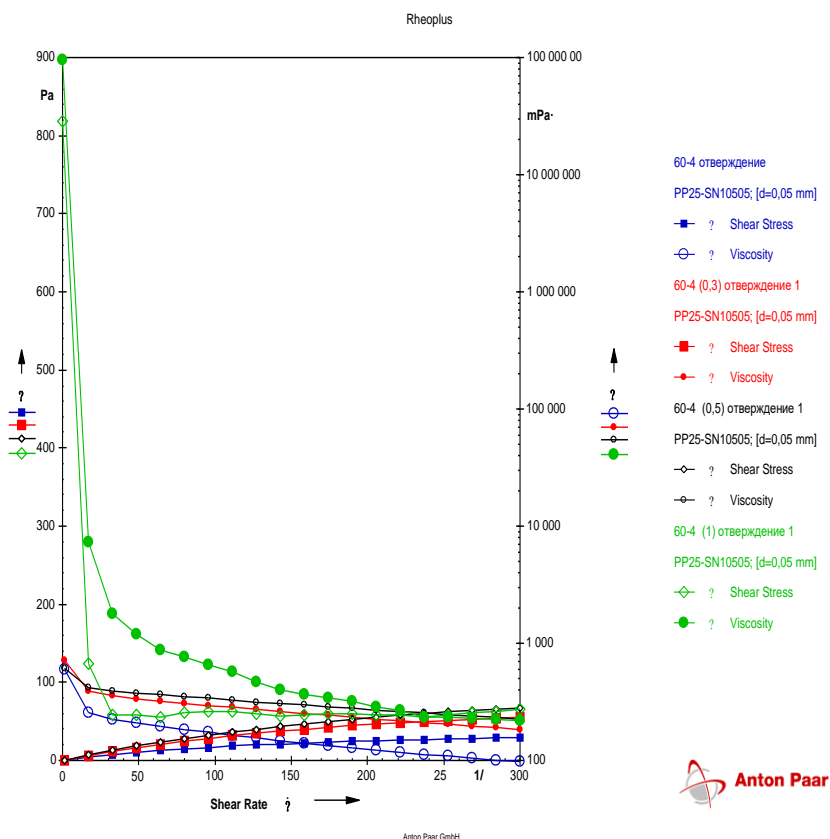
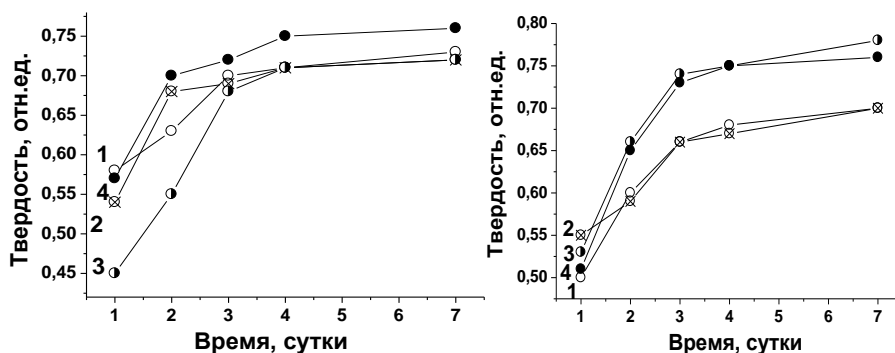


Рисунок 5.22. – Реологические кривые составов с добавками TEGO ViscoPlus 3030

Таблица 5.10 – Свойства покрытия в зависимости от содержания добавки марки TEGO ViscoPlus 3030 в лаке

№ состава	Концентрация добавки, %	Внешний вид покрытия на металле при нанесении кистью	Степень отверждения, % через 7 суток
60-4	Без добавки	Глянцевая поверхность с проколами и следами от кисти	87,98
60-4 (0,3)	0,3	Глянцевая поверхность с малым количеством проколов и еле заметными следами от кисти	87,64
60-4 (0,5)	0,5	Глянцевая поверхность с малым количеством микропор и отсутствием следов от кисти	88,83
60-4 (1,0)	1,0	Глянцевая поверхность, без микропор, но с появлением следов от кисти	88,44

На рисунке 5.23 показано изменение твердости покрытий, полученных на стеклянной поверхности, в зависимости от концентрации добавки TEGO ViscoPlus 3030.

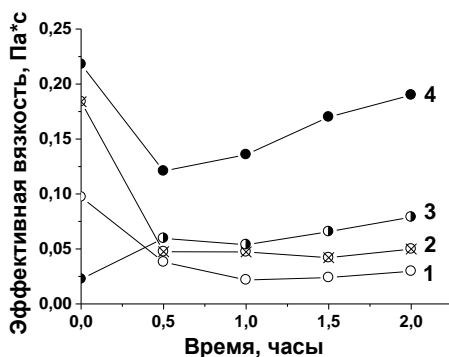


а *б*
1 – без добавки; 2 – 0,3 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Рисунок 5.23. – Зависимость твердости пленок лака толщиной слоя 50 мкм (*а*) и 100 мкм (*б*) от концентрации реологической добавки TEGO ViscoPlus 3030

Как видно из таблицы 5.10 и рисунка 5.23 введение добавки TEGO ViscoPlus 3030 благоприятно влияет на свойства покрытий: степень отверждения и твердость несколько увеличиваются.

На рисунке 5.24 показано изменение вязкости в зависимости от времени отверждения.



1 – без добавки; 2 – 0,3 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1,0 %

Рисунок 5.24. – Изменение вязкости лака от времени отверждения при различных концентрациях реологической добавки TEGO ViscoPlus 3030

Из рисунка 5.24 следует, что через 30 минут после смешивания компонентов вязкость лака стабилизируется, почти оставаясь постоянной в течение 1,5 часа при содержании добавки 0,3–0,5 масс. % (кривые 1, 2, 3). Однако, введение добавки в количестве 1 масс. % приводит к резкому уменьшению периода стабильности вязкости (кривая 4), что делает невозможным использование такой композиции для формирования качественных покрытий. Поэтому для нанесения методом воздушного распыления были выбраны составы без добавки и с добавкой TEGO ViscoPlus 3030 в количестве менее 1 масс. %.

Для пневматического распыления лака использовали краскораспылитель модели PARTNER SW827P с емкостью бочка 0,6 л, расходом воздуха 170–300 л/мин, номинальным давлением 3–4 бар. При нанесении лака экспериментально были установлены следующие необходимые параметры: диаметр сопла окрасочного пистолета 1,4 мм, давление воздуха 3–4 бар. Наносили лак на сухие (до степени 3) загрунтованные пластинки и методом «мокрый по мокрому». Некоторые свойства и качество поверхности образцов показаны в таблице 5.11.

Таблица 5.11 – Свойства покрытий при различных методах нанесения пневматическим распылением

Индекс покрытия	Количество реологической добавки, %	Вязкость смеси по ВЗ-4, с	Характеристика покрытия	
			Метод нанесения на сухие загрунтованные пластинки	Нанесение «мокрым по мокрому»
60-4	Без добавки	20	Глянцевая прозрачная поверхность, незначительная "рябь"	Глянцевая прозрачная поверхность, есть небольшое количество микрократеров
60-4(0,7)	0,7	35	Качество поверхности улучшается	– " –

Как видно из таблицы 5.11 состав, содержащий реологическую добавку, обеспечивает лучшее качество покрытия, независимо от метода нанесения.

Сушку образцов в естественных условиях при температуре окружающей среды 20 °С достаточно производить в течение суток (до степени 3).

Определяли так же время и температуру сушки изделий до окончательного отверждения лака на примере состава 60-4 по определению степени отверждения пленок (таблица 5.12).

Таблица 5.12 – Изменение степени отверждения пленок состава 60-4 в зависимости от времени и температуры сушки

Температура сушки	Время сушки	Степень отверждения, %
Комнатная температура (не менее 20 °С)	7 суток	87,98
Комнатная температура (не менее 20 °С)	30 суток	90,07
60 °С	60 минут	81,93
100 °С	30 минут	90,14
100 °С	60 минут	92,15
150 °С	60 минут	91,42

Как видно из таблицы, эксплуатацию окрашенных изделий можно начинать только через 7 суток естественной сушки при комнатной температуре. Максимальное же отверждение пленок происходит при нагревании до 100 °С в течение 1 часа.

В результате проведенных исследований была разработана и утверждена «Технологическая инструкция по нанесению комплексного покрытия» (ПРИЛОЖЕНИЕ)

Разработанные водно-дисперсионные грунтовка и защитный лак для создания комплексного декоративно-защитного покрытия отвечают всем современным требованиям к потребительским свойствам данного класса продукции.

В таблице 5.13 показаны физико-химические и эксплуатационные параметры грунтовки, лака и комплексного покрытия, нанесенного на металлическую поверхность.

Таблица 5.13 – Физико-химические показатели разработанных материалов

Контролируемые параметры	Значения по ТНПА	Фактические значения
1. Внешний вид.	дисперсия черного или красно-коричневого цвета	дисперсия красно-коричневого цвета
2. Время высыхания до степени 3, при 20 °С, мин.	20–90	35
3. Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при (20±0,5) °С, сек.	30–80	46
4. Степень перетира, не более, мкм.	30	30
5. Массовая доля нелетучих веществ, %.	55–60	55,7
6. Адгезия покрытия к основанию при 20 °С, баллы.	0–1	0–1
7. Внешний вид: компонент А	дисперсия белого цвета;	дисперсия белого цвета;

Контролируемые параметры	Значения по ТНПА	Фактические значения
компонент Б	дисперсия светло-бурого цвета	дисперсия светло-бурого цвета
8. Время высыхания, час. при 20 °С до степени 3.	24	24
9. Условная вязкость при температуре (20±0,5) °С по вискозиметру типа ВЗ-4, с, компонента А.	10–20	20
10. Внешний вид покрытия.	После высыхания покрытие должно быть однородным, глянцевым, без посторонних включений, допускается наличие легкой шагрени	После высыхания покрытие однородное, глянцевое, без посторонних включений, имеется наличие легкой шагрени
11. Жизнеспособность, час.	2	2
12. Адгезия покрытия к основанию, баллы.	0–1	0–1
13. Твердость покрытия по ТМЛ, не менее, отн. ед.	0,6	0,6
14. Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, при 20 °С, не менее см.	70	70
15. Блеск под углом 45°, %	60	60
16. Стойкость к статическому воздействию воды при 20°С, не менее, часы.	400	400
17. Стойкость к воздействию машинного масла, не менее, часы.	1000	1000

Контролируемые параметры	Значения по ТНПА	Фактические значения
18. Стойкость к раствору 3 % хлористого натрия, не менее, часы.	400	400
19. Устойчивость к воздействию солевого тумана не менее, час.	500	500
20. Стойкость к воздействию бензина, не менее, часы.	300	300

Таким образом, в результате проведенных исследований была отработана технология нанесения грунтовки, состоящая из следующих стадий: подготовка поверхности, подготовка материала перед нанесением, нанесение грунтовки и сушка. Установлено, что разработанная грунтовка пригодна для нанесения кистью, обливом, окунанием, распылением. Определены параметры сушки разработанного материала.

Подобраны реологические добавки и их концентрация, положительно влияющие на свойства разработанного водно-дисперсионного эпоксидного лака и процесс его нанесения. Установлено, что перед нанесением лака в течение 30 минут после смешивания компонента А и Б необходим период выдержки материала для стабилизации вязкости, далее лак можно наносить в течение 1,0–1,5 часа (период жизнеспособности лака).

Определено, что сушку покрытий можно производить в естественных условиях при температуре окружающей среды не менее 20 °С в течение суток (до степени 3) или при нагревании, эксплуатацию окрашенных изделий начинать только через 7 суток естественной сушки. Максимальное же отверждение пленок лака происходит через 30 суток при комнатной температуре или при нагревании при 100°С в течение 1 часа. Разработанные материалы могут производиться на типовом оборудовании лакокрасочной промышленности.

Краткие выводы к главе 5.

На основе водной дисперсии эпоксидной смолы ЭД22 собственного изготовления и отвердителя TELALIT-180 разработан вододисперсионный эпоксидный лак и исследованы его коллоидно-химические и физико-химические свойства, получаемых с его применением покрытий.

Установлено, что введение классических компонентов в оптимальном объеме снижает вязкость дисперсий, увеличивает степень отверждения дисперсий ЭД22 в естественных условиях отверждения и значительно снижает время отверждения при повышенных температурах. При этом значительно возрастает твердость покрытий (от 0,57 до 0,7 отн. ед.).

Еще более существенное влияние на реологическое поведение водной дисперсии ЭД22 оказывает введение в ее состав реологических добавок, придающих композиции свойства ньютоновских жидкостей, вязкость которых инвариантна по отношению к изменению скорости деформации и линейную зависимость напряжения сдвига от скорости деформации без наличия статического предела текучести. В частности, показано, что квазипластичные и ньютоновские свойства концентрированных водных эпоксидных дисперсий обеспечивают их пигментирование при незначительных энергетических затратах, достигая необходимого динамического состояния, необходимого для осуществления их последующей переработки.

Показаны новые варианты применения стабилизированных концентрированных искусственных латексов для решения прикладных задач: для защиты стен гидроизолирующих перемычек и солевых пластов от коррозии, вызываемой соле- и водопритоками; композиции и технологии создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах; для создания водоразбавляемого эпоксидного лака и применения его, нанесения финишного лакового слоя в комплексном экологически полноценном декоративно-защитном покрытии металлопродукции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные научные результаты диссертации

Проведен анализ мирового опыта производства и применения водных дисперсий полимеров, полученных искусственным путем. Показаны основные тенденции использования их при создании эффективных защитных составов. При этом направление эмульгирования должно быть таким, чтобы минимизировать или полностью исключить отрицательное влияние большого числа малых добавок на физико-механические свойства покрытий. Различные гидрофобизирующие и герметизирующие составы на основе искусственных латексов, представленные на международном рынке, в основном, предназначены для защиты бетонных, керамических и деревянных конструкций. О возможности применения их для борьбы с водорасолопритоками на соледобывающих рудниках сведений практически не встречается.

В результате выполненного объема исследований разработана обмазочная гидрофобизирующая композиция на основе водной дисперсии эпоксидной диановой смолы и водорастворимого эпоксиполиаминного аддукта, всесторонне изучены свойства полученной композиции. Эффективность данной пленкообразующей композиции продемонстрирована при защите ею солевого пласта от воздействия солевых растворов различной химической природы и концентрации.

Исследованы методы эмульгирования различных по химической природе эпоксидных олигомеров с применением анионных и неионогенных ПАВ и при изменении массового соотношения фаз масло/вода. В результате проведенных систематических исследований выявлено, что наиболее устойчивые эмульсии первого рода получают с применением в качестве эмульгатора ПАВ неионогенного типа (на основе высокомолекулярного полимера в бутилдигликоле). Гранулометрический анализ эмульсии, проведенный при помощи фотоседиментометра ФСХ-4 показывает наилучшее распределение числа частиц по размерам: фракция 0,1-5,0 мкм составляет 100,0% от общего числа частиц. В результате проведенных исследований для дальнейшего изучения процесса отверждения и получения полимерцементных покрытий для защиты бетонных и соляных поверхностей от солевой коррозии выбраны водные дисперсии,

полученные на основе эпоксидных смол Ероху-530 и DER 330.

Изучена возможность использования водных дисперсий олигомеров Ероху-530 и DER 330 в качестве пленкообразователей гидрофобизирующих инъекционных и обмазочных составов для солевых и бетонных поверхностей, что позволило разработать рецептуру грунта и три варианта гидрофобизирующих обмазочных и инъекционных покрытий, имеющих высокую адгезию к основанию и низкое водопоглощение.

