

УДК 678.643.42.5:667.6:620.18

В. Д. КОШЕВАР

СТАБИЛИЗАЦИЯ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ ЭПОКСИДНОГО ОЛИГОМЕРА
МИКРОЧАСТИЦАМИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

(Представлено членом-корреспондентом Н. Р. Прокопчуком)

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск

Поступило 26.11.2014

Введение. Одно из ведущих мест в ассортименте прогрессивной продукции для строительного назначения занимают материалы, использующие в качестве связующего звена водные дисперсии (ВД) промышленных полимеров [1–3]. Такие пленкообразователи имеют ряд ценных свойств по сравнению с традиционными: экологическая безопасность (отсутствие органических растворителей); пожаро- и взрывобезопасность; возможность разбавления водой; простота нанесения; очистка оборудования водными растворами; высокая адгезия к влажным основаниям и высокие защитные свойства покрытий; значительная экономия на системах вентиляции. Сравнительный анализ стоимости получаемых покрытий показывает, что при формировании их из водных систем расходуется меньше энергии, чем при нанесении слоев из органоразбавляемых композиций. В последнее время разработан ряд самопроизвольно диспергирующихся эпоксидных смол (ЭС) для лакокрасочной промышленности. Это – эпоксисмолы, модифицированные введением в молекулу гидрофильных фрагментов. Некоторые из этих смол эмульгируются в форме высокодисперсных эмульсий или дисперсий с размером частиц 0,1–1,0 мкм [1]. Однако из-за высокой гидрофильности получаемые на их основе покрытия обладают невысокими защитными свойствами. Немодифицированные эпоксидные олигомеры (ЭО) являются более гидрофобными, чем указанные выше, но для перевода их в водоразбавляемую форму необходимо ввести специальный эмульгатор и дополнительно вещество, выполняющее функции стабилизатора системы [1]. Получаемые при этом дисперсии или эмульсии имеют размеры частиц преимущественно до 4–10 мкм и склонны к медленной агломерации, но зато образуют покрытия с высокими защитными параметрами.

Цель работы – исследовать возможность повышения агрегативной и седиментационной устойчивости водных дисперсий промышленного эпоксидного олигомера с применением твердых гидрофобных или частично гидрофилизированных микрочастиц органического происхождения.

Материалы и методы исследования. При исследовании применяли следующие вещества: технический ЭО марки ЭД-20 (ГОСТ 10687–84); эмульгатор – неионогенный ПАВ с 28 молями этиленоксидных групп (Emulsogen LCN 287 фирмы Clariant (Финляндия)); стабилизирующие агенты – водные дисперсии акрил-метакрилового (АМ), бутадиен-стирольного (БС), стирол-акрилатного (СА), полиметилсилоксанового (ПМС) высокомолекулярных соединений. Некоторые характеристики используемых дисперсий полимеров приведены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры стабилизирующих агентов

Вид дисперсий сополимеров	Средний размер частиц, мкм	Ионное регулирование	Величина pH
АМ	0,15	анионное	9,0
БС	0,14	анионное	5,5
СА	0,1	анионное	7,5
ПМС	0,1	анионное	3,5

Методом прямого диспергирования ЭО с помощью механического лабораторного диспергирующего устройства марки ЛДУ-3МПР (Россия) в режиме биссерной мельницы и в присутствии эмульгатора LCN 287 при комнатной температуре получали 60 %-ные ВД ЭО. При такой концентрации дисперсной фазы формировались эмульсии масло/вода (М/В) наиболее высокой агрегативной устойчивости [4]. Время диспергирования во всех случаях составляло 20 мин, скорость вращения дисков диспергатора 7000 об/мин, количество введенного эмульгатора 4 мас. % от массы дисперсной фазы. Содержание стабилизатора варьировали в зависимости от его химической природы в диапазоне 0,5–4 мас. % по отношению к ЭО. Стабилизаторы вводили непосредственно после диспергирования при скорости вращения мешалки 1000 об/мин.

Гранулометрический состав дисперсий определяли с помощью фотометрического седиментометра ФСХ-4 (Россия) (диапазон измерений размера частиц 0,1–300 мкм). Принцип действия прибора основан на применении законов затухания излучения в мутных средах Ламберта–Бера и седиментационного Стокса.

Седиментационную устойчивость полученных дисперсий изучали также методом коллективного оседания [5]. Для этого их помещали в мерные герметически закрывающиеся цилиндры объемом 50 мл одинакового диаметра и вели наблюдение за движением границы раздела между двумя зонами – дисперсионной средой и осаждаемой дисперсией. Это дало возможность построить графическую зависимость объемной доли нижней зоны от продолжительности оседания. Точка перелома на кривой этой зависимости (переход наклонной линии в горизонтальную) соответствует времени полного оседания (ВПО).

