

ХИМИЯ
CHEMISTRY

УДК 678.643.42.5:667.6.620.18

Поступило в редакцию 30.01.2017

Received 30.01.2017

В. Д. Кошевар*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ОБЛАСТИ СУЩЕСТВОВАНИЯ УСТОЙЧИВЫХ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ
ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ «МАСЛО В ВОДЕ»***(Представлено членом-корреспондентом Н. Р. Прокопчуком)*

Определены области существования устойчивых концентрированных эмульсий «масло в воде» эпоксидного олигомера в зависимости от его концентрации, размеров и локализации капель дисперсной фазы. Эмульсии с концентрацией смолы ниже 50 % относятся к системам «вода в масле» низкой агрегативной устойчивости. Оптимальными по коллоидно-химическим свойствам являются эмульсии с содержанием олигомера в диапазоне 60–70 масс. %. При ДФ = 90 % уже при небольших сдвиговых нагрузках эмульсии претерпевают локальные разрывы сплошности структуры, что не позволяет им выполнять функции качественных пленкообразующих систем, несмотря на удовлетворительную кинетическую устойчивость.

Ключевые слова: эмульсия, эпоксиолигомер, дисперсная фаза, устойчивость, реология, вязкость, напряжение сдвига, скорость деформации, структура.

V. D. Koshevar*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus***AREAS OF EXISTENCE OF OIL/WATER STABLE CONCENTRATED EPOXY EMULSIONS***(Communicated by Corresponding Member N. P. Prokopchuk)*

With the application of the methods of viscometry, fotosenditometry and optical microscopy, the areas of existence of steady concentrated and high-concentrated emulsions of an epoxy oligomer depending on its concentration, sizes and localization of disperse phase drops are defined.

Keywords: emulsion, epoxy oligomer, disperse phase, stability, rheology, viscosity, shear stress, strain rate, structure.

Введение. Концентрированные и высококонцентрированные эмульсии, являющиеся представителями дисперсных систем с подвижными границами фаз, представляют собой один из наиболее ярких объектов фундаментальной коллоидной химии. Повышенный интерес к ним обусловлен не только особенностью физикохимии поверхностных явлений, но и также широкой возможностью получения таких эмульсий самого различного состава, с разнообразнейшими свойствами [1–3]. Особое внимание к концентрированным эмульсиям, или, как их иногда называют, «эмульсиям-гелям» вызвано также широким их применением в промышленности, косметологии, медицине и быту, при синтезе мезо- и микропористых материалов, пенопластов, взрывных веществ. Известно их использование в качестве альтернативной реакционной среды при химическом и ферментативном каталитическом синтезе различных соединений, в том числе и с применением нанотехнологий.

Водные эмульсии готовых полимеров (эпоксидных, полиуретановых и другие так называемые искусственные латексы) – новое в мировой практике поколение водно-дисперсионных материалов, образующих покрытия с превосходными защитными свойствами. Так, известны технические решения, позволяющие получать устойчивые искусственные латексы на основе эпокси-

дов с применением в качестве эмульгаторов различного типа поверхностно-активных веществ (ПАВ), твердых органических и минеральных частиц [4–7]. Однако несмотря на многочисленные публикации, посвященные изучению устойчивости и структурообразованию данных систем, до настоящего времени не установлены границы существования концентрированных эмульсий этих высокомолекулярных соединений в зависимости от химической природы, концентрации, размеров капель дисперсной фазы и их локализации. В отличие от композиций, состоящих из низкомолекулярных компонентов, представляющих собой вязкие жидкости, дисперсная фаза в полимерных эмульсиях формируется из компонентов с вязкоупругими свойствами, что будет несомненно сказываться на их реологическом поведении. Необходимо также заметить, что именно реологические свойства эмульсий полимеров во многом определяют возможность и их практического применения.

Цель исследования – установление границ существования седиментационно и агрегативно устойчивых концентрированных водных эпоксидных эмульсий (ВЭЭ) 1-рода в зависимости от концентрации и размеров дисперсной фазы (ДФ).

Материалы и методы исследования. ВЭЭ получали путем эмульгирования эпоксидной смолы (ЭС) ЭД-20 (ГОСТ 10587–84) на основе бисфенола-А (содержание эпоксидных групп 21,3 %, эпоксиэквивалент – $202 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$) в присутствии эмульгатора на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3МПП (Россия) (режим бисерной мельницы с применением стеклянных шариков диаметром 4 мм) при частоте скорости вращения мешалки $20 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и времени диспергирования 20 мин. В качестве эмульгатора использовали неионогенный полимерный ПАВ Emulsogen LCN-287 (алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами) производства Clariant, Германия. В качестве стабилизирующего агента применяли акриловый латекс марки PLEXTOL 540 (Германия).

Полученные ВЭ во всех случаях имели следующий состав (масс. %): дисперсная фаза (ДФ) – 30–90, эмульгатор – 4, стабилизатор – 1, вода – остальное.