Проведенные исследования по изучению коррозионной устойчивости покрытий в модельных солевых средах показали, что их гидрофобизирующие свойства, в первую очередь, зависят от состава и структуры самого покрытия и качества его нанесения. Самые высокие гидроизоляционные свойства имеют покрытия, сформированные на основе состава № 2. Привес массы образца при экспонировании в растворах в течение 20 суток в этом случае не превышает 0,5 %. Такое изменения массы может быть вызвано, наряду с проникновением растворов солей в приповерхностный слой покрытия, и их механическим отложением на поверхности. По степени роста агрессивного воздействия модельных солевых растворов на набухание покрытий их можно расположить в следующий ряд:



Изучен механизм образования и структура защитных покрытий, что позволило оптимизировать рецептуру обмазочных и инъекционных композиций. Проведен выбор эффективных сшивающих агентов и осуществлена адаптация защитных композиций к солевым пластикам Старобинского калийного месторождения.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Опытно-промышленные испытания показали, что разработанный обмазочный и инъекционный составы могут быть рекомендованы для гидрофобизации и гидроизоляции стен штретков и перемычек, а также инъекций в трещины с целью их залечивания.

Выданы временные рекомендации применения разработанных обмазочных и инъекционных составов в связи с их функциональным назначением для производственных условий ОАО «Беларуськалий».

Разработаны технические условия на полосы противоскольжения, технологический регламент по устройству полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах. Выданы рекомендации по практическому применению полос

противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах для снижения скользкости и профилактики травматизма среди населения.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

СТАТЬИ В РЕЦЕНЗИРУЕМЫХ НАУЧНЫХ ЖУРНАЛАХ

1. Бусел, Д. А. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 1. – С. 21–24.
2. V.D. Koshevar, I.I. Goncharik, D.A. Busel, Effect of the concentration factor and emulsifier nature on the type, stability, and structural-rheological properties of emulsion based on an epoxy oligomer. Russian Journal of Applied Chemistry. 84 (2011) 1945-1951.
3. Бусел, Д. А. Гидрофобизирующий состав на основе водной дисперсии эпоксидной смолы / Д. А. Бусел, В. Г. Шкадрцова // Вес. Нац. акад. наук Беларусі: Молодежь в науке – 2012: прил. у журн. «Весці Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі». В 5 ч. Ч. 1. Сер. хім. навук / 2012. – С. 11–14.
4. Бусел, Д. А. Устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксиолигомеров / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2013. – № 1. – С. 40–45.
5. Бусел, Д. А. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами различной химической природы и морфологии. / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 2. – С. 14–18.
6. Бусел, Д. А. Получение водных дисперсий эпоксидного олигомера с применением различных эмульгаторов / Д. А. Бусел, В. Г. Шкадрцова, В. Д. Кошевар // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 23–27.
7. Кошевар, В. Д. Перспективы развития исследований и новые области применения концентрированных искусственных латексов / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова, Д. А. Бусел [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2019. – № 3. – С. 318–328.
8. Бусел, Д. А. Полимерцементный состав для создания полос противоскольжения / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова [и др.] // Труды БГТУ. – Минск: БГТУ, 2016. – № 2 (184) – С. 99–104.
9. Бусел, Д. А. Гидроизоляционная композиция на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова [и др.] // Технологии бетонов. – 2018. – № 11-12. – С. 22–28.

10. Busel, D. A. Aqueous dispersions of epoxy oligomers: Stability and rheological properties / D. A. Busel, V. D. Koshevar, A. Zarkov, V. G. Shkadrecova, A. Kareiva // CHEMIJA. – 2021. – Vol. 32, № 3. – С. 73–78.

Статьи в трудах конференций

11. Бусел, Д. А. Предотвращение зимней скользкости улично-дорожной сети / Д. А. Бусел, Д. В. Глинский, В. Г. Шкадрцова // Инновации в строительстве и эксплуатации дорожно-строительного комплекса: Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов, магистрантов и студентов (Минск, 22-23 ноября 2017 г.) / – Минск: БНТУ, 2017. – С. 21–22.

12. Tingguo, Liu Optimization of the epoxy resin water dispersion for modification of the RAP cold recycled mixes / Tingguo Liu, Jicun Shi, Aliaksey Busel, Qing Zhang, Dmitry Busel [at al.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science – 2019. – 330. – 042029. – <https://doi.org/10.1088/1755-1315/330/4/042029>.

Тезисы докладов

13. Бусел, Д. А. Получение водных дисперсий эпоксидных олигомеров различного химического строения / Д. А. Бусел, Е. Ф. Островская, В. Д. Кошевар // Новые материалы, оборудование и технологии в промышленности: Сборник материалов международной научно-технической конференции молодых ученых (Могилев, 18-19 ноября 2010 г.) / ред. И. С. Сазонов [и др.]. – Могилев: Белорус.-Рос. ун-т, 2010. – С. 51.

14. Бусел, Д. А. Коллоидно-химические свойства водных эмульсий эпоксидных олигомеров различного химического строения / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар // Молодежный инновационный форум «ИНТРИ» – 2010: Материалы секционных заседаний (Минск, 29-30 ноября 2010 г.) / ред. И. В. Войтов. – Минск: ГУ «БелИСА», 2010. – С. 141.

Патент

15. Способ получения водной дисперсии эпоксидной смолы: пат. ВУ 21730 / Д. А. Бусел. – Опубл. 30.04.2018.

Список использованных источников

1. Directive 2004/42/EC of the European Parliament and of the Council of 21 April 2004 on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products and amending. – Directive 1999/13/EC.

2. Цорль У. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. М.: Пэйнт-Медиа, 2004, – С. 95.

3. Method for dispersing alkyd resins with associative polymers in water, formulations thus obtained and aqueous paints containing same [Electronic resource] : pat. US 8263699 / J.-M. Suau, et al. – Publ. date 24.04.2009. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=8263699.PN.&OS=PN/8263699&RS=PN/8263699>. – Date of access: 11.11.2019.
4. Aqueous epoxy resin dispersions [Electronic resource] : pat. US 5424340 / A. Pfeil et al. – Publ. date 13.09.1995. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5424340.PN.&OS=PN/5424340&RS=PN/5424340>. – Date of access: 11.11.2019.
5. Aqueous urethane resins and coating compositions having enhanced humidity resistance [Electronic resource] : pat. WO1997049745/ Natesh, A. et al. – Publ. date 31.12.1997. – Mode of access: <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO1997049745>. – Date of access: 11.11.2019.
6. Aqueous non-ionic hydrophilic polyurethane dispersions, and a continuous process of making the same [Electronic resource] : application EP2021393A1 / Erdem B. et al. – Publ. date 11.02.2009. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/EP1668065A1/en>. – Date of access: 11.11.2019.
7. Waterbased Acrylates for Decorative Coatings – Technical book Series: European Coatings Literature. Author: Manfred Schwartz, Roland Baumstark. published April 2001. 284 p.
8. Казакова, Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова / М.: изд-во ООО «Пэйнт-Медиа». – 136 с.
9. Дисперсионная полимеризация в органических средах / Под ред. К. Е. Дж. Барретта Пер. с англ. – Л., Химия, 1979. – 338 с.
10. Елисеева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М.: Химия, 1980, – 296 с.
11. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: ООО ТИД «Альянс», 2004. – 464 с.
12. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М.: Химия, 1975 – 512 с.
13. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.

14. Щукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Щукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М.: Высшая школа, 2004. – 445 с.
15. Бабак, В. Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость. – М.: Успехи химии 77 (8). – 2008. – с. 729 – 730.
16. Липатов, Ю. С. Коллоидная химия полимеров / Ю. С. Липатов. – Киев.: Наук. Думка, 1984 – 344 с.
17. Верхоланцев, В. В. Водные краски на основе синтетических полимеров / В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1968 – 200 с.
18. Нейман, Р. Э. Практикум по коллоидной химии (коллоидная химия латексов и поверхностно-активных веществ) / Р. Э. Нейман. – М.: «Высшая школа», 1971 – 176 с.
19. Нейман, Р. Э. Коагуляция синтетических латексов. – Воронеж : Изд-во Воронежского ун-та, 1967. – 188 с.
20. Яковлев, А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – 3-е изд., перераб. – СПб.: ХИМИЗДАТ, 2008 – 448 с.
21. Толмачев, И. А. Новые воднодисперсионные краски / И. А. Толмачев, В. В. Верхоланцев. – Л.: Химия, 1979 – 200 с.
22. Zhaoying Z., Studies on particle size of waterborne emulsions derived from epoxy resin / Z. Zhaoying, H. Yuhui, L. Bing, C. Guangming // European Polymer Journal. – Volume 37, Issue 6. – 2001. – Pages 1207-1211.
23. Subramani, S. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer-water system / S. Subramani, Young-Jun Park, Young-Soo Lee, Jung-Hyun Kim // Progress in Organic Coatings. – 2003. – V. 48, № 1. – P.71-79.
24. Otts, D. B. Novel waterborne UV-crosslinkable thiol-ene-polyurethane dispersions: Synthesis and film formation / D. B. Otts, E. Heidenreich, M. W. Urban // Polymer. – 2005. – V. 46, №19. – P.8162-8168.
25. Aggarwal, L. K. Properties of polymer-modified mortars using epoxy and acrylic emulsions / L. K. Aggarwal, P. C. Thapliyal, S. R. Karade // Construction and Building Materials. – Volume 21. – Issue 2. – 2007. – P. 379-383.
26. Liu, B. A novel design for water-based modified epoxy coating with anti-corrosive application properties / B. Liu, Y. Wang // Progress in Organic Coatings. – Volume 77. – Issue 1. – 2014. – P. 219-224.
27. Ambrožič, R. Epoxy emulsions stabilized with reactive bio-benzoxazine surfactant from epoxidized cardanol for coatings / R. Ambrožič,

U. Šebenik, M.Krajnc // *European Polymer Journal*. – 2016. – Volume 81. – P. 138-151.

28. Zuo, J. Mechanical properties and resistance to chloride ion permeability of epoxy emulsion cement mortar reinforced by glass flake / J. Zuo, H. Li, B. Dong, C. Luo, D. Chen // *Construction and Building Materials*. – Volume 155. – 2017. – P. 137-144.

29. Кошевар, В. Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение // В. Д. Кошевар. – Мн.: Белорусская наука, 2008. – 318 с.

30. Stable dispersions of polymers in polyepoxides [Electronic resource] : pat. US 4708996 / D. K. Hoffman, et al. – Publ. date 24.11.1987. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4708996.PN.&OS=PN/4708996&RS=PN/4708996>. – Date of access: 11.11.2019.

31. Диниссен, А. М. Водные эпоксидные связующие системы / А. М. Диниссен, Ю. В. Ташкинова // *Лакокрасочные материалы и их применение* – 2008. – № 1-2. – С. 58-62.

32. Hardeners for water-dilutable epoxy resin systems with a potlife indication [Electronic resource] : pat. US 5959061 / Neumann et al. – Publ. date 29.09.1999. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=5959061.PN.&OS=PN/5959061&RS=PN/5959061>. – Date of access: 11.11.2019.

33. Process for preparing stable aqueous epoxy resin dispersions [Electronic resource] : pat. US 9481788 / L. Chen et al. – Publ. date 03.01.2014. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnethtml%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=9481788.PN.&OS=PN/9481788&RS=PN/9481788>. – Date of access: 11.11.2019.

34. Пакен, А. М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы / Под ред. Л. С. Эфроса Пер. с нем. – Л.: Госхимиздат, 1962. – 964 с.

35. Lee, H. *Handbook of Epoxy Resins* / H. Lee, K. Neville. – New York: McGraw-Hill., 1982, 922 p.

36. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ. Учебное пособие для студентов вузов / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Мн.: БГТУ, 2004. – С. 233, 245, 246.

37. Амирова, Л. М. Элементоорганические и

металлокоординированные эпоксидные полимерные материалы. Синтез, свойства, применение / Л. М. Амирова. – Казань: ЗАО «Новое знание», 2003. – 244 с.

38. Амирова, Л. М. Антикоррозионная грунтовка на основе фосфорсодержащих эпоксидных полимеров / Л. М. Амирова, Т. А. Мангушева, И. К. Шагеева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 9. – С. 8–10.

39. Амирова, Л. М. Модификация эпоксидных связующих для армированных стекло- и базальтопластиков / Л. М. Амирова, Р. Х. Сайфутдинов, А. Ф. Магсумова, Р. Р. Амиров // Журнал прикладной химии. – 2001. – Т. 74, Вып. 11. – С. 1881–1884.

40. Амирова, Л. М. Эпоксидные лакокрасочные материалы для расслаивающихся покрытий / Л. М. Амирова, К. А. Андрианова, А. Ф. Магсумова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2003. – № 5. – С. 3–6.

41. Еселев, А. Д. Эпоксидные лакокрасочные материалы // Лакокрасочная промышленность. – 2008. – № 10. – С. 10-13; № 11. – С. 22–26; № 12. – С. 12–17.

42. Способ получения эпоксидной эмульсии: пат. RU 2154081 / В. Б. Манеров, М. В. Сапрыкин, О. А. Куликова и др. – Оpubл. 10.08.2000.

43. Stable aqueous epoxy resin dispersion, process for the preparation thereof and use thereof [Electronic resource] : pat. US 4886845 / W. Becker, C. Godau. – Publ. date 12.12.1989. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4886845.PN.&OS=PN/4886845&RS=PN/4886845>. – Date of access: 11.11.2019.

44. Water-emulsifiable epoxy resin composition [Electronic resource] : pat. US 5344856 / D.H. Klein. – Publ. date 06.09.1994. – Mode of access: <http://patft.uspto.gov/netacgi/nph-Parser?d=PALL&p=1&u=%2Fnetacgi%2FPTO%2Fsrchnum.htm&r=1&f=G&l=50&s1=4886845.PN.&OS=PN/4886845&RS=PN/4886845>. – Date of access: 11.11.2019.

45. Шинкарева, Е. В. Устойчивость и структурно-реологические свойства эмульсий на основе эпоксидного олигомера / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 5. – С. 1–4.

46. Tohver, V. Nanoparticle halos: a new colloid stabilization

mechanism / V. Tohver et al. // PNAS – 2001. – V. 98. – P. 8950–8954.

47. Kalashnikova, I. Modulation of cellulose nanocrystals amphiphilic properties to stabilize oil/water interface / I. Kalashnikova et al. // *Biomacromolecules*. – 2012. – V. 13. – P. 267–275.

48. Xu, S. Mechanical and thermal properties of waterborne epoxy composites containing cellulose nanocrystals / S. Xu et al. // *Polymer*. – 2013. – V. 54. – P. 6589–6598.

49. Girouard, N. Exploiting colloidal interfaces to increase dispersion, performance, and pot-life in cellulose nanocrystal/waterborne epoxy composites / N. Girouard et al. // *Polymer*. – 2015. – V. 68. – P.111–121.

50. Старовойтова, И. А. Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол / И. А. Старовойтова, В. А. Дрогун, Е. С. Зыкова [и др.] // *Строительные материалы*. – 2014. – № 10 (718). – С. 74–78.

51. Мангушева, Т. А. Выбор эмульгатора для противокоррозионных эпоксидных водно-дисперсионных красок / Т. А. Мангушева, В. В. Верхованцев, В. Г. Хозин [и др.] // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 1984. – № 3. – С. 5–8.

52. Опанасенко, О. Н. Регулирование коллоидно-химических свойств водных дисперсий эпоксидной смолы / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Е. Ф. Островская [и др.] // *Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук*. – 2011. – № 1. – С. 12–16.

53. Воднодисперсійні матеріали на основі эпоксидних смол / Р. Г. Домніченко і ін. // *Східно-Європейський журнал передових технологій* – 2012. – № 5/6 (59). – С. 7–10.

54. Кошевар, В. Д. Отверждение водных эпоксидных дисперсий в присутствии циклоалифатического амина / В. Д. Кошевар, Е. В. Шинкарева, Н. М. Фадеев [и др.] // *Журнал прикладной химии*. – 2009. – Т.82. – Вып. 2 – С. 307–312.

55. Полимерные пленочные материалы / под ред. В. Е. Гуля. – М.: Химия, 1996, – 248 с.

56. Рейбман, А. И. Защитные лакокрасочные покрытия / А. И. Рейбман. – М.: Химия, 1982. – 320 с.

57. Фокин, М. Н. Защитные покрытия в химической промышленности / М. Н. Фокин, Ю. В. Емельянов. – М.: Химия, 1981. – 304 с.