Электрокинетический потенциал исследуемых систем определяли методом электрофореза с использованием автоматической установки микроэлектрофорометр Zetaphorometer 4 фирмы «CAD Instrumentation» (Франция). Расчет ζ -потенциала осуществляли по уравнению Гемгольца–Смолуховского [6] при помощи программного обеспечения Zeta Cad. Дисперсии для измерения готовили с методом последовательного разбавления их бидистиллированной водой. Измерения проводили при температуре 20 ± 2 °С.

Структурно-реологические исследования ВД проводили на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (Германия). 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 %.

В проходящем свете с помощью оптического микроскопа ММВ-2300 (RR USS OPTROMS, Германия) были получены фотоснимки изучаемых водных дисперсий через сутки после эмульгирования при увеличении $\times 200$.

Результаты и их обсуждение. Полученные 60 %-ные дисперсии ЭО–ПАВ и ЭС–ПАВ–латекс являются дисперсиями первого рода, т. е. М/В. Доказательством этому является значительное (в 1000 раз) повышение электропроводности дисперсий по сравнению с растворами смолы, хорошая растворимость в них красителя метиленового голубого и разбавляемость систем водой. Введение неионогенного ПАВ в систему ЭО–Н₂О существенно облегчает ее эмульгирование и увеличивает продолжительность «жизни» от нескольких часов до 7 суток (до этого времени признаков расслоения дисперсной системы ЭО–ПАВ не наблюдается). ВПО данной дисперсии составляет 14 сут.). В табл. 2 приведен гранулометрический состав водной дисперсии ЭС–ПАВ.

Таблица 2. Фракционный состав водной дисперсии, полученной эмульгированием ЭС в присутствии неионогенного ПАВ

Показатель	Распределение масс капель по размерам						
	1–5	5–7	7–10	10–40	40–100	100–180	180–250
мкм							
%	77,7	0,8	1,5	4,3	4,8	5,5	5,4

Как следует из данных табл. 2, полученная 60 %-ная водная дисперсия эпоксидного олигомера имеет низкую степень полидисперсности с существенным преобладанием фракции 1–5 мкм.

Гранулометрический состав дисперсий ЭС, стабилизированных латексом АМ, приблизительно соответствует таковому для ЭО–ПАВ, не содержащей добавку латекса (рис. 1, а). При введении твердых микрочастиц другой химической природы (КБС, СА, ПМС) картина заметно ухудшается – преобладают массы более крупных частиц (40–250 мкм) (61,6–73,6 %) (рис. 2, б–г).

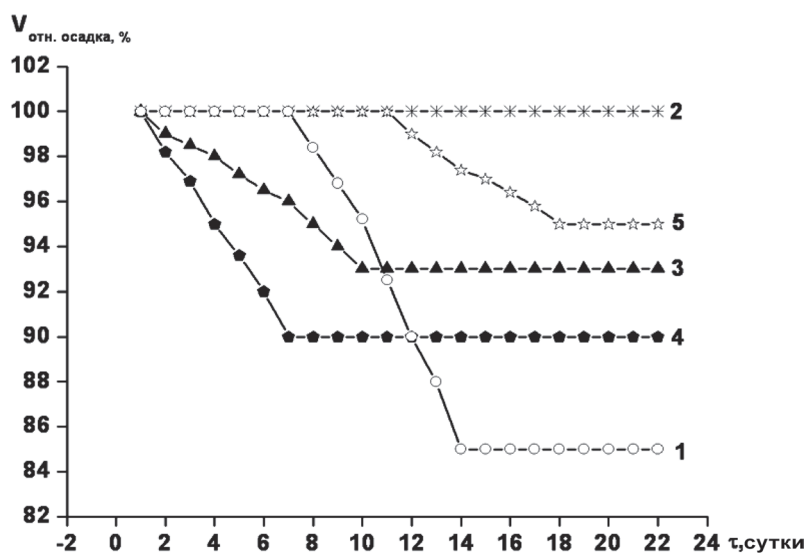


Рис. 1. Кинетические кривые оседания дисперсной системы ЭО–ПАВ без стабилизатора (1) и стабилизированной латексами: 2 – АМ; 3 – КБС; 4 – СА; 5 – ПМС