Гранулометрический состав ВЭ определяли на автоматическом фотометрическом седиментометре ФСХ-4 (Россия) с программным обеспечением, который предназначен для измерения гранулометрического состава дисперсных материалов с размерами частиц в диапазоне 0,5–300 мкм. Для высоковязкой эмульсии (содержание ДФ = 90 %) распределение частиц по размеру определяли методом лазерной дифракции на лазерном анализаторе размера частиц «Analysette 22» производства Fritsch GmbH.

Реологические свойства исследуемых систем определяли на реометре «Physika MCR 101» с воздушными подшипниками (Anton Paar, Австрия) с программным обеспечением «Rheoplus» при использовании системы пластина–пластина с зазором между ними 0,05 мм. Измерение производили при температуре $(20 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$ в области скоростей деформации на сдвиг $(0,1\text{--}300) \text{ с}^{-1}$, охватывающей диапазоны гидродинамического воздействия, испытываемого системами при хранении и транспортировании $(0,1\text{--}5,0) \text{ с}^{-1}$ и перемешивании в ламинарном режиме $(10\text{--}300) \text{ с}^{-1}$. Экспериментальным путем были получены кривые вязкости $\eta_{\text{эфф}} = f(\dot{\gamma})$ и течения $\tau = f(\dot{\gamma})$, где $\dot{\gamma}$ – скорость деформации, с^{-1} ; τ – напряжение сдвига, Па; $\eta_{\text{эфф}}$ – эффективная вязкость, Па · с. При этом соблюдали стационарный режим в диапазоне установившихся скоростей сдвига. Использовали методику измерения при $\dot{\gamma} = \text{const}$ (деформирование в каждом опыте с заданной $\dot{\gamma}$, поддерживаемой для всего данного опыта постоянной: равновесные условия стационарного потока).

Фотоснимки морфологии капель дисперсной фазы были получены с применением оптического микроскопа A. Kruss Optronic GmbH MMB2300 (Германия) при увеличении 400 крат.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 представлены результаты исследования реологического поведения ВЭЭ с различной концентрацией эпоксидного олигомера. Из рис. 1 (обр. 2) следует, что 40 %-ная эмульсия представляет собой жидкообразную систему с вязкостью (η) инвариантной по отношению к изменению скорости деформации. При более высоких концентрациях смолы эмульсии ведут себя как неньютоновские жидкости. Из более ранних данных установлено, при эмульгировании олигомера ЭД-20 в водной среде с содержанием смолы менее 40 % в аналогичных условиях образуются эмульсии «вода в масле» с весьма низкой устойчивостью [4].

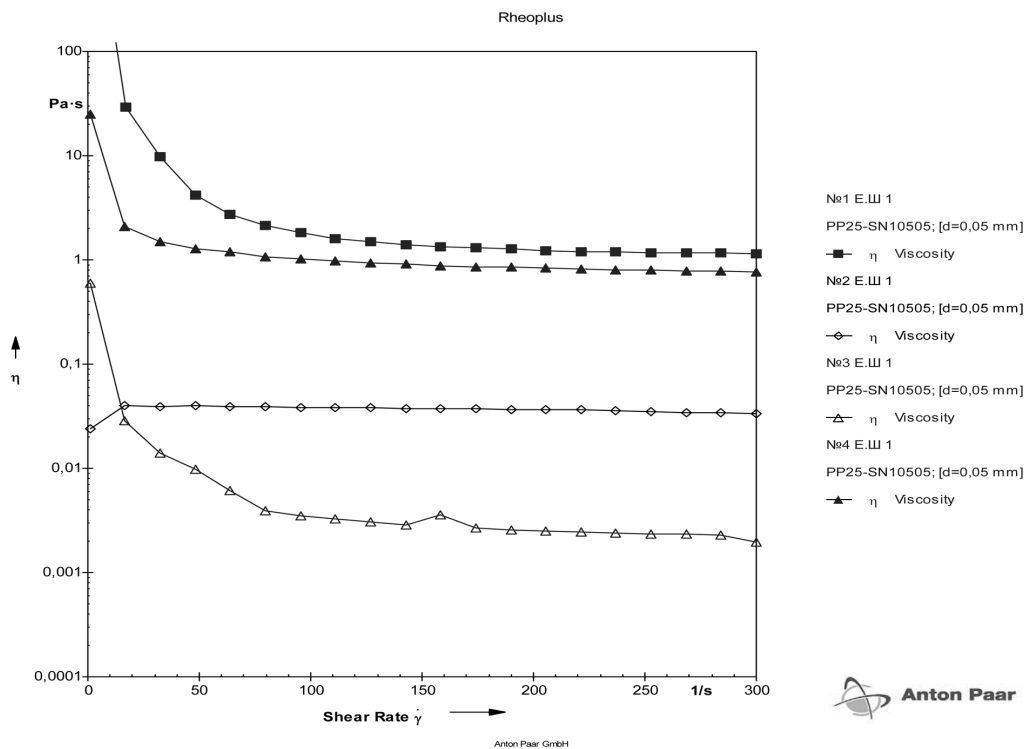


Рис. 1. Зависимость эффективной вязкости от скорости деформации эпоксидных эмульсий с различным содержанием дисперсной фазы в масс. %: 1 – 90, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 70