58. Задорожная, И. В. Улучшение свойств материалов с помощью защитных полимерных композиций / И. В. Задорожная //

Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений: тр. 9 Международной конференции. – Казань, 1998. – С. 119-121.

59. Омельченко, С. И. Тенденции развития и эффективность применения лакокрасочных покрытий для защиты металлов от коррозии / С. И. Омельченко // Применение лакокрасочных материалов для защиты металлов от коррозии: сб. науч. трудов. – Киев: Наукова думка, 1983. – С. 3-10.

60. Tensiometer K100 MK2/SF/C. Instruction Manual V2-05: KRÜSS GmbH, Hamburg, 2001-2005. – 153 p.

61. Harkins, W. D. A method for the determination of surface and interfacial tension from the maximum pull on a ring / W. D. Harkins, H. F. Jordan // J. Amer. Chem. Soc. – 1930. – Vol. 52 – P 1751–1772.

62. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.

63. Babak, V. G. Effect of interfacial-tension and droplet size on coagulation, adhesion and rheology of concentrated emulsions / V. G. Babak // Colloids Surf. A. – 1994. –Vol. 85. – P. 279–294.

64. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.

65. Lin, I.Y. Hydrophile-lipophile balance (hLB) of fluorocarbon surfactants and its relation to the critical micelle concentration (cmc)/ I.Y. Lin // J. Phys. Chem. – 1972. – Vol. 76, № 14. – P. 2019–2023.

66. Композиты полимерные. Препреги. Определение содержания компонентов препрега экстракцией по Сокслету: ГОСТ Р 56782-2015. – Введ. 01.01.2017. – 42 с.

67. Материалы лакокрасочные. Метод определения твердости покрытий по маятниковому прибору: ГОСТ 5233-89 (ИСО 1522-73) – Введ. 01.01.1990. – 12 с.

68. Горловский, И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам. / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев.– Л.: «Химия», 1990. – 230 с.

69. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза: ГОСТ 31149-2014 (ISO 2409:2013) – Введ. 01.09.2015. – 9 с.

70. Материалы лакокрасочные. Методы определения

условной вязкости: ГОСТ 8420-74 – Введ. 01.01.1991. – 12 с.

71. Смеси бетонные. Методы испытаний: СТБ 1545-2005. – Введ. 01.07.2005. – 24 с.

72. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180-90 – Введ. 01.01.1975. – 22 с.

73. Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий: ГОСТ 28574-2014 – Введ. 01.01.2015. – 16 с.

74. Материалы лакокрасочные. Методы получения свободных пленок: ГОСТ 14243-78 – Введ. 01.07.1979. – 6 с.

75. Гармаш, А. В. Введение в хемометрику и химическую метрологию. Курс лекций / А. В. Гармаш // Статистика в аналитической химии [Электронный ресурс]. – 2005. – Режим доступа: <http://chemstat.com.ru/lections>. – Дата доступа: 10.06.2019.

76. Блохин, А. В. Теория эксперимента: Курс лекций: в 2 ч./ А. В. Блохин. – Минск: БГУ, 2002. – Ч. 2. – 77 с.

77. Шангин, Ю. А. Экологически полноценные лакокрасочные материалы / Ю. А. Шангин, А. Д. Яковлев. – М.: МДНТП, 1989. – С. 63.

78. Кошевар, В. Д. Влияние концентрационного фактора и природы эмульгатора на тип, устойчивость и структурно-реологические свойства эмульсий на основе эпоксидного олигомера /В. Д. Кошевар // ЖПХ. – 2013 – Т. 86, № 7. – С. 1148 – 1154.

79. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М.: Химия, 1980. – С. 319.

80. Холмберг, К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Под ред. Б. Д. Сумма. / К. Холмберг, Б. Йенссон, Б. Кронберг, Б. Линдман – М.: Бином, 2010. – С. 296–299.

81. Golemanov, K. Latex-Particle-Stabilized Emulsions of Anti-Bancroft Type / K. Golemanov et al. // Langmuir. – 2006. – V. 22. – P. 4968-4977.

82. Abend, S. Stabilization of emulsions by heterocoagulation of clay minerals and layered double hydroxides // Colloid and Polymer Science. – 1998. – V. 276. – P. 730–737.

83. Способ получения водоземulsionной эпоксидной композиции : пат. RU 2165946 / Л. М. Амирова и др. – Оpubл. 27.04.2001.

84. Способ получения водной эпоксидной дисперсии : пат. RU 2365607 / Т. В. Лапицкая. – Оpubл. 27.08.2009.

85. Epoxy resin emulsion and production of water-based coating

material [Electronic resource]: application JPH10316717A / Moriga Toshinori, Obu Yuusuke, Yamamoto Nobuko. – Publ. date 02.12.1998. – Mode of access: <https://patents.google.com/patent/JPH10316717A/en>. – Date of access: 11.11.2019.

86. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – М.: Стройиздат, 1998. – 768 с.

87. Рамачандран, В. С. Добавки в бетон. Справочное пособие / В. С. Рамачандран и др. – М.: Стройиздат, 1988. – 575 с.

88. Кондрашов, Г. М. Бетоны повышенной коррозионной стойкости, пропитанные водными дисперсиями: диссертация к.т.н. / Г. М. Кондрашов. – М.: НИИЖБ, – 1985. – 192 с.

89. Кондрашов, Г. М. Некоторые особенности влияния добавок водных дисперсий полимеров на стойкость цементных систем в химически агрессивных средах / Г.М. Кондрашов // Строительство и недвижимость. [Электронный ресурс]. – 2018. – Режим доступа: <http://nestor.minsk.by> – Дата доступа: 04.06.2018.

90. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. Пер. с англ. – М.: Мир, 1996. – 560 с.

91. Попченко, С. Н. Гидроизоляция сооружений и зданий / С. Н. Попченко. – Л.: Стройиздат, 1981. – 304 с.

92. Гидроизоляция ограждающих конструкций промышленных и гражданских сооружений: справочное пособие / под ред. В. С. Искрина. – М.: Стройиздат, 1975. – 318 с.

93. Смехов, Ф. М. Водопоглощение и водопроницаемость лакокрасочных пленок / Ф. М. Смехов// Лакокрасочные материалы и их применение. – 1977. – № 6. – С. 37–40.

94. Попченко, С. Н. Справочник по гидроизоляции сооружений / С. Н. Попченко. – Л. : Стройиздат, 1981. – 304 с.

95. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей к окрашиванию: ГОСТ 9.402-2004 – Введ. 01.01.2006. – 72 с.

96. Подготовка стальной поверхности перед нанесением лакокрасочных материалов и относящихся к ним продуктов. Визуальная оценка чистоты поверхности. Часть 1. Степень окисления и степени подготовки непокрытой стальной поверхности и стальной поверхности после полного удаления прежних покрытий: ГОСТ Р ИСО 8501-1-2014 – Введ. 01.10.2014. – 17 с.

97. Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей

перед окрашиванием: ГОСТ 9.402-80 (СТ СЭВ 5732-86) – Введ.
01.07.1981. – 74 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Национальная академия наук Беларуси

ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК БЕЛАРУСИ»
(ИОНХ НАН Беларуси)

УТВЕРЖДАЮ
Директор ИОНХ НАН Беларуси
академик НАН Беларуси
_____ Крутько Н.П.
« ____ » _____ 2011 г.

РЕКОМЕНДАЦИИ

**по применению защитных материалов, разработанных в
ИОНХ НАН Беларуси, в рудниках ОАО «Беларуськалий»
(временные)**

Договор № 125-2011 от 17. 10. 2011 г.

Минск 2011

1. Общие положения

Чрезмерное увлажнение подземных участков стен не только способствует развитию грибков, плесени, бактерий, но и приводит к образованию протоков воды, которая, вымывая частицы бетона и солевого пласта постепенно разрушает конструкцию.. Вот почему остро стоит вопрос о гидрофобизации и гидроизоляции поверхностей этих поверхностей. Применение гидрофобизирующих и герметизирующих на основе водных дисперсий эпоксидных смол может быть эффективным при защите рудников по добыче минеральных удобрений от воздействия водорассолапротоков.

1.1 Государственным научным учреждением «Институт общей и неорганической химии» по договору № 125-2011 от 17.10. 20011 г. (этап 1.2) разработаны временные рекомендации по защите стен штреков и перемычек рудников от разрушительного воздействия рассолов.

Разработанные гидрофобизирующие обмазочные и инъекционные составы представляют собой полимерцементные смеси, в которых в качестве полимерной фазы используются водные дисперсии эпоксидной смолы, что обеспечивает одновременно с процессами химической сшивки полимера затвердевание минерального вяжущего и образование композиционного трехмерного каркаса. Составы разработаны для защиты бетонных и соляных поверхностей от атмосферной и солевой коррозии.

2. Применение гидрофобизирующих обмазочных и инъекционных составов, разработанных на основании выполнения этапа 1.2 договора №125-2011

2.1 Технологическая схема применения обмазочного состава состоит из трех стадий:

- 1) подготовка поверхности;
- 2) изготовление обмазочной композиции;
- 3) нанесение композиции.

2.1 Перед нанесением состава необходимо произвести подготовку поверхности: ослабленные и непрочные участки должны быть удалены механическим путем, поверхность обеспылена сжатым воздухом или вручную щетками, нанесен грунтовочный слой. Грунт готовится на месте нанесения, заранее отдозированные компоненты тщательно

перемешиваются в емкости вручную или низкооборотном смесителе любого типа до получения однородной вязкой жидкости. Грунт наносится кистью, валиком или распылением, толщиной не менее 100 мкм. Время сушки грунта - 2-4 часа.

2.2 Обмазочная композиция изготавливается из цемента марки не ниже М400Д0, водной эпоксидной эмульсии (50-75 %), полученной на основе эпоксидной смолы D.E.R.330 (Германия) или ее аналогов CHS-530 (Чехия), NPEL 127(Тайвань), применяя в качестве эмульгатора высокомолекулярный полимер в бутилдигликоле, отвердителя TELALIT 180 и малых добавок. Оптимальные водоцементное соотношение (В/Ц)=0,25–0,28 и полимерцементное соотношение (П/Ц)=0,25-0,28. Смесь готовят на месте нанесения с применением бетономешалки или другого аналогичного смесителя. Вначале в водную дисперсию эпоксиды вводят расчетное количество добавок при перемешивании в течение 5-10 минут. Затем добавляют цемент и перемешивают еще 10 минут. Дополнительное добавление воды в готовую смесь категорически запрещено.

2.3 Композицию наносят кистью, валиком (при небольших площадях поверхности) или распылением через 4 часа после операции грунтования.. Используется только воздушное распыление (пневмораспылители). Давление воздуха устанавливаемого регулятором пневмораспылителя должно быть 3-4 атм., для распыления следует применять насадки к пистолету-распылителю с выходным соплом диаметром 4-6 мм. Время использования смеси при периодическом перемешивании не более 1 часа. Материал рекомендуется наносить в 2 слоя, что обеспечит хорошую гидроизоляцию поверхности. Первый плотный слой покрытия наносится в одном направлении до образования сплошного покрытия, второй перпендикулярно первому не ранее чем через сутки.

Нанесение на бетонную поверхность производится аналогичным способом, заменяя стадию грунтования поверхности, ее увлажнением.

2.4 Гидрофобизирующий инъекционный состав обладает высокой проникающей способностью, что обеспечивается введением суперпластификатора и предназначен для заполнения пустот, трещин, отверстий, пор. Изготавливается на основе цемента марки не ниже М400 и водной эпоксидной эмульсии (50-75 %), полученной на основе эпоксидной смолы D.E.R.330 (Германия) или ее аналогов CHS-530 (Чехия), NPEL 127(Тайвань), применяя в качестве эмульгатора смесь

ПАВ неионогенного типа, таких как высокомолекулярный полимер в бутилдигликоле и алкилполиэтиленгликолевый эфир, отвердителя TELALIT 180 и малых добавок.. Водоцементное соотношение 0,23-0,25, полимерцементное – 0,23-0,25. Подготовка поверхности, изготовление материала и его нанесение производится так же, как и для обмазочных составов (см. п.2.1-2.3). Задельывают трещины с помощью шпателя, шприца или других приспособлений для нанесения инъекционных составов. После полного насыщения трещины раствором производится обмазка всей зоны трещины. Жизнедеятельность состава не более 1 часа.

При правильном выполнении рекомендаций обеспечивается хорошая гидроизоляция поверхностей и защита от солевой коррозии.

3. Применение композиции антикоррозионной бифункциональной «АНТИБИ» в технологии защиты рудника от притока рассолов

3.1 В Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси» разработаны составы антикоррозионной бифункциональной композиция «АНТИБИ» с высокой атмосферостойкостью и стойкостью к высокоагрессивным минерализованным средам.

Составы композиция «АНТИБИ» разработаны на основе эпоксидного связующего, получают по современной технологии, предполагающей минимальное содержание растворителей (и ли полное их отсутствие), и являются готовыми к употреблению материалами.

Бифункциональная композиция «АНТИБИ» рекомендуется для использования в качестве материала для антикоррозионной гидроизоляции в системе применяемых мер по защите рудника от притоков рассолов (в комплексной защите стен штрека, бетонных ограждений и металлических конструкций от агрессивного влияния среды калийного рудника; в комбинированной гидроизоляции по грунтовочным и обмазочным материалам для усиления антикоррозионного действия; при уплотнении (герметизации и антикоррозионной гидроизоляции) контактной зоны между перемычкой и породным массивом.

3.2 Способ применение бифункциональной композиция «АНТИБИ»:

Композиции изготавливается в виде 2-х компонентов:
компонент «А» – основа, компонент «Б» – отверждающий компонент.

Приготовление композиции для нанесения покрытия
производят на площадке непосредственно перед использованием по следующей схеме:

1) Перед использованием композиции компонент «А» необходимо тщательно перемешать в полученной таре (с применением лопастной или другой мешалки) до приобретения однородной вязко-текучей массы по всему объему, не допуская воздушных включений.

2) В перемешанный компонент «А» вводят дозированное количество компонента «Б», смесь тщательно перемешивают для однородного распределения компонента «Б» по всему объему композиции, не допуская воздушных включений.

3) Полученную композицию используют сразу же после приготовления в течение 30-40 минут. Предварительно подготавливают бетонную поверхность – по СТП-017-2; металлическую – по ГОСТ 9.402-80; солевую – обеспыливают сжатым воздухом или вручную щетками, предварительно удалив механическим путем неплотно прилегающие структуры солевых и глинистых пород. Наносятся покрытия на защищаемую поверхность методом безвоздушного напыления, а также вручную с помощью кисти, валика и других приспособлений. Допускается при наличии введенных при перемешивании воздушных включений выдержать состав на воздухе в течение 5-10 минут. Композиция наносится на объект послойно (количество слоёв определяется задаваемой толщиной для каждого конкретного применения).

Каждый последующий слой наносится после предыдущего через 16-18 ч (минимум) и 48 ч (максимум) при сушке на воздухе при 13-15 °С.

Особые условия :

- Строго выдерживать соотношение компонентов.
- Держать открытым на воздухе компоненты «А» и «Б» не допускается. После каждого использования тара с компонентами должна быть сразу же закрыта.

Условия хранения композиции.

Оба компонента должны храниться в герметичной упаковке, без доступа влаги и воздуха при температуре > 5 °С.

Требования безопасности

При применении и испытании композиции должны соблюдаться

требования безопасности и промышленной санитарии по ГОСТ 12.3.005.

Лица, связанные с изготовлением, испытанием и применением композиции и её компонентов, должны быть обеспечены специальной одеждой и средствами индивидуальной защиты согласно утвержденным нормам и ГОСТ 12.4.034 и ГОСТ 12.4.103. При работе необходимо пользоваться средствами индивидуальной защиты, предусмотренными нормативными документами, соблюдать правила личной гигиены, не допускать попадания сырьевых компонентов и полуфабрикатов на кожу и внутрь организма.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

УТВЕРЖДАЮ г.
Директор ИОНХ НАН Беларуси,
академик

И. П. Крутько
» ноября 2011 г.



УТВЕРЖДАЮ
Главный инженер 2-го РУ
ОАО «Беларуськалий»

В. Н. Гетманов
» ноября 2011 г.