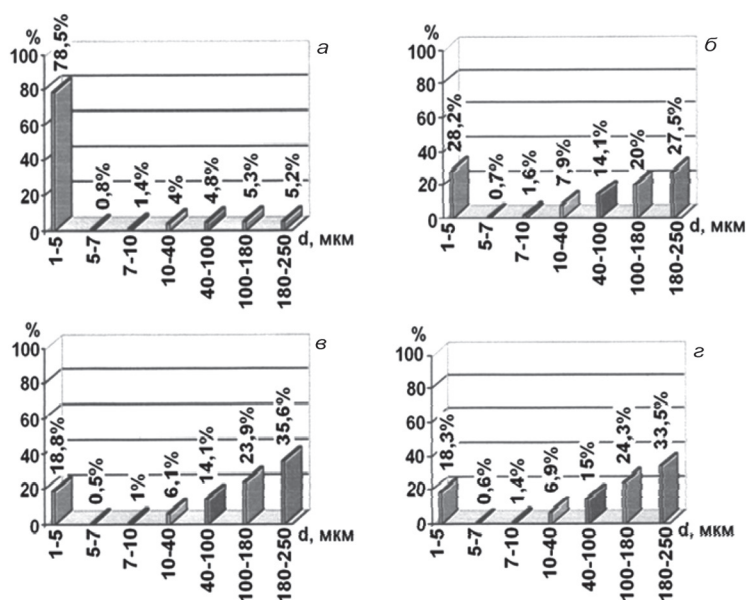


Рис. 2. Распределение масс частиц по размерам в дисперсиях системы ЭС–ПАВ, стабилизированных латексами: АМ (а); КБС (б); СА (в); ПМС (г). Концентрация введенных латексов 1 % по сухому веществу относительно содержания эпоксидного олигомера

На рис. 2 приведены кинетические кривые оседания контрольной и смешанных дисперсий ЭС. Из рис. 2 следует, что особенно высокую стабилизирующую активность при получении водных дисперсий эпоксидной смолы проявляет дисперсия полимера АМ. Стабилизированные им дисперсии хранятся в течение 6–12 месяцев без видимых признаков расслоения. Стабилизирующее действие, хотя и менее значительное, чем АМ, проявляют и микрочастицы ПМС. Введение других видов дисперсий полимеров, наоборот, несколько сокращает начальное время расслоения по сравнению с контрольным образцом, однако объем осадка стабилизируется на значениях 90 % (СА) и 93 % (КБС), что превышает его значение для нестабилизированной дисперсии ЭО (84 %).

Для выяснения причин такого различного характера действия полимеров на устойчивость дисперсной системы ЭО–ПАВ регистрировали фотоснимки смешанных дисперсий в проходящем свете, измеряли их дзета-потенциалы и изучали реологическое поведение под действием механических нагрузок на сдвиг (рис. 3, 4 и табл. 3)

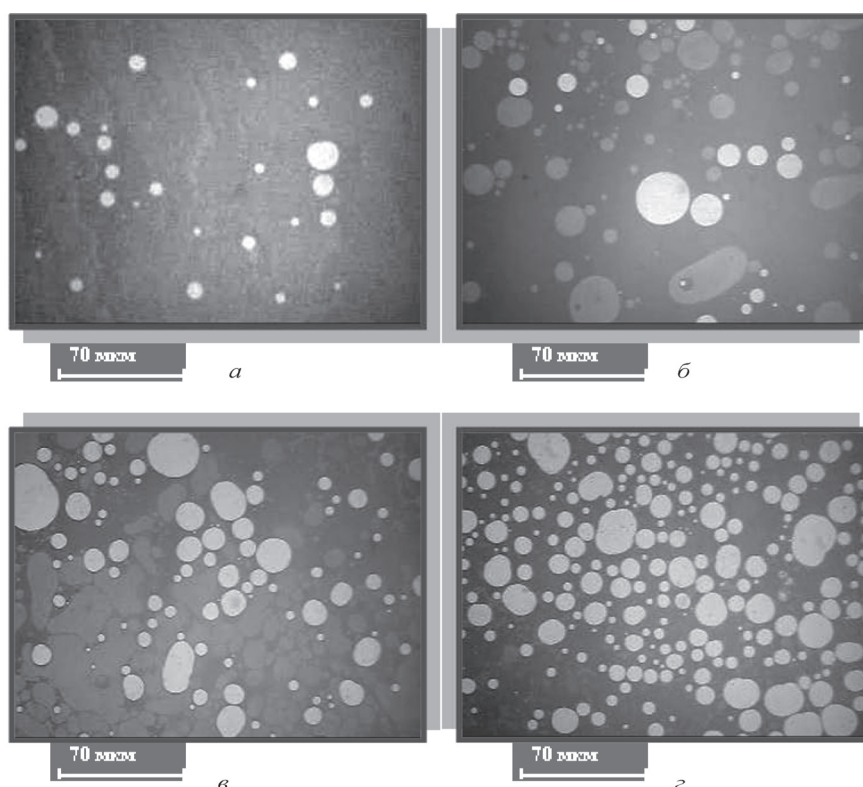


Рис. 3. Микрофотографии дисперсий ЭС, стабилизированных латексами: АМ (а); КБС (б); СА (в); ПМС (г)