АКТ № 1 Выполнения работ по нанесению защитных покрытий по солевой поверхности

Основание : договор № 125-2011 от 17. 10. 2011 г. «Разработка составов и технологий защиты рудника РУ ОАО «Беларуськалий» от притока рассолов с использованием отечественных и зарубежных химических материалов и их опытно-промышленные испытания».

Комиссия в составе представителей:

От ИОНХ НАН Беларуси

Заместителя директора по научной
и инновационной работе, к. т. н.
Островского Л. К.

Ведущего научного сотрудника,
к. х. н. Дубковой В. И.

Младшего научного сотрудника
Бусела Д. А.

От ОАО «Беларуськалий»

Главного инженера рудника
2-го рудоуправления
Петровского Ю. Б.

Начальника участка ПГУ-9 рудника
2-го рдоуправления Исакова Д. М.

И. о. заместителя начальника
участка ПГУ-9 рудника 2РУ
Алешко С. В.

составила настоящий акт о нижеследующем:

В соответствии с заданием договора № 125—2011 представителями ИОНХ НАН Беларуси в августе-ноябре 2011 г. были выполнены работы по нанесению защитных покрытий на стенки юго-западного вентиляционного штрека рудника 2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий». Для нанесения покрытий были использованы следующие материалы:

- композиция антикоррозионная бифункциональная «АНТИБИ» (ТУ ВУ 100029049.069-2009) из опытно-промышленной партии с индексом №13-1(04) оп; цвет – черный;
- композиция антикоррозионная бифункциональная «АНТИБИ»

- (ТУ ВУ 100029049.069-2009), марка Б; цвет – серый;
 – композиция антикоррозионная «БИОКОМ» (ТУ РБ 100029049.038-2004, имз. №1), марка «А», цвет – белый;
 – гидрофобизирующие обмазочные композиции на основе водных дисперсий эпоксидной смолы трёх составов;
 – инъекционная композиция.

Процесс нанесения покрытий из композиций «АНТИБИ» и «БИОКОМ», гидрофобизирующих и инъекционной композиций включал следующие операции:


1. Удаление отслоившихся от стенок частиц солевых и глинистых пород сухими щетками с синтетическим ворсом и обеспыливание поверхности.
2. Подготовка наносимого защитного материала.
 - 2.1 Перемешивание базиса.
 - 2.2 Введение в базис второго компонента.
 - 2.3 Перемешивание компонентов.
3. Нанесение слоя защитного покрытия на стенки штрека ручным способом – с помощью малярной кисти.
4. Выдержка покрытия при температуре 16-17 °С во времени, необходимом для полного отверждения (от 1 до 6 суток).


Объект с нанесенными покрытиями сдан представителям ОАО «Беларуськалий» для оценки свойств покрытий в условиях эксплуатации на производстве.

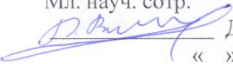
Акт составлен в 4-х экземплярах:

- 1, 2 экземпляр – ОАО «Беларуськалий»;
- 3, 4 экземпляр – ИОНХ НАН Беларусь.

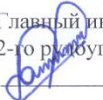
От ИОНХ НАН Беларуси

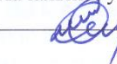
Зам. директора по научной и инновационной работе, к. т. н.
 Л. К. Островский
 « » ноября 2011 г.

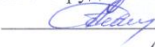
Вед. науч. сотр., к. х. н.
 В. И. Дубкова
 « » ноября 2011 г.

Мл. науч. сотр.
 Д. А. Бусел
 « » ноября 2011 г.

От ОАО «Беларуськалий»

Главный инженер рудника
 2-го рудуправления
 Ю. Б. Петровский
 « » ноября 2011 г.

Начальник участка ПГУ-9 рудника 2РУ
 Д. М. Исаков
 « » ноября 2011 г.

И. О. заместителя начальника участка
 ПГУ-9 рудника 2РУ
 С. В. Алешко
 « » ноября 2011 г.



УТВЕРЖДАЮ
 Директор ИОНХ НАН Беларуси,
 академик

Н. П. Крутько
 « » декабря 2011 г.

УТВЕРЖДАЮ
 Главный инженер 2-го РУ
 ОАО «Беларуськалий»
 В. Н. Гетманов
 « » декабря 2011 г.

АКТ № 2
испытаний и оценки качества покрытий
по солевой поверхности юго-западного вентиляционного штрэка рудника
2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий»

Основание : договор № 125-2011 от 17. 10. 2011 г. «Разработка составов и технологий защиты рудника РУ ОАО «Беларуськалий» от притока рассолов с использованием отечественных и зарубежных химических материалов и их опытно-промышленные испытания».

Составлен комиссией в составе представителей:

От ИОНХ НАН Беларуси

Заместителя директора по научной
 и инновационной работе, к. т. н.
 Островского Л. К.

Ведущего научного сотрудника,
 к. х. н. Дубковой В. И.

Младшего научного сотрудника
 Бусела Д. А.

От ОАО «Беларуськалий»

Главного инженера рудника
 2-го рудоуправления
 Петровского Ю. Б.

Начальника участка ПГУ-9 рудника
 2-го рудоуправления Исакова Д. М.

Настоящий акт составлен по результатам натуральных испытаний покрытий из материалов, разработанных в Государственном научном учреждении «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси» и нанесенных на стенки юго-западного вентиляционного штрэка рудника 2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий» августе-ноябре 2011 г. (акт выполнения работ по нанесению покрытий №1 от 24.11.2011 г.)

В реальных условиях эксплуатации испытывались следующие материалы:

- композиция антикоррозионная бифункциональная «АНТИБИ» (ТУ ВУ 100029049.069-2009) из опытно-промышленной партии с индексом №13-1(04) оп; цвет – черный;

- композиция антикоррозионная бифункциональная «АНТИБИ» (ТУ ВУ 100029049.069-2009), марка Б; цвет – серый;
- композиция антикоррозионная «БИОКОМ» (ТУ РБ 100029049.038-2004, имз. №1), марка «А», цвет – белый;
- гидрофобизирующие обмазочные композиции на основе водных дисперсий эпоксидной смолы трёх составов;
- инъекционная композиция.

Испытания проводились в условиях воздушной среды и температуры (16-17 °С) вентиляционного штрека. Так как в самом штреке не представляется возможным оценить адгезионное сцепление наносимых покрытий с солевой поверхностью, то одновременно в лабораторных условиях ИОНХ НАН Беларуси были проведены исследования по определению прочности сцепления при отрыве наносимых покрытий с породой по ГОСТ 14760. Установлено, что все испытываемые покрытия обладают высокой прочностью сцепления (от 1,5 – до 3,0 МПа), при этом разрыв наблюдается не по контактной зоне сцепления, а когезионный – по породе. 9 декабря 2011 года проведено визуальное обследование состояния покрытий в штреке рудника. В результате обследования установлено, что практически все нанесенные покрытия находятся в удовлетворительном состоянии: сохраняется сплошность, вздутий, пузырей и отслоения покрытия не наблюдается.


Полученные положительные результаты испытаний дают основание комиссии рекомендовать продолжить проведение испытаний покрытий, выполненных на стенках юго-западного вентиляционном штрека рудника 2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий».

Акт составлен в 4-х экземплярах:


- 1, 2 экземпляр – ОАО «Беларуськалий»;
- 3, 4 экземпляр – ИОНХ НАН Беларусь.

От ИОНХ НАН Беларуси

Зам. директора по научной и инновационной работе, к. т. н.

 Л. К. Островский
« » декабря 2011 г.

Вед. науч. сотр., к. х. н.

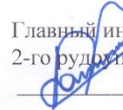
 В. И. Дубкова
« » декабря 2011 г.

Мл. науч. сотр.


 Д. А. Бусел
« » декабря 2011 г.

От ОАО «Беларуськалий»

Главный инженер рудника
2-го рудоуправления

 Ю. Б. Петровский
« » декабря 2011 г.

Начальник участка ПГУ-9 рудника 2РУ

 Д. М. Исаков
«9» декабря 2011 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Утверждаю
Первый заместитель директора
государственного предприятия
«БелдорНИИ»



С.В. Богданович
2014 г.

ТЕХНИЧЕСКОЕ ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Основание для проведения работ: письмо № 201-01-04/239 от 23.05.2014г.
Предмет договора: испытание дисперсии водной эпоксидной по
ТУ ВУ 100029049.087-2012.

2. Исследуемые характеристики:

– водонепроницаемость образцов бетона, обработанных дисперсией водной эпоксидной и необработанных.

3. Применяемое оборудование:

– установка УФ – 6/04 для определения водонепроницаемости бетона, аттестованная в установленном порядке.

4. Место проведения испытаний – лаборатория минеральных вяжущих и бетонов мостового управления государственного предприятия «БелдорНИИ».

5. Результаты испытаний

Для определения водонепроницаемости были изготовлены образцы цилиндры из тяжелого бетона диаметром 150 мм и высотой 100 мм в количестве 12 шт. Нижнюю сторону шести образцов обработали материалом дисперсией водной эпоксидной, а еще шесть образцов испытывали без покрытия в качестве контрольных.

Покрытие на основе дисперсии водной эпоксидной наносили на бетонную поверхность сотрудниками ГНУ «Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси» в лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов 04.08.2014 г.

Покрытие наносили кистью в один слой. Отверждение покрытия происходило при нормальных тепловлажностных условиях при естественном освещении в течение 14 дней.

По окончании срока твердения проводили испытания образцов на установке УФ – 6/04 по ГОСТ 12730.5. Подача воды под давлением производилась на обработанную поверхность образца.

Максимальное давление воды на контрольные образцы составило 0,2 МПа (марка по водонепроницаемости W2).

Максимальное давление воды на образцы, обработанные дисперсией водной эпоксидной, составило 0,8 МПа (марка по водонепроницаемости W8).

Результаты испытаний показали что, водонепроницаемость образцов с покрытием на основе дисперсии водной эпоксидной превышает водонепроницаемость контрольных образцов на три марки и соответствует классу по водонепроницаемости W8.

Зам. начальника лаборатории
минеральных вяжущих и бетонов
мостового управления

А. В. Данин

ПРИЛОЖЕНИЕ В



Міністэрства транспарту і камунікацый
Рэспублікі Беларусь

Рэспубліканскае даччынае унітарнае
прадпрыемства «Беларускі дарожны
навукова-даследчы інстытут «БелдарНД»
(Дзяржаўнае прадпрыемства «БелдарНД»)

4-ы Загародны зав., д. 60, 220073, г. Мінск
тэл. 8 (017) 204 41 11, факс 8 (017) 204 32 94
E-mail: beldomii@dor.mtk.by
Р.р. 301200007677 ААТ «АСБ Беларусь» г. Мінск
МФН 153001795, УНП 190893882, АКПА 377436705000

На № 22.08.2014 № 1542
ад _____ ад _____



Министерство транспорта и коммуникаций
Республики Беларусь

Республиканское дочернее унитарное
предприятие «Белорусский дорожный научно-
исследовательский институт «БелдорНИИ»
(Государственное предприятие «БелдорНИИ»)

4-й Загородный пер., д. 60, 220073, г. Минск
тел. 8 (017) 204 41 11, факс 8 (017) 204 32 94
E-mail: beldomii@dor.mtk.by
Р.с. 301200007677 ОАО «АСБ Беларусь» г. Минск
МФО 153001795, УНП 190893882, ОКПО 377436705000

Зам. директора
Государственного научного
учреждения
ИОНХ НАН Беларуси
Овсенко Л. В.

О применении
дисперсии водной
эпоксидной

В ответ на ваше письмо №201-01-04/239 от 23.05.2014 сообщаем, что в порядке оказания помощи в лаборатории МВиБ мостового управления были проведены испытания на водонепроницаемость образцов бетона, обработанных дисперсией водной эпоксидной по ТУ ВУ 100029049.087-2012 и необработанных образцов.

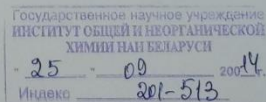
По результатам испытаний подготовлено техническое заключение.

Учитывая положительные результаты проведенных испытаний материал можно рекомендовать к применению в гидроизоляционных системах для мостовых конструкций, например, в качестве грунтовочного слоя.

Первый заместитель
директора предприятия

С.В. Богданович

06 Данин 259 82 93



ПРИЛОЖЕНИЕ Г



Заведующий лабораторией ИОНХ НАН

Л.В. Овсенко

14 декабря 2012г.

Акт отбора пробы дисперсии водной эпоксидной

Комиссия в составе: председателя – заведующего лаборатории ХЛиВМ ИОНХ НАН Беларуси д.х.н. В.Д. Кошевара, членов комиссии – научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси В.Г. Шкадрецовой, научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Д.А. Бусела и лаборанта первой категории ИОНХ НАН Беларуси И.Н. Потронниковой 14.12.2012г. произвела отбор пробы дисперсии водной эпоксидной, приготовленной 14.12.2012г. Проба была отобрана для предоставления в ГУ РЦГЭ и ОЗ для проведения согласования и санитарно-гигиенической экспертизы технических условий ТУ ВУ 100029049.087-2012 "Дисперсия водная эпоксидная".

Председатель комиссии:

В.Д. Кошевар

Члены комиссии:

В.Г. Шкадрецова

Д.А. Бусел

И.Н. Потронникова



Министерство архитектуры
и строительства Республики Беларусь

Научно – исследовательское республиканское унитарное
предприятие по строительству
«Институт БелНИИС»

Научно-исследовательский отдел строительной химии

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ 97 от 30 августа 2012г.

**Гидрофобизирующий полимерцементный материал для
ремонтно-восстановительных работ**
(наименование продукции)

ИОНХ НАН Беларуси
(Заказчик)

2012 год

Протокол № 97
от « 30 » августа 2012 г.

Лист 2
Всего 4

МИНИСТЕРСТВО АРХИТЕКТУРЫ И СТРОИТЕЛЬСТВА РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
НАУЧНО – ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЕ РЕСПУБЛИКАНСКОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
ПО СТРОИТЕЛЬСТВУ «ИНСТИТУТ БЕЛНИИС» (РУП «Институт БелНИИС»)

НАУЧНО- ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ СТРОИТЕЛЬНОЙ ХИМИИ

Научно-исследовательский отдел
строительной химии
аккредитован на право проведения
испытаний в Системе аккредитации
Республики Беларусь
Аттестат № ВУ/112.02.1.0.0290
от «12» марта 2010 г.,
действителен до «12» марта 2015 г.
Адрес: 220114, г. Минск,
ул. Ф. Скорины, 15 «Б»,
тел. 267-79-45, факс 267-87-92

УТВЕРЖДАЮ

Директор

РУП «Институт БелНИИС»

М.Ф. Марковский

« 30 » августа 2012 г.

Протокол на 4 страницах

в 2 экземплярах

ПРОТОКОЛ ИСПЫТАНИЙ

№ регистрации 97

« 30 » августа 2012 г.

Наименование продукции	Гидрофобизирующий полимерцементный материал для ремонтно-восстановительных работ
Наименование/обозначение ТНПА на продукцию	—
Изготовитель:	ИОНХ НАН Беларуси
Адрес изготовителя:	220072 г. Минск, ул. Сурганова, 9, корпус 1
Заявитель на проведение испытаний, его адрес	ИОНХ НАН Беларуси 220072 г. Минск, ул. Сурганова, 9, корпус 1
Наименование /обозначение ТНПА на методы испытаний	СТБ 1263-01; ГОСТ 28574-95; 12730.5-84
Количество испытуемых образцов и их идентификационные номера	№ 41/1
Наименование органа, проводившего отбор образцов на испытания	ИОНХ НАН Беларуси
Письмо № 201-01-04/391	от 30.05.2012г.
Основание для испытаний	Договор №295/8и-12 от 31.05.2012г.

Протокол проверил:
зав. научно-исследовательским
отделом строительной химии
Урецкая Е.А.
(Ф.И.О., подпись)

УП «Институт БелНИИС»
ОТДЕЛ СТРОИТЕЛЬНОЙ
ХИМИИ

1. Введение

1.1. Работа выполнена отделом строительной химии РУП «Институт БелНИИС» на основании договора №295/8н-12 от 31.05.2012г. с ИОНХ НАН Беларуси

2 Программа проведения испытаний

№№ пп	Наименование объекта испытаний (показателей, характеристик и т.д.)	Наименование НД, устанавливающего метод испытаний , номер пункта	Примечание
1	Водопоглощение покрытия при капиллярном подсосе	СТБ 1263 п.13	
2	Прочность сцепления покрытия с основанием	ГОСТ 28574 п.8.9	
3	Морозостойкость покрытия	СТБ 1263 п.8.10	
4	Водонепроницаемость	ГОСТ 12730.5	
5	Сопротивление паропроницаемости покрытия	СТБ 1263 п.8.11	

3 Испытательное оборудование и средства измерений, применяемые при проведении испытаний

№ п/п	Наименование испытательного оборудования, средств измерений	Учет-ный №	Дата, документ поверки (аттестации)	Дата очередной поверки	Примечание
1	Весы лабораторные Adventure ARC 120	38	РУП «БелГИМ», Св-во №5548-47, 26.06.2012г.	06.2013г.	
2	Гигрометр ВИТ – 1	31	РУП «БелГИМ», клеймо 12.2011г.	12. 2012г.	
3	Штангенциркуль ШЦ-11	7	РУП "БелГИМ" Паспорт 26.10.10	10. 2012г.	
4	Шкаф сушильный ШС80	85	РУП "БелНИИС", Аттестат №06-2012, 24.01.2012г.	01.2013г.	
5	Морозильная камера ММ - 164	88	РУП "БелНИИС", Аттестат №68-2011, 28.10.2011г.	10.2012г.	
6	Хладотермостат ХТ 3/70-2	90	РУП "БелНИИС", Аттестат №07-2012, 25.01.2012	01.2013г.	
7	Измеритель адгезии типа ПСО- 10,0 МГ4	47	РУП "БелГИМ", Св-во №11408-47 от 19. 12. 2011г.	12.2012г.	

УП «Институт БелНИИС»
ОТДЕЛ СТРОИТЕЛЬНОЙ
ХИМИИ

Результаты испытаний

№№ пп	Наименование объекта испытаний, показатели,	Ед. Измерения	Фактическое значение показателей для каждого образца				Требование по ТНПА
			Гидрофобизирующий полимерцементный материал для ремонтно-восстановительных работ				
			Обр. №1	Обр. №2	Обр. №3	Среди значен	
1	Водопоглощение покрытия при капиллярном подсосе	кг/м ²	0,032	0,032	0,036	0,033	Фактическое значение
2	Прочность сцепления покрытия с основанием	МПа	3,42	3,53	3,56	3,50	Фактическое значение Диаметр отрывных элементов -50мм Отрыв когезионный по покрытию
3	Водонепроницаемость	МПа	0,6	0,6	0,6	0,6	Фактическое значение Соответствуют классу W6 по водонепроницаемости
4	Коэффициент паропроницаемости покрытия	мг/мчПа	0,0052	0,0061	0,0058	0,0055	К _{п.п.} подложки 0,042
5	Сопrotивление паропроницаемости покрытия (при толщине слоя 3 мм)	м ² чПа/а/мг	5,1	4,4	4,7	4,9	Фактическое значение
6	Морозостойкость покрытия	циклы	75	75	75	75	Фактическое значение
			Внешний вид покрытия без изменения				
6.1	Прочность сцепления с основанием после 75 циклов	МПа	2,69	2,73	2,58	2,66	Фактическое значение
6.2	Снижение прочности сцепления с основанием после 75 циклов	%	Δ= 24,0				Не более 25 Диаметр отрывных элементов -50мм

*-протокол №157г от 25.07 2012г. НИОСКИ РУП «Институт БелНИИС»

5. Заключение о результатах испытания

Образцы продукции

Гидрофобизирующий полимерцементный материал для ремонтно-восстановительных работ

Испытаны по показателям, приведенным в таблице.

Результаты испытаний распространяются только на испытанные образцы.

Ответственные исполнители:

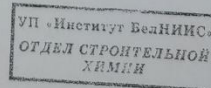
Ведущий инженер
(должность)

РУП «Институт БелНИИС»
(организация)


(подпись)

Плотникова Е.М.
(Ф.И.О.)

Протокол оформлен на 4 страницах в 2 экземплярах и направлен в ИОНХ НАН Беларуси. Размножение протокола возможно только с разрешения зав. отделом строительной химии. Протокол действителен только с оригинальными печатями и штампами РУП «Институт БелНИИС» и отдела строительной химии.
Место штампа



ПРИЛОЖЕНИЕ Д



УТВЕРЖДАЮ

Главный инженер
РУП «Минскавтодор-Центр»

Исаков С.С.

«1» 09 2013 г.

АКТ

о нанесении и испытании экспериментальных образцов противоскользящего покрытия

Комиссия в составе главного инженера ДЭУ-61 Чеботкова И.В., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Бусел Д.А., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Шкадрецовой В.Г. составили настоящий акт о том, что с 20.06.2013 по 23.06.2013 были нанесены опытные образцы противоскользящего покрытия на остановочном пункте «Районная больница», поселок Боровляны, направление Боровляны-Минск. Работы осуществлялись в сухую погоду при температуре воздуха 20-25°С

Покрытия выполнены в пяти вариантах.

Первый вариант. На поверхность тротуарной плитки укладывался полимерцементный состав, изготовленный на основе водной дисперсии эпоксидной смолы ТУ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная» толщиной 3-4 мм, на который наносился отсев дробления гранита фракции 2-4мм. Затем насыпался технологический слой отсева гранита фракции 0-5 мм для обеспечения прохода пассажиров в период твердения покрытия. Через сутки излишки отсева удаляли с поверхности путем сметания щеткой.

Второй вариант. Противоскользящий слой укладывается согласно варианту первому с той разницей, что после удаления излишков отсева поверхность обрабатывалась водной дисперсией эпоксидной смолы с расходом 400-500 г/м². После чего на поверхность наносилась резиновая крошка. На следующие сутки излишки резиновой крошки удаляли путем сметания щеткой.

Третий вариант. На поверхность тротуарной плитки укладывался полимерцементный слой толщиной 3-4 мм. Отсев дробления гранитного щебня фракции 2-4 мм смешивали с отсевом дробления керамического кирпича фракции 0-5 мм, полученную смесь обрабатывали разбавленной водной дисперсией эпоксидной смолы, тщательно перемешивали и укладывали на полимерцементный слой. После укладки полученное противоскользящее покрытие уплотняли.

Четвертый вариант. Противоскользящий слой укладывался согласно третьему варианту. Через сутки поверхность обрабатывалась водной дисперсией эпоксидной смолы и наносилась резиновая крошка согласно второму варианту.

Пятый вариант. Покрытия полученные по варианту 1 и варианту 3 окрашивали водной дисперсией эпоксидной смолы, содержащей пигмент. Окраску производили для визуального восприятия пассажирами края площадки остановочного пункта.



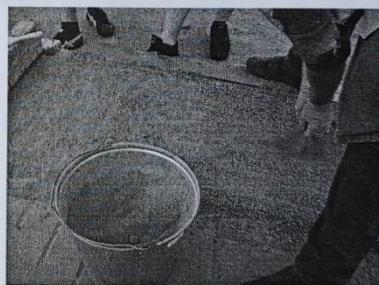
Нанесение полимерцементного состава на основе водной дисперсии эпоксидной смолы



Нанесение отсева дробления гранита фракции 2-4 мм



Укладка на полимерцементный слой минеральной смеси (отсев гранита фракции 2-4 мм +отсев дробления керамического кирпича фракции 0-5 мм обработанные разбавленной водной дисперсией эпоксидной смолы).



Устройство технологического слоя из отсева гранита фракции 0-5 мм для обеспечения прохода пассажиров по твердеющему материалу.

Эффективность полученных покрытий определяли путем измерения противоскользкого эффекта при помощи прибора для измерения скользкости поверхности ПСП-1М по длине хода минитележки, сбрасываемой с высоты 0,5 м (патент №2613). Степень торможения минитележки определяли после удаления пыли и грязи с опытного участка покрытия. Измерения производили в сухую погоду и во время дождя. Для сравнения измеряли противоскользкий эффект на тротуарной плитке.

Полученные данные представлены в таблице

Варианты покрытия	Длина хода минитележки, см	
	Сухое покрытие	Мокрое покрытие
1	48	69
2	60	97
3	40	56
4	58	90
5	53/44	67/59
Тротуарная плитка	64	113

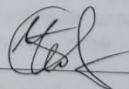
Примечание: вариант 5 – в числителе окрашенное покрытие, выполненное по варианту 1, в знаменателе – по варианту 3.

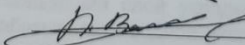
Выводы:

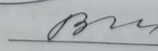
1. Снижение длины хода минитележки на противоскользких покрытиях устроенных по вариантам 1 и 3 свидетельствует об их эффективности. Лучший эффект противоскользкого покрытия получен в варианте 3, снижение длины хода минитележки на сухом покрытии составляет 38%, на мокром – 51%.
2. Нанесение окраски на слой противоскользкого покрытия (вариант 5) существенно не меняет степень торможения минитележки, но дает визуальный эффект опасности при подходе к краю остановочной площадки.
3. Применение резиновой крошки (варианты 2 и 4) не дает значительного роста сопротивления скольжению.
4. Противоскользкое покрытие устраняет дефекты на тротуарной плитке и защищает ее от механических повреждений.
5. Технология устройства противоскользких покрытий в сухую погоду не вызывает технических трудностей и не прерывает пассажиропоток на остановочных пунктах во время выполнения работ.

От ДЭУ-61

От ИОНХ НАН Беларуси


И.В. Чеботков


Д.А. Бусел


В.Г. Шкадрецова

ПРИЛОЖЕНИЕ Е



УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора ИОНХ НАН Беларуси, к.х.н.

Овсеенко Л.В.

10 июня 2013 г.

АКТ

изготовления водной дисперсии эпоксидной смолы

Комиссия в составе Кошевара В.Д., зав. лабораторией, д.х.н (председатель), Бусела Д.А., научного сотрудника, Шкадрецовой В.Г., научного сотрудника (члены комиссии), составила настоящий акт о том, что в лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ИОНХ НАН Беларуси на полупромышленной диспергирующей установке была изготовлена водная дисперсия эпоксидной смолы в количестве 0,3 тонны.

Водная эпоксидная дисперсия передана для использования при изготовлении антигололедного противоскользящего покрытия на остановочных пунктах общественного транспорта в местах посадки пассажиров.

Председатель комиссии:

В. Д. Кошевар

Члены комиссии:

Д.А.Бусел

В. Г. Шкадрецова

ПРИЛОЖЕНИЕ Ж

МІНІСТЭРСТВА АХОВЫ ЗДАРОВАЎА
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ



МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Дзяржаўная ўстанова
«РЕСПУБЛІКАНСКІ ЦЭНТР ГІГІЕНЫ,
ЭПІДЭМІЯЛОГІ І ГРАМАДСКАГА
ЗДАРОВАЎА»

вул. Кавіцка, 50, 220099, г. Мінск, факс 278-42-07
E-mail: mail@rceph.by
http://www.rceph.by

Государственное учреждение
«РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ,
ЭПИДЕМИОЛОГИИ И ОБЩЕСТВЕННОГО
ЗДОРОВЬЯ»

ул. Кавицка, 50, 220099, г. Минск, факс 278-42-07
E-mail: mail@rceph.by
http://www.rceph.by

07.03 2013 г. № 16-12-04/313

На № _____

ГНУ «Институт общей
и неорганической химии»
(ИОНХ НАН Беларуси)

Рассмотрев заявление от 17.12.2012 № 201-01-04/959 и санитарно-гигиеническое заключение № 16-12-04/313-314 согласовываю технические условия ТУ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная» (опытная партия), рецептуру РЦ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная».

Главный врач

В.В. Гринь

6-12-04 Макаруч 212 47 53
аа 05.03.2013Согласование

МІНІСТЭРСТВА АХОВЫ ЗДОРОЎЯ
РЭСПУБЛІКІ БЕЛАРУСЬ



МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Дзяржаўная ўстанова
«РЕСПУБЛІКАНСКІ ЦЭНТР ГІГІЕНЫ,
ЭПІДЭМІЯЛОГІ І ГРАМАДСКАГА
ЗДОРОЎЯ»

вул. Казінец, 50, 220099, г. Мінск, факс 278-42-07
E-mail: mail@rcheph.by
http://www.rcheph.by

Государственное учреждение
«РЕСПУБЛИКАНСКИЙ ЦЕНТР ГИГИЕНЫ,
ЭПИДЕМИОЛОГИИ И ОБЩЕСТВЕННОГО
ЗДОРОВЬЯ»

ул. Казинца, 50, 220099, г. Минск, факс 278-42-07
E-mail: mail@rcheph.by
http://www.rcheph.by

Санитарно-гигиеническое заключение

07.03.2013

№ 16-12-04/313-314

(дата)

Объект государственной санитарно-гигиенической экспертизы: проект технических условий ТУ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная» (опытная партия), проект рецептуры РЦ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная».

Заявитель: ГНУ «Институт общей и неорганической химии» (ИОНХ НАН Беларуси), г. Минск, ул. Сурганова, 9, корп. 1, заместитель директора Овсенко Л.В.

Документы, рассмотренные при проведении государственной санитарно-гигиенической экспертизы: заявление ГНУ «Институт общей и неорганической химии» от 17.12.2012 № 201-01-04/959, поступившее в ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» 17.01.2013 № 313-314, проект технических условий ТУ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная» (опытная партия), проект рецептуры РЦ ВУ 100029049.087-2012 «Дисперсия водная эпоксидная», протокол лабораторных исследований (ГУ «Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья» от 27.02.2013 №493/470).

Нормативные правовые акты, в том числе технические нормативные правовые акты, на соответствие которым проведена государственная санитарно-гигиеническая экспертиза: Закон Республики Беларусь «О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения» от 7 января 2012 г. № 340-З, Единые санитарно-эпидемиологические и гигиенические требования к товарам, подлежащим санитарно-эпидемиологическому надзору (контролю), утвержденные Решением Комиссии таможенного союза от 28.05.2010 № 299 (глава II, раздел 5, подраздел 2), СанПиН «Гигиенические требования к организации технологических процессов и производственному оборудованию», утвержденные постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 13.07.2010 № 93, СанПиН «Перечень регламентированных в воздухе рабочей зоны вредных веществ», утвержденные постановлением Министерства здравоохранения Республики Беларусь от 31.12.2008 № 240.

Заключение по результатам государственной санитарно-гигиенической экспертизы: соответствует требованиям законодательства Республики Беларусь в области санитарно-эпидемиологического благополучия населения.

Срок действия настоящего заключения бессрочно.

Главный врач
16-12-04 Макарыч 212 47 53
00 05 03 2013



В.В.Гринь

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь

НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

220034, г. Минск, ул. Козлова, 20
т. (017) 294-36-56, т./факс (017) 285-26-05, E-mail: ncip@belgospatent.by

№ а 20150387

(98) Получатель: ГНУ ИОНХ НАН
Беларуси, ул. Сурганова,
д. 9/1, 220072, г. Минск

УВЕДОМЛЕНИЕ

о положительном результате предварительной
экспертизы по заявке на выдачу патента на
изобретение

Национальный центр интеллектуальной собственности уведомляет заявителя о
завершении предварительной экспертизы и установленной дате подачи заявки на выдачу
патента Республики Беларусь на изобретение

(21) Заявка № а 20150387
(22) Дата подачи 23 июля 2015 года (2015.07.23)

Заявлен приоритет по дате:
подачи данной заявки (22) 2015.07.23

(85) Дата вступления в национальную фазу

(86) Регистрационные данные заявки РСТ

(87) Номер и дата публикации заявки РСТ

(71) Заявитель(и) Государственное научное учреждение "Институт общей и
неорганической химии Национальной академии наук Беларуси" (БГУ)

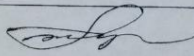
(72) Автор(ы) Бусел Дмитрий Алексеевич (БГУ)

(51) МПК
C 09D 5/02 (2006.01)
C 09D 163/00 (2006.01)

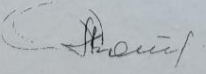
(54) Название изобретения Способ получения водной дисперсии эпоксидной
смолы

Независимые пункты формулы: 1

Заместитель начальника центра экспертизы
промышленной собственности


Ж.Ф.Гуленкова

Ведущий специалист


С.А.Котуль

г. (017) 285-36-55

Государственный комитет по науке и технологиям Республики Беларусь
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

ПРИЛОЖЕНИЕ И

УТВЕРЖДАЮ

Зам. директора по научной работе

ИОНХ НАН Беларуси

Исполн.-корр. НАН Беларуси

Кулак А.И.