Дисперсия, стабилизированная АМ, состоит из капель смолы округлой формы, средний размер которых составляет $\sim 1\text{--}5$ мкм (рис. 3, а). Использование в качестве стабилизаторов латексов КБС, СА или ПМС приводит к образованию более грубодисперсных систем, состоящих из сферических или овальных глобул и агломератов (рис. 3, б–г). Ввиду, по-видимому, недостаточной разрешающей способности микроскопа не удалось наблюдать месторасположение частиц латексов, которые более чем на порядок меньше по размерам капель ЭС.

Таблица 3. Электрокинетические потенциалы стабилизирующих агентов, индивидуальной и смешанных дисперсий

Объект исследования	ξ -потенциал, мВ	Количество частиц в единице объема
<i>ВД индивидуальных латексов</i>		
АМ	-10,52	138
СА	-63,0	177
КБС	-64,01	180
ПМС	-40,05	176
<i>60 %-ные ВД ЭО, стабилизированные латексами</i>		
ЭС+ПАВ	-12,10	271
ЭС+ПАВ+АМ	-38,22	298
ЭС+ПАВ+ПМС	-27,67	249

Из табл. 3, где приведены данные дзетофорометрии, следует, что наиболее высокой стабилизирующей способностью обладают полимерные дисперсии, имеющие более низкий отрицательный ξ -потенциал АМ (-10,52 мВ), ПМС (-40,05 мВ), что, по-видимому, в меньшей степени препятствует сближению одноименно заряженных капель смолы и твердых микрочастиц латексов и росту общего количества частиц в единице объема дисперсионной среды. Для смешанных дисперсий просматривается удовлетворительная корреляция их агрегативной устойчивости с ξ -потенциалом.