"*марта*" 2015г.



ДИСПЕРСИЯ ВОДНАЯ ЭПОКСИДНАЯ

Технические условия

ТУ ВУ 100029049.087-2015

Срок действия с "26" 03 2015г.
до "26" 03 2020г.

СОГЛАСОВАНО

Письмом ГУ "Республиканский центр гигиены, эпидемиологии и общественного здоровья" № 16-12-04/313 от "07" марта 2013г.

РАЗРАБОТАНЫ

Зав. лаборатории ХЛиВМ

ИОНХ НАН Беларуси

Колесар В.Д.

"21" февраля 2013г.

Научный сотрудник лаборатории ХЛиВМ

ИОНХ НАН Беларуси

Бусел Д.А.

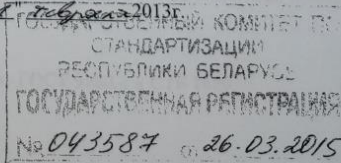
"21" февраля 2013г.

Научный сотрудник лаборатории ХЛиВМ

ИОНХ НАН Беларуси

Шкадренева В.Г.

"21" февраля 2013г.



УТВЕРЖДАЮ
Директор ГНУ "Институт общей и
неорганической химии НАН Беларуси",
академик НАН Беларуси
Крутько Н.П.
" " " 2013г.



ДИСПЕРСИЯ ВОДНАЯ ЭПОКСИДНАЯ

Технические условия

ТУ ВУ 100029049.087-2012

ЛИТЕРА О

Срок действия с " " 2013г.

до " " 20__г.

СОГЛАСОВАНО

ГУ "Республиканский центр гигиены,
эпидемиологии и общественного здоровья"
письмо № 16-02-04/313 от "07" 03 2013г.

РАЗРАБОТАНЫ

Зав. лаборатории ХЛиВМ
Кошевар В.Д.
" " " 2013г.

Научный сотрудник лаборатории ХЛиВМ

Бусел Д.А.
" " " 2013г.

Научный сотрудник лаборатории ХЛиВМ

Шкадрцова В.Г.
" " " 2013г.

Минск 2013

ПРИЛОЖЕНИЕ К

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель генерального
директора ОАО "Мостострой"
Звоиник С.А.



_____ 2015 г.

АКТ

о нанесении на мостовых сооружениях гидрофобизирующего материала

"30" апреля 2015г.

г.Минск

Комиссия в составе председателя – главного технолога ОАО "Мостострой" Кравченко Д.В. и членов комиссии – старшего научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Кажуро И.П., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Бусел Д.А., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Шкадрецовой В.Г. составили настоящий акт о том, что 28.04.2015 на бетонных ограждениях моста через реку Днепр по ул. Бобковаг. Оршабыл нанесен гидрофобизирующий материал, изготовленный на основе дисперсии водной эпоксидной ТУ ВУ 100029049.087-2015.

Гидрофобизирующий материал нанесен на бетонные ограждения в качестве грунтовочного слоя с целью повышения их водонепроницаемости. Материал наносили кистью в сухую погоду при температуре окружающей среды от +15°C до +20°C.

С целью оценки атмосферостойкой и качества сформированного покрытия обработанные объекты продолжают наблюдаться.

От ОАО "Мостострой"

Кравченко Д.В.

От ИОНХ НАН Беларуси

Кажуро И.П.

Бусел Д.А.

Шкадрецова В.Г.

УТВЕРЖДАЮ

Первый заместитель
генерального директора ОАО

"Мостострой" Звонник С.А.

" " _____ 2017 г.



**обследования состояния бетонных ограждений,
обработанных гидрофобизирующим материалом**

" " _____ 2017г.

г. Минск

Комиссия в составе председателя – главного технолога ОАО "Мостострой" Кравченко Д.В. и членов комиссии – старшего научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Кажуро И.П., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Бусел Д.А., научного сотрудника ИОНХ НАН Беларуси Шкадревой В.Г. составили настоящий акт об обследовании состояния лакокрасочного покрытия бетонных ограждений, на мосту через реку Днепр по ул. Бобкова г.Орша, обработанных гидрофобизирующим материалом 28.04.2015. На опытные бетонные ограждения моста был нанесен гидрофобизирующий материал, изготовленный на основе дисперсии водной эпоксидной в соответствии с ТУ ВУ 100029049.087-2015. Гидрофобизирующий материал нанесен на бетонные ограждения в качестве грунтовочного слоя с целью повышения их водонепроницаемости. Материал наносили кистью в сухую погоду при температуре окружающей среды от +15°С до +20°С. Через 24 часа на сформированное грунтовочное покрытие было нанесено финишное лакокрасочное покрытие.

После окончательного высыхания финишного слоя было отмечено, что покрытие сформировано равномерно, шелушения и отслоения финишного слоя от грунтовочного не наблюдалось.

По истечению 2-х лет эксплуатации произведено обследование опытных участков бетонных ограждений и оценка состояния лакокрасочного покрытия.

Установлено, что на контрольных образцах бетонных ограждений, где в качестве грунтовочного слоя использовался гидрофобизирующий материал, не наблюдается существенных изменений (рис. 1). Лакокрасочное покрытие равномерное и без шелушения. На контрольных участках, не обработанных гидрофобизирующим материалом, выявлено заметное отслаивание краски на 30 - 35 % поверхности (рис. 2).



Рис. 1. Состояние покрытия на бетонном образце, обработанном гидрофобизирующим материалом, через год эксплуатации.



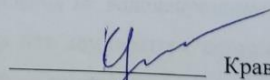
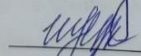
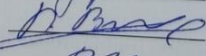
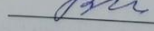
Рис. 2. Состояние покрытия на контрольном образце через год эксплуатации.

Выводы комиссии.

1. Применение гидрофобизирующего состава способствует значительному увеличению периода эксплуатации лакокрасочных покрытий для бетонных ограждений.
2. Сформированное покрытие успешно противостоит атмосферной и солевой коррозии.
3. Гидрофобизирующий грунтовочный материал, ТУ ВУ 100019049.087-2015, может применяться для защиты бетонной поверхности от влаги и солевой коррозии.

От ОАО "Мостострой"

От ИОНХ НАН Беларуси


Кравченко Д.В.

Кажуро И.П.

Бусел Д.А.

Шкадрецова В.Г.

SUMMARY OF DOCTORAL DISSERTATION

SHORT INTRODUCTION

Being one of the most common types of dispersed systems, emulsions are given a lot of attention both in the field of fundamental research and in related tasks solving. They are colloidal systems with moving phase boundaries obtained by various methods, therefore they have various properties. The widespread use of emulsion technologies in many sectors of the economy also determines the need for further, more detailed study of physicochemical processes in these dispersed systems, as well as makes it possible to regulate properties of final products for use.

Obtaining most widely used in industry stable aqueous dispersions of epoxy resins is due to the need to solve several scientific challenges. The first challenge is reasonable choice of initial epoxy resin type. The second challenge is determining the most effective emulsifier capable to provide the most economical emulsification and create a stable dispersion with long-term preservation of all its useful properties. It is also important to ensure optimal curing conditions for aqueous dispersions of epoxy resins in order to create a durable adhesive coating. To complete this mission, intensive research on developing new methods for emulsifying industrial polymers in water and developing modern formulations of composite materials on their basis is being carried out. According to the literature, there is a number of factors that affect the emulsification process: chemical structure, molecular weight of oligomers and surfactants (emulsifiers) involved, the mechanism of adsorption of emulsifiers at interphase boundaries, methods of emulsification, its speed and temperature conditions, etc. However, these factors were studied little and unsystematically. For this reason, there is still no clear understanding of the effect of the chemical nature and structure of epoxy resins on their ability to emulsify in water forming stable dispersions. It is also topical to establish how the nature and content of emulsifying as well as stabilizing substances influence on the colloidal-chemical properties of polymer dispersions and to optimize the conditions for their curing in order to achieve the required quality of the resulting coatings.

The study main goal is systematic experimental data collecting, its analysis and interpretation with focus on solving existing problems in the field of emulsification of epoxy oligomers.

GENERAL DESCRIPTION OF THE RESEARCH WORK

How the work related with major scientific programs, projects, topics. The research work was carried out in the laboratory of varnishes and binders chemistry, subsequently reorganized into the laboratory of colloidal chemistry of lyophobic systems at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus in accordance with the following tasks:

The task "To research, develop and set up pilot production of aqueous dispersions based on epoxy or polyurethane resins (varnishes), which will be used as binders for water-borne paints and varnishes" of the "Chemistry in construction" subprogram of the State Scientific and Production Enterprise "Chemical Technologies and Building Materials" (No. state registration 20065523, 2005-2010).

Task 1.05 "Development of colloidal-chemical bases of water-dispersion and powder compositions, hydrophilizing and strengthening materials based on them with a wide range of protective and functional properties" SDSP "Chemical Technologies and Materials" (state registration No. 20111928, 2011-2015).

Activity 12 "Research, development and implementation of new environmentally friendly compositions and technologies for applying a complex anti-corrosion coating to protect metal products" subprogram 2 "Development of new and high technologies in production " of the State program "Science-intensive technologies and equipment" for 2016-2020 (contract No. 1 / 17-12 dated 04/03/2017).

The dissertation work includes research corresponding to the priority area of scientific and technical activity in the Republic of Belarus for 2016–2020 "Industrial and construction technologies and production: new multifunctional materials, special materials with specified properties" (Decree of the President of the Republic of Belarus of 22.04.2015 No. 166), as well as the priority area of scientific research of the Republic of Belarus for 2016–2020 "Chemical synthesis and products" (Resolution of the Council of Ministers of the Republic of Belarus of 12.03.2015 No. 190).

The goal and objectives of the study. The goal of the work is to establish colloidal-chemical regularities of epoxy oligomers emulsification in aqueous solutions, and to develop scientific foundations for regulating the colloidal-chemical properties of emulsions as well as determine new areas of their application.

To achieve this goal, it is necessary to solve the following specific tasks:

- 1) to investigate the effect of emulsification methods on the aggregate stability of aqueous epoxy dispersions;
- 2) to establish the regularities how the chemical nature of surfactants (emulsifiers) influences on the type and colloidal-chemical properties of epoxy oligomer aqueous dispersions;
- 3) to investigate the colloidal-chemical properties of epoxy oligomers aqueous dispersions of various chemical structures, obtained by emulsification;
- 4) to investigate the factors that determine aqueous epoxy dispersions aggregate stability;
- 5) to investigate the regularities of chemical curing processes of epoxy oligomers aqueous dispersions in order to obtain films and coatings with desired properties;
- 6) to find new areas for obtained epoxy dispersions practical application in order to introduce them into production processes.

The objects of the study are epoxy oligomers (EO), surfactants, stabilizers, hardeners, pigments, fillers, small functional additives, composite materials.

The subject of the study is the regularities of the chemical structure and concentration of components influence, as well as influence of their colloidal-chemical properties on the quality indicators of epoxy oligomers aqueous dispersions; methods and modes of their emulsification; curing conditions in order to create composite coatings for various functional purposes.

Scientific novelty. For the first time, a colloidal-chemical approach was carried out to consider issues related to the aggregate stability and coagulation of aqueous epoxy dispersions, which made it possible to develop principles for their technological processing to create new materials with specified properties: hydrophobic, heat-resistant and anticorrosive coatings, impregnating compositions with improved characteristics, etc.

Provisions for the defense.

1. The nature of epoxy aggregate stability dependence on the methods and technological modes of their emulsification.
2. Regularities of the surfactants chemical nature influence on the epoxy oligomers emulsification in aqueous media and on colloidal-chemical properties of the resulting dispersions

3. The established correlation between stability and rheological properties of epoxy oligomers aqueous dispersions of various chemical structures.

4. New areas of practical application for obtained film-formers based on epoxy oligomers aqueous dispersions.

Personal contribution of the degree applicant. The personal contribution of the author consisted in the search is literature systematization and analysis of data on the topic of research, as well as experiments conducting, mathematical processing of the data obtained, and analysis of research results.

V.D. Koshevar assisted the research planning, the tasks determining and preparing materials for scientific publications. The employees of the laboratory of varnishes and binders chemistry at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus were involved in experiments, physical and chemical research conducting.

Approbation of the dissertation results. The main research results were reported at International Scientific and Technical Conference of Young Scientists "New Materials, Equipment and Technologies in Industry" (Mogilev, Belarusian-Russian University, 2010); Youth Innovation Forum "INTRI" -2010 (Minsk, State Institution "BelISA", 2010); Republican competition of innovative projects "INMAKS 2015" (The project "Material developed using innovative technologies to create anti-skid lanes for pedestrians at stopping points and pedestrian crossings" , which got 2nd prize in "Best youth innovative project" nomination) (Minsk, 2015.); 80th international scientific and technical conference for teaching staff, researchers and graduate students (Minsk, BSTU, 2016); IV International scientific and practical conference on road safety and the exhibition "Dorkomexpo - 2016" (RF, Moscow, VDNKh, 2016). International scientific and technical conference of young scientists, graduate students, undergraduates and students "Innovations in the construction and operation of the road-building complex" (Minsk, BNTU 2017).

Publications for the thesis. The results of the dissertation have been presented in 15 scientific publications, including 7 scientific articles in journals of the HDC list, 4 articles in collections of conference materials, 2 abstracts of reports at scientific conferences, 1 patents for the invention of the Republic of Belarus. The total amount of published works is 15 author's sheets.

Structure and scope of the thesis. The dissertation consists of an introduction, a general description of the work, 5 chapters with brief

conclusions for each chapter, a conclusion and a bibliography. The total volume of the thesis is 199 pages, including 57 figures, 44 tables and 11 appendices. The bibliography on pages contains 97 titles of cited literature, including 15 publications of the applicant.

THE CONTENT OF THE DISSERTATION

The first chapter presents the analysis of the world experience in production and use of polymers aqueous dispersions obtained by artificial means and describes the main trends in their use when developing effective decorative and protective compositions. Relevant literature analysis showed that the scientific foundations for acceptable components selection and technological parameters for the development of epoxy resins aqueous dispersions have not been conclusively established. This is due to insufficient understanding of the regularities of changes in the properties of such dispersed systems depending on chemical and technological factors. There are particularly few studies on the comparative analysis of the epoxy dispersions components effect on their rheological properties, although this is the priority task for the effective use of aqueous dispersions as film-forming systems in various industrial areas.

The second chapter outlines the reagents and materials used to perform the work, describes the technological process of oligomers emulsification, presents methods of the research, and mathematical processing of the experimental results. The main scientific approach here is a tensiometric research method, the method used for determining electrokinetic potential, IR spectroscopy, X-ray phase and thermogravimetric analyzes, methods for determining the type of emulsion and its stability. Rheological studies and methods for determining physical and mechanical characteristics of the compositions and coatings based on epoxy oligomers aqueous dispersions are concerned.

The third chapter presents the results of studying the effect of the emulsification method, the chemical nature of emulsifiers and stabilizing substances, as well as the chemical composition of epoxy oligomers on the stability and properties of epoxy oligomers aqueous dispersions. The influence of the technological mode of emulsification on the colloidal-chemical properties of epoxy oligomers aqueous dispersions is shown.

On the basis of the model system epoxy oligomer ED1 (epoxy dianic resin with a mass fraction of epoxy groups 23.03%) - surfactant E2 (alkyl polyethylene glycol ether of ethylene oxide), the effect of emulsification

methods and the temperature factor affecting colloidal-chemical properties of epoxy oligomer aqueous dispersions were studied. It has been established that the most effective is the reverse emulsification method (the "phase inversion" method), which allows one to obtain aqueous dispersions with sedimentation stability almost two orders of magnitude higher than when using direct emulsification (Figure 1).

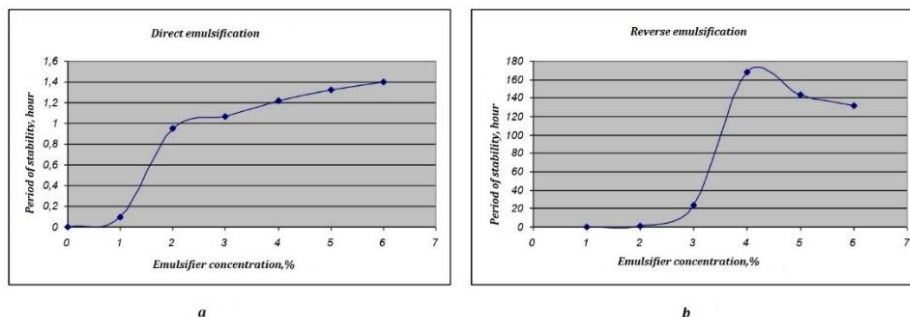


Figure 1. - The effect of the emulsifier concentration on the sedimentation stability of ED1 dispersion during direct method dispersion (a) and during the phase inversion method dispersion (b)

There were studied conditions for formation and structural and rheological properties of aqueous dispersions obtained by epoxy oligomer emulsifying ED2 (epoxy diane resin with an epoxy group content 20.95 wt%) in the presence of nonionic emulsifiers OS-20B (polyethylene glycol monoalkyl ether based on primary fatty alcohols $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, when $n = 18$), OC-20V (Polyethylene glycol monoalkyl ether based on primary fatty alcohols $C_nH_{2n+1}O(C_2H_4O)_n$, when $n = 14-18$) and E2. It was found that the ratio of the oil-water phases (O/W) and the concentration of the emulsifier exert the greatest influence on epoxy oligomer dispersions ED2 stability and type. So, when ED2 is emulsified by using the emulsifier-free method, weakly stable aqueous dispersions of the second kind are formed, regardless the phase ratio, but due to the presence of surface-active technical impurities in its composition. With the introduction of OS-20B, stable O/W dispersions are formed, starting from 50 to 75 wt. % oligomer at a content of this surfactant equals to 8 wt. %, significantly exceeding the critical micelle concentration (CMC). When the resin content is more than 85 wt. % relatively stable systems of the second kind are formed over the entire investigated interval of the OS-20B emulsifier. In the case of using the OS-20V emulsifier, W/O dispersions

are formed with an oligomer content of up to 50 wt. %, with resulting phase inversion. With emulsifier E2 in an amount of 0.9 wt. % introduction and with an epoxy oligomer content of 85 wt. % very stable dispersions of the 1st kind are formed.

A decrease in the static, dynamic limiting shear stresses and the maximum and minimum viscosities of dispersions based on ED2 epoxy oligomer obtained with the use of the investigated nonionic surfactants in comparison with their preparation by the emulsifier-free method has been established. An increase in the content of emulsifiers at fixed ratio of ED2 / water phases (60 wt.%), which is higher than CMC, leads to resulting coagulation structures strengthening and a volumetric structural network formation, which additionally contributes to an increase in emulsions stability.

A study of the effect of ionic, a mixture of nonionic and ionic surfactants on the ED2 oligomer emulsification was carried out. Dispersions obtained with the use of SNFS (sodium naphthalene formaldehyde sulfonate) and its mixture with OS-20B in a mass ratio of 1: 3 showed the highest aggregate stability. This mixture had a superadditive, dispersing and stabilizing effect in relation to individual surfactants and obtaining a monodisperse system due to its high surface activity ($186 \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{kmol}$) and the saturation concentration of the adsorption layer (Gs) at a volume concentration an order of magnitude lower than the CMC (Figure 2, Table 1).

The effect of high-molecular surfactants and their mixtures, previously not used as EO emulsifiers, on the colloidal-chemical properties of ED3 epoxy oligomer aqueous dispersions (mass fraction of epoxy groups 22.80%) was studied. It was also found that the most stable aqueous ED3 dispersions are obtained by emulsification in the presence of E9 (high molecular weight polymer in butyldiglycol), as well as in its mixture with a nonionic polyurethane (T-2) aqueous solution, which is due to the significant predominance of droplets fraction 3–5 μm (up to 99 %).

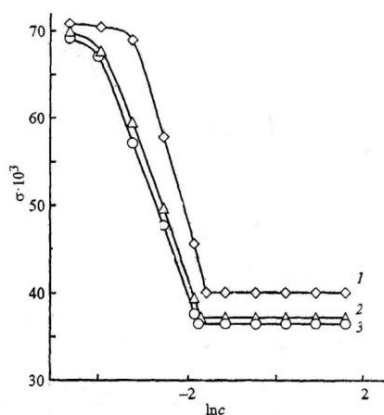


Figure 2. Isotherms of surface tension σ ($\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$) of solutions OS-20 (1), SNFS (3) and their binary mixture in a ratio of 1: 3 (2)

Table 1 - Colloidal-chemical characteristics of surfactant solutions and ED2 emulsion in aqueous solutions

System	G , $\text{J}\cdot\text{m}\cdot\text{kmol}^{-1}$	$C_k\cdot 10^4$, $\text{mol}\cdot\text{л}^{-1}$ 1	$\Gamma_m\cdot 10^6$, $\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ 2	$S_m\cdot 10^{19}$, m^2
OS -20	146	2,0	7,5	2,2
SNFS	202	1,7	6,1	2,7
OS -20 и SNFS (1:3) Mixture	186	1,8	6,4	2,6
Epoxy emulsion	4,22	7,39	3,3	—

A comparative study of the effect of mineral microparticles (aerosil and bentonite) and polymer associates on the colloidal-chemical properties of aqueous dispersions of the ED22 epoxy oligomer obtained in the presence of the E2 emulsifier was carried out. It is shown that the difference in the mechanism of structure formation in the ED22 water dispersion systems is a stabilizer associated with the chemical nature of oligomer droplets, microparticles and polyurethane associates. The stabilizing effect of aerosil microparticles and polyurethane associates was established due to the localization of microparticles on the surface of the drops with the formation of a protective structural and mechanical barrier in the first case, and mainly due to the formation of a volumetric structural network that retains the droplets of the dispersed phase at their nodes (hydrodynamic stability factor) in the second. The absence of a noticeable stabilizing effect of bentonite

microparticles most likely results from their lamellar shape, which complicates their distribution in the inside or on the surface of epoxy oligomer spherical drops (Figure 3).

The effect of the epoxy oligomers chemical structure on their ability to emulsify in aqueous media and on the colloidal-chemical properties of the resulting dispersions has been studied here. It was found that epoxy oligomers with a less developed structure of the hydrocarbon skeleton, with a higher content of polar epoxy and OH groups with a phase ratio of M: B = 3: 1 and with concentration of the introduced emulsifier at least 6 wt. %. So, considering their ability to emulsify in aqueous solutions, these resins can be arranged in the following sequence: AC > ED7 > ED8 > HC.

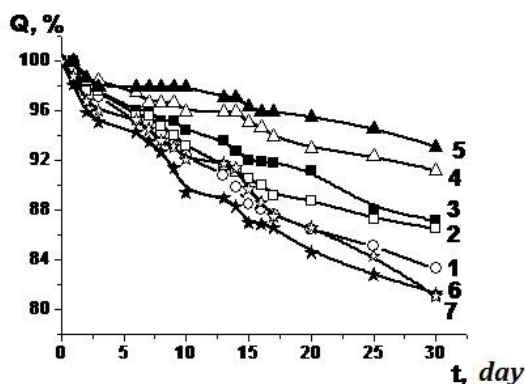
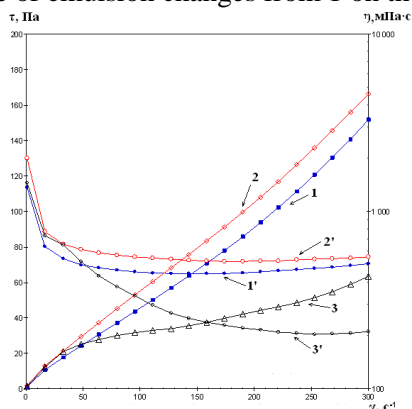


Figure 3. Kinetic curves of the control epoxy dispersion sedimentation (1) and dispersions with introduced stabilizers: aerosil at 0.3% (2) and 0.5% (3); polyurethane at 0.3% (4) and 0.5% (5) and bentonite at 0.3% (6) and 0.5% (7)

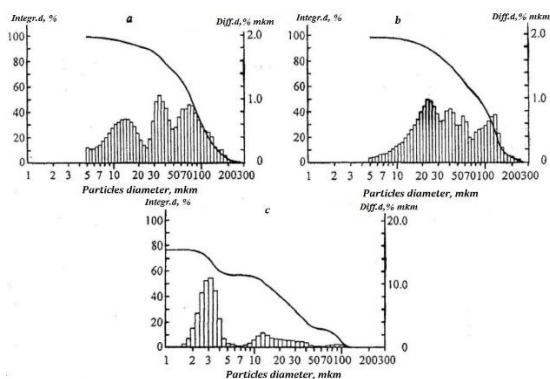
It has been shown that all the studied epoxy oligomers in their individual form are Newtonian liquids, and their aqueous dispersions with an emulsifier content 2 wt. % - structured either viscous-plastic fluids (ED7 and ED8) or with anomalous flow, accompanied by an interruption of the structural frame consistency at a strain rate of 230 s⁻¹ (analogue of NR). The detected abnormalities, however, are eliminated by increasing concentration of the emulsifier up to 6 wt. % (Figure 4). It is shown that with an increase in the rotor speed of the dispersing device from 4000 to 7000 rpm, the polydispersity of the epoxy resin aqueous dispersion significantly decreases and its aggregate stability increases (Figure 5). An increase in the dispersion temperature up to 343 K leads first to a deterioration in the particle size distribution of the epoxy resin aqueous dispersion, which is expressed in the predominance of irregularly shaped droplets with a size of 120–280 μm. That

is due to a decreased solubility in emulsifier aqueous phase, and then at higher temperatures the type of emulsion changes from 1 on the 2nd.



The content of the emulsifier is 6.0 wt. % Phase ratio resin: water - 3: 1

Figure 4. Dependence of shear stress (curves 1, 2 and 3) and dynamic viscosity (curves 1', 2' and 3') on the shear rate for ED7, ED8 and NS resins, respectively



Rotor speed is 5000 (a, b) and 7000 rpm (c)

Figure 5. Distribution of particle masses according to dispersion size with different content of epoxy oligomer, wt.%. A - 20; b - 40; c - 60. Time of dispersion is 60 minutes

The fourth chapter concerns the influence of the crosslinking agent chemical nature, temperature factor and minor additives on the ability to form a three-dimensional structure during the curing of epoxy oligomers aqueous dispersions. The mode for epoxy oligomers mixed aqueous dispersions and water-borne hardeners curing as well as process of spatial microstructures

formation from an epoxy oligomer and a cycloaliphatic amine have been investigated there either.

It has been found that the curing of ED22 epoxy resin aqueous dispersion at 20°C for 7 days with the formation of films as hard as at least 0.2 rel. value can be possible only with the use of EPILINK-701 and TELALIT-180 cross-linking agents (Figure 6). In the presence of Epoxim-M, DTB-2 and Etal110W hardeners, coatings are formed only at 100°C with a degree of hardening of 78–91%, respectively.

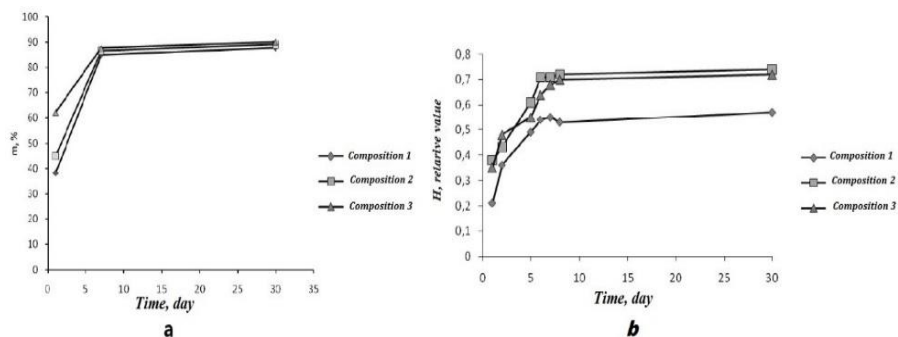


Figure 6. Dependence of the insoluble gel fraction content (m) in the films (a) and the dependence of the films (b) hardness (H) on the curing time (at curing temperature - 20°C)

Using IR spectroscopy, we monitored the curing process of ED2 epoxy resin aqueous dispersions with adding amino and amide derivatives: polyethylene polyamine (PEPA) grade A (TU 2413-010-75678843-2012), NC-562 and NC-558 phenylamine epoxy hardeners (manufactured by Cardolight Corporation, USA). It has been shown that using PEPA results in complete dissipation of the band at 910 cm⁻¹, which is common for stretching vibrations of the CO groups of the epoxy oligomer only after 48 hours at curing temperature of 100 °C, which may indicate the crosslinking process full completion. With the crosslinking temperature increasing, the intensity of the 3400 cm⁻¹ band (OH groups of the polymer stretching vibrations) decreases, and it shifts to the region of 3303–3316 cm⁻¹. That indicates the participation of ED2 and hydroxyl groups in the process of spatial crosslinking using PEPA. Polymer OH groups also participate in formation of the structural network in the process of ED2 aqueous dispersion curing using NC-562 and NC-558, however, no complete dissipation of the band at 910 cm⁻¹ is observed, which indicates the presence of epoxy groups showed no reaction.

With an increase of hardeners content in the compositions, the hardness of the films obtained slowly increases and reaches a plateau after reaching values of 25, 40, and 20 wt.% for NC-562, NC-558 and PEPA respectively.

The coatings obtained with the use of ED22 aqueous dispersion and EPILINK 701 and TELALIT-180 hardeners show the highest hardness, reaching more than 0.6 rel. units, which is noticeably higher than the hardness of coatings based on ED2 aqueous dispersion with the use of an NC-558 crosslinking agent (0.34 rel. units). The curing rate of epoxy oligomers aqueous dispersions with high-quality coatings formation is significantly increased (4.5 times) when the Dalpad Filmer coalescent (a mixture of tetrapropylene butyl ether and tripropylene glycol butyl ether) is added to the composition.

On the basis of curing of compositions studies for ES ED7 aqueous dispersion and Telalite-180 and Epilink-701 hardeners, the best ranges of mass ratios of polymer and hardener 1.50:1.00, 1.00:1.00, 1.00:1.36 have been established. That fact makes it possible to obtain coatings with the highest hardness and with the lowest water absorption.

Complete correlations between the hardness of the coatings formed during the "cold" (normal temperature) ED2 aqueous dispersion curing and the content of the insoluble gel fraction have been established. In contrast to solvent-borne systems, (epoxy resin – hardener) for epoxy resin water dispersion compositions - hardener, an increase of viability from 4–6 hours to 1.5–2 days was observed, which makes the latter system more technologically advanced in application.

The fifth chapter is devoted to the prospects for epoxy oligomers aqueous dispersions further development and new areas of their application.

It has been established that the introduction of classical small functional agents in an optimal volume reduces the viscosity of dispersions, increases the degree of ED22 dispersions hardening under natural curing conditions, and significantly reduces the curing time at elevated temperatures. In this case, the hardness of the coatings increases significantly (from 0.57 to 0.7 relative units).

The introduction of rheological additives into its composition gives even more significant effect on the rheological behavior of ED22 aqueous dispersion. Such additives give the composition properties of Newtonian fluids, with viscosity invariant with respect to the change in the strain rate and a linear dependence of the shear stress on the strain rate without static yield stress (Figure 7). In particular, it has been shown that the quasi-plastic and

Newtonian properties of concentrated aqueous epoxy dispersions ensure their pigmentation with insignificant energy consumption, reaching the dynamic state necessary for their subsequent processing.