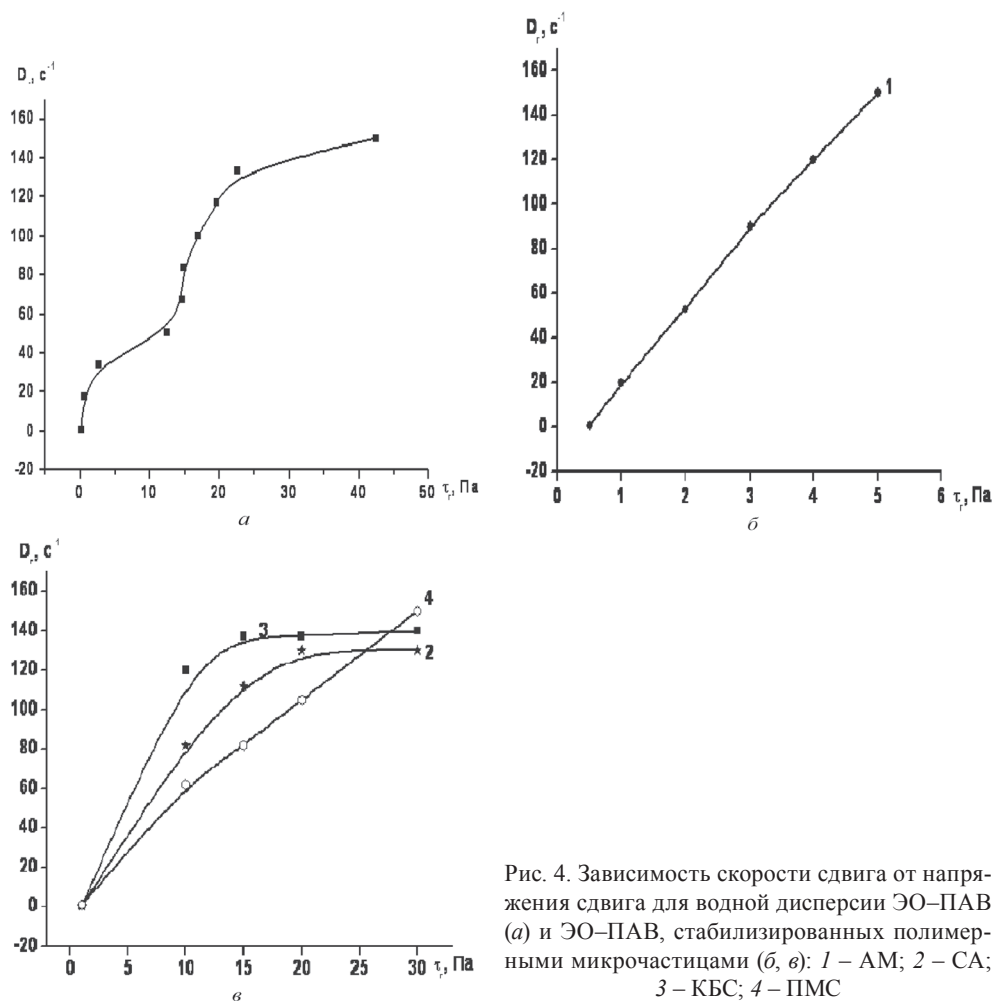


Рис. 4. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для водной дисперсии ЭО–ПАВ (а) и ЭО–ПАВ, стабилизированных полимерными микрочастицами (б, в): 1 – АМ; 2 – СА; 3 – КБС; 4 – ПМС

Исследование зависимости скорости деформации (D_p , s^{-1}) от напряжения сдвига (τ , Па) показывает, что дисперсии ЭС–ПАВ относятся к неньютоновским жидкостям с аномальными локальными экстремумами на реологической кривой течения (рис. 4, а). Формы же кривых течения дисперсий с добавками латексов зависят от химической природы и заряда микрочастиц (рис. 4, кривые 1–4). Так, введение в дисперсию ЭО–ПАВ латекса АМ (рис. 4, кривая 1) и в некоторой степени ПМС (рис. 4, кривая 4) приводит к полному снятию аномальных явлений, существующих в бездобавочной дисперсии, и к переходу к ньютоновскому течению.

Таким образом, анализ полученных результатов позволил выявить существование удовлетворительной корреляции между устойчивостью исследуемых дисперсий (рис. 2), их электрокинетическими свойствами и характером зависимости скорости деформации от напряжения сдвига. Повышенная устойчивость ВД ЭС в присутствии микрочастиц некоторых сополимеров объясняется одновременным действием электростатического и структурно-механического факторов устойчивости.

Заключение. Установлен эффект стабилизации водных дисперсий ЭО–ПАВ гидрофилизированными микрочастицами акрилового латекса. Он зависит от химической природы микрочастиц, их ξ -потенциала, ξ -потенциала смешанных дисперсий и массового соотношения ЭО и латексов.

60%-ные дисперсии ЭО–ПАВ, не содержащие стабилизирующих микрочастиц органической природы, представляют собой дилатантные вязкопластичные неньютоновские системы с относительно низкой механической прочностью. Реологическое поведение дисперсии ЭО–ПАВ с введенными частицами латексов определяется их природой и зарядом: в одних случаях наблюдается сильная пластификация дисперсии (ЭО–ПАВ–АМ), в других – заметное усиление структурирующего эффекта (ЭО–ПАВ–ПМС), в третьих – образование за первые сутки хранения

небольшого количества коагулюма, локализованного на стенках сосуда, и усиление дилатансии (ЭО–ПАВ–КБС, СА).

На основании полученных экспериментальных данных высказаны суждения о вероятном механизме стабилизации ВД ЭО–ПАВ микрочастицами органического происхождения.

Работа частично финансировалась по проекту БРФФИ (грант Х14-012).

Литература

1. Елисеева В. И. Полимерные дисперсии. М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Xinwen Z., Dongliang J. // Materials Science and Engineering A. 2002. Vol. 323, N 1–2. P. 232–238.
3. Греков А. П., Сухорукова С. А. // Пластические массы. 1987. № 11. С. 45–47.
4. Шинкарева Е. В., Кошевар В. Д. // ЖПХ. 2011. Т. 84, № 3. С. 488–494.
5. Многокомпонентные полимерные системы / под ред. Р. Ф. Голда. М.: Химия, 1974. – 302 с.
6. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984. – 368 с.

V. D. KOSHEVAR

koshevar@igic.bas-net.by

STABILIZATION OF WATER DISPERSION OF AN EPOXY OLIGOMER BY MICROPARTICLES OF THE ORGANIC NATURE

Summary

In work it is shown that microparticles of water dispersions of copolymers (synthetic latex) which was entered in small quantities, they have the strong stabilizing effect on emulsions of the epoxy oligomer. Factors of stability of such mixed disperse systems was detected by methods of the dzetaforometriya, the rheology and the optical microscopy.