New applications for stabilized concentrated epoxy emulsions for solving applied problems are shown. They are protection of walls of waterproofing bridges and salt layers corrosion caused by salt and water inflows in mines for potash fertilizers extraction; creation of anti-skid lanes at stopping points and pedestrian crossings; developing of a water-borne epoxy varnish used when applying a finishing layer in a complex environmentally sound, decorative and protective coating for metal products.

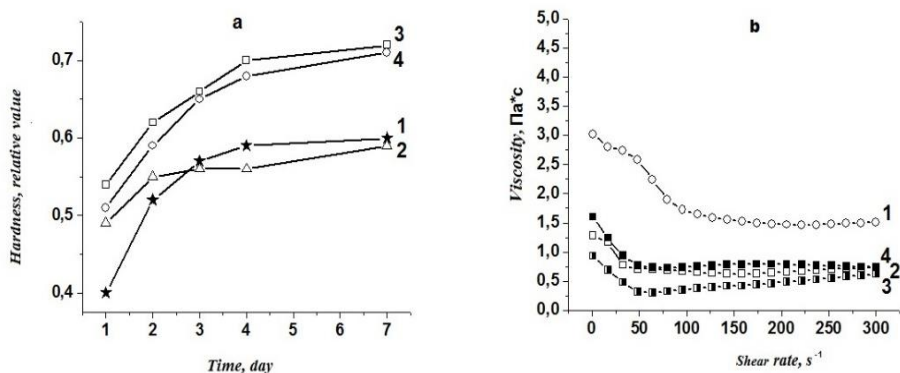


Figure 7. Coating hardness change over the time (a) and viscosity dependence on shear rate (b) of compositions with different Dovanol PnB coalescent%: 1 - 0; 2 - 2; 3 - 5.6 and 4 - 3 content

CONCLUSIONS

For the first time, the effect of epoxy oligomers emulsification in aqueous media methods and modes were systematically studied experimentally, accounting the chemical composition of epoxy resins, types of emulsifiers and their concentration factor on the colloidal-chemical properties of the resulting aqueous dispersions. The curing methods for obtained epoxy oligomers aqueous dispersions were also optimized in order to obtain films and coatings for new areas of their practical application.

Based on the data obtained, the following conclusions can be outlined:

1. Studies of the model system "epoxy oligomer (ED2) - emulsifier (E2) - water" has shown that emulsification by the "phase inversion" method provides production of aqueous dispersions of the 1st kind (O/W) showing sufficient sedimentation stability, in contrast to the classical direct method due to predominant content of dispersed phase microdroplets fractions (1–5 μm) in their composition (up to 80%). The sedimentation dispersion stability dependence on the emulsifier content is directly proportional when direct method emulsification, and extreme in case of phase inversion method application. The highest dispersion stability in the implementation of both methods is achieved when introducing an emulsifier with a concentration exceeding its CMC. The temperature increasing above 323 K leads to the system phase separation.

2. Superadditive emulsifying and stabilizing effect of a anionic mixture (SNFS) and nonionic (OS-20B) surfactants with a mass ratio of 1: 3 f was first found during ED2 oligomer aqueous dispersion formation of with high stability (at least 6 months). The high efficiency of these emulsifiers and especially their mixtures, as follows from the analysis of surface tension isotherms, was explained by a very high surface activity in 202 J·m·kmol, and significant saturation of adsorption layer ($G_s = 6.4 \text{ mol/m}^2$) at a total concentration of surfactants at magnitude lower than critical concentration of micelle formation.

3. It has been established that the most important factors determining the aggregate stability and ED2 oligomer aqueous dispersions type in the presence of nonionic emulsifiers (OS-20B, OS-20V, E2, etc.), as well as their rheological behavior, are the ratio of O/W phases and the content of emulsifiers. It has been shown that when emulsifying by emulsifier-free method at the content of the epoxy oligomer more than 40 wt. % ($M / B = 2/3$) relatively stable dispersions of the second kind are formed. With introduction of OS-20B in an amount of 8 wt. %, which significantly exceeds its CMC,

stable O / W dispersions were obtained in the range of emulsifier content of 50–75 wt. %. When using OS-20V emulsifier, dispersions of the 1st kind with less than 50 wt. % of the dispersed phase in their compositions were obtained, and phase inversion is observed at higher concentration. O/W dispersions exhibit the highest stability at oligomer concentration of 85 wt. % (up to 6 months) obtained in the presence of 0.9% E2 content. A significant decrease in the structural and mechanical RK1, RK2 parameters of ED2 aqueous dispersions (from 240 and 3400 to 46 and 100 Pa) and η_{\max} and η_{\min} (from 550 to 10., 5 and 25 to 0.43 Pa, with surfactants (OS-20B) is observed in comparison with emulsifier-free dispersion.

4. Polymeric surfactants such as high molecular weight block copolymer in butyldiglycol (E9) and nonionic polyurethane in water (T-2), as well as their mixtures with low molecular weight surfactants and solid microparticles (Aerosil 380) have been proposed as new emulsifiers with high efficiency. It has been shown either that low-molecular surfactants reduce the surface tension at the O / W phase interface, while high-molecular ones provide hydrodynamic steric and structural and mechanical factors of aqueous dispersions stability. Concentrated monodisperse highly stable (at least 6 months) ED3 epoxy oligomer aqueous dispersions with droplet sizes of 1–5 μm were obtained. When using these polymer emulsifiers, epoxy oligomer aqueous dispersions are viscous-plastic liquid-like systems with weak coagulation structures and, at relatively low strain rate (80 s^{-1}) they acquire the properties of quasi-Newtonian systems.

5. It has been shown that the most stable epoxy oligomers aqueous dispersions are formed upon emulsification of resins with a less developed hydrocarbon skeleton structure and a higher content of polar groups at oil-water (O / W) phase ratio equals to 3:1. According to their ability to emulsify in aqueous media with aggregatively stable aqueous dispersions formation, the studied resins can be arranged in the following sequence: AC>ED7>ED8>HC. The dispersed phase optimal concentrations, emulsifiers, phase ratios have been established during the study, which makes it possible to obtain stable aqueous dispersions of the polymers under study with rheological properties required when using them as binding agents in pigmented paints and varnishes developing.

6. The mechanism and kinetics of “cold” and “hot” curing for epoxy oligomers aqueous dispersions using different nature of cross-linking agents and their influence on forming films and coatings physical, chemical and operational properties have been investigated. It has been shown that with an increase of hardeners in the content in the compositions, the hardness of the

resulting films and their adhesion to ferrous metals increases equally until reaching the values of 20, 25, 40 wt. %, respectively, for NC-562, NC-558 and PEPA crosslinking agents. The gel fraction formation in the systems is carried out with the involvement of both epoxy-CO- and hydroxyl OH- groups with absorption bands maximum at 2073, 1888, and 1735 cm⁻¹, which characterize carboxyl groups of ester bonds. With "cold" curing, a slow gel fraction content increase from 52 wt. % at 2 days of curing, up to 83 wt. % has been noticed, when hardened for more than 15 days. Curing at 80 °C is completed within 6 hours, and at 140 °C within 3 hours, while 96% of the epoxy oligomer macromolecules form an insoluble spatial structure with a significantly increased hardness and a decreased moisture permeability of the resulting coatings. It has been shown that the hardness of the coatings more than doubles (from 0.34 to 0.7) upon aqueous epoxy dispersions curing, when using crosslinking agents in the form of aqueous emulsions (EPILINK701, TELALIT-180). At the same time, the formation of coatings at room temperatures is significantly accelerated with resulting formation of about 90% of the gel fractions within 7 days instead of 20.

8. A new composition of ED2 epoxy oligomer aqueous dispersion and based on it water-borne varnish with high universal adhesion to various chemical nature surfaces (metal, concrete, ceramics, glass) and protective properties against atmospheric and chemical corrosion have been obtained.

A number of new areas for application of the developed aqueous dispersions compositions have been proposed: compositions for concrete building structures protection from atmospheric corrosion; water-repellent coating compositions for minimizing the impact of water-brine inflows on the walls of waterproofing bridges and salt layers of mines for production of potash fertilizers; a binder for the device of anti-skid lanes at transport stops and pedestrian crossings; environmentally and fireproof varnish for finishing paint and varnish coatings, giving them protective and decorative properties.

Recommendations for practical use of the results

Pilot tests were carried out at the 2nd Ore Department of JSC "Belaruskali". The developed coating and injection compositions can be recommended for hydrophobization and waterproofing of the drifts walls and lintels, as well as injection into cracks in order to restore them. On the use of the developed coating and injection compositions due to their functional purpose in JSC "Belaruskali" production, the recommendations were given.

The technology has been developed for applying special anti-skid strips with the roughness required, able to retain anti-ice mixtures and provide

adhesion to the sole of the shoe when ice-crusting ground. The singularity of the technical solution consisted in the use of a Portland cement binder based on an epoxy oligomer aqueous dispersion, in which the aqueous dispersion medium simultaneously hydrates the cement, and during evaporation gives additional porosity. This technology has been successfully tested at the RUE "Minskavtodor-Center" and the State Production Association "Gorremavtodor of the Minsk City Executive Committee".

Today, at the JSC "Avtosib" enterprise the work on production mastering of the new environmentally and fireproof complex anti-corrosion coating for metal structures protection is organized.

LIST OF PUBLICATIONS OF THE APPLICANT

Articles in peer-reviewed scientific journals.

1. D. A. Busel. Influence of the emulsification method on the aggregate stability of an aqueous dispersion of an epoxy oligomer / D. A. Busel, V. D. Koshevar // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series. - 2011. - No. 1. - P. 21-24.
2. V. D. Koshevar, I. I. Goncharik, D. A. Busel, Effect of the concentration factor and emulsifier nature on the type, stability, and structural-rheological properties of emulsion based on an epoxy oligomer. Russian Journal of Applied Chemistry. 84 (2011) 1945-1951.
3. D. A. Busel. Water repellent composition based on water dispersion of epoxy resin / D. A. Busel, V. G. Shkadretsova // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series - 2012: adj. from journals. "The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus". At part 5, Part 1. Chemical Series / editorial board.: S. A. Usanov (chief editor), N. P. Krutko [and others] - Minsk: Belarus. Navuka, 2012. - S. 11-14.
4. D. A. Busel. Stability and rheological properties of aqueous dispersions of epoxy oligomers / D. A. Busel, V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series. - 2013. - No. 1. - P. 40–45.
5. D. A. Busel. Stabilization of a water dispersion of an epoxy oligomer with microparticles of various chemical nature and morphology. / D. A. Busel, V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova [and others] // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series. - 2015. - No. 2. - P. 14-18.
6. D. A. Busel. Obtaining aqueous dispersions of epoxy oligomer using various emulsifiers / D. A. Busel, V. G. Shkadretsova, V. D. Koshevar // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series. – 2015. – № 1. – P. 23–27.
7. V. D. Koshevar. Prospects for the development of research and new areas of application of concentrated artificial latexes / V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, D. A. Busel [et al.] // The scientific journal Proceeding of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series. – 2019. – № 3. – P. 318–328.
8. D. A. Busel. Polymer-cement composition for creating anti-skid strips / D. A. Busel, V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova [and others] // Proceedings of BSTU. - Minsk: BSTU, 2016. - No. 2 (184) - P. 99-104.

9. D. A. Busel. Waterproofing composition based on a water dispersion of an epoxy oligomer / D. A. Busel, V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova [et al.] // Concrete Technologies. - 2018. - No. 11-12. - P. 22–28.

10. Busel, D. A. Aqueous dispersions of epoxy oligomers: Stability and rheological properties / D. A. Busel, V. D. Koshevar, A. Zarkov, V. G. Shkadrecova, A. Kareiva // CHEMIJA. – 2021. – Vol. 32, № 3. – C. 73–78.

Articles in conference proceedings.

11. D. A. Busel. Prevention of winter slipperiness of the road network / D. A. Busel, D. V. Glinsky, V. G. Shkadretsova // Innovations in the construction and operation of the road-building complex: International scientific and technical conference of young scientists, graduate students, undergraduates and students (Minsk, November 22-23, 2017) / ed. A. V. Busel [and others]. - Minsk: BNTU, 2017. - pp. 21–22.

12. Tingguo, Liu Optimization of the epoxy resin water dispersion for modification of the RAP cold recycled mixes / Tingguo Liu, Jicun Shi, Aliaksey Busel, Qing Zhang, Dmitry Busel [at al.] // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science – 2019. – 330. – 042029. – <https://doi.org/10.1088/1755-1315/330/4/042029>.

Conference Abstracts.

13. D. A. Busel. Obtaining aqueous dispersions of epoxy oligomers of various chemical structures / D. A. Busel, E. F. Ostrovskaya, V. D. Koshevar // New materials, equipment and technologies in industry: Collection of materials of international scientific technical conference of young scientists (Mogilev, November 18-19, 2010) / ed. I. S. Sazonov [and others]. - Mogilev: Belorus.-Ros. un-t, 2010. - p. 51.

14. D. A. Busel. Colloidal - chemical properties of aqueous emulsions of epoxy oligomers of various chemical structures / D. A. Busel, V. D. Koshevar // Youth Innovation Forum "INTRI" - 2010: Materials of sectional sessions (Minsk, November 29-30, 2010) / ed. I. V. Voitov. - Minsk: GU "BelISA", 2010. - P. 141.

Patent.

15. A method of obtaining an aqueous dispersion of epoxy resin: Pat. BY 21730 / D. A. Busel. - Publ. 04.30.2018.

ABSTRACT

Busel Dmitry Alekseevich

Emulsion of epoxy oligomers, their colloidal-chemical properties and new fields of their application

Key words: epoxy oligomer aqueous dispersion, surfactant, epoxy resin, emulsification, rheological properties, film formation, curing of epoxy oligomer aqueous dispersion, composite material

The goal of the work is to establish colloidal-chemical regularities of epoxy oligomers emulsification in aqueous solutions, and to develop scientific foundations for regulating the colloidal-chemical properties of emulsions as well as determine new areas of their application.

The objects of the study are epoxy oligomers (EO), surfactants, stabilizers, hardeners, pigments, fillers, small functional additives, composite materials.

The research methods are: tensiometric research method, method for determining the electrokinetic potential, IR spectroscopy, X-ray phase and thermogravimetric analyzes, methods for determining the type of emulsion and its stability, rheological studies and research methods for compositions and coatings based on epoxy oligomers aqueous dispersions.

The influence of emulsification methods on the aggregate stability of aqueous epoxy dispersions has been investigated. The regularities of the influence of surfactants (emulsifiers) chemical nature on the type and colloidal-chemical properties of epoxy oligomers aqueous dispersions have been established. The colloidal-chemical properties of epoxy oligomers aqueous dispersions of various chemical structures obtained by emulsification have been investigated. The regularities of the processes of chemical curing for epoxy oligomers aqueous dispersions in order to obtain films and coatings with desired properties have been studied. A search was carried out for new areas of practical application of the obtained epoxy dispersions with the aim of introducing them into production processes. Injection and water-repelling compositions have been developed for waterproofing bulkheads of ore mines, their properties and the effect of saline solutions composition and concentration on the properties of waterproofing coatings have been studied. The compositions for anti-slip lanes at stopping points as well as pedestrian crossings have been developed. A water-dispersion epoxy varnish has been developed, its colloidal-chemical and operational properties, either as a part

of a complex decorative-protective coating of metal products have been investigated.

CURRICULUM VITAE

Date of birth: 1981-11-23

Nationality: Belarusian

Education:

1999 - 2004 Bachelor, chemical engineer-technologist, Belarusian State Technological University.

2007 - 2008 Master's degree of Chemical Sciences at the Institute for Training Scientific Personnel of the National Academy of Sciences of Belarus.

2008 - 2011 Postgraduate studies at the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus.

Employment History:

2004 - 2020 Senior Researcher, State Scientific Institution "Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus".

NOTES

NOTES

Vilnius University Press
9 Saulėtekio Ave., Building III, LT-10222 Vilnius
Email: info@leidykla.vu.lt, www.leidykla.vu.lt
bookshop.vu.lt, journals.vu.lt
Print run copies 20