Fig. 1. Effective viscosity as a function of deformation rate of epoxy emulsions with different dispersion phase content, mass. %: 1 – 90, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 70

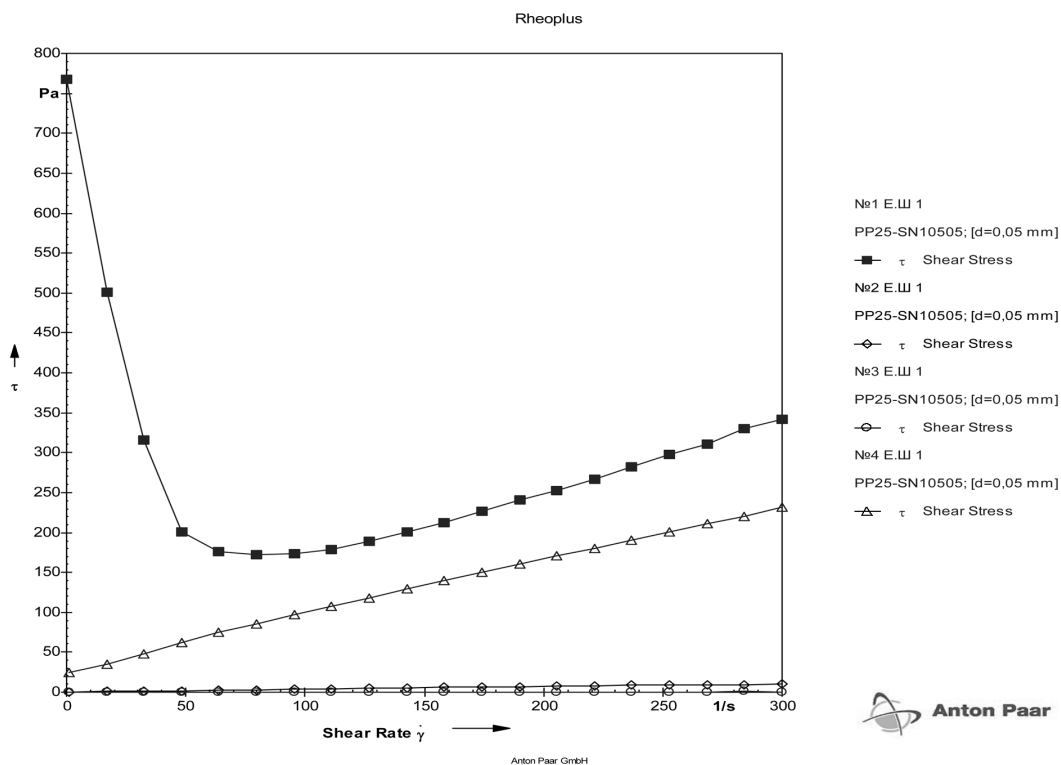


Рис. 2. Реологические кривые течения эпоксидных эмульсий масло/вода с различным содержанием дисперсной фазы, в масс. %: 1 – 90, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 70

Fig. 2. Rheological flow curves for oil/water epoxy emulsions with different dispersion phase content, mass. %: 1 – 90, 2 – 60, 3 – 40, 4 – 70

При достижении ДФ 50 % наблюдали изменения типа эмульсий. Зафиксировано значительное (от 0,04 до 46 Па · с) возрастание эффективной вязкости условно неразрушенной структуры. В образующихся 40–50 %-ных эмульсиях масло/вода через несколько часов наблюдали расслоение фаз. С увеличением скорости деформации наблюдается значительное падение этой вязкости с выходом зависимости на плато при $\dot{\gamma}$ равном 150 c^{-1} , что свидетельствует о разрушении ранее образовавшейся относительно невысокой прочности структурной сетки в результате проявляющегося межфазного взаимодействия капель смолы, разделенных прослойками дисперсионной среды, эмульгатора, микроглобул латекса и, возможно, капелек микроэмульсий. Зависимость напряжения сдвига τ от задаваемой скорости деформации $\dot{\gamma}$ для образцов с содержанием дисперсной фазы 40–60 % выражается прямыми линиями, выходящими из нулевой точки координат с очень небольшим ростом τ (Па) при увеличении $\dot{\gamma}$ (рис. 2, обр. 2, 3). С увеличением концентрации олигомера в эмульсии до 70 % ее течение приобретает вязкопластичный характер с появлением статического предела текучести τ_k , равного 25 Па (рис. 2, обр. 4). Прямопропорциональная зависимость между напряжением и скоростью сдвиговой деформации с небольшим статическим пределом текучести (ползучести) свидетельствует о невысокой прочности образуемой при данной концентрации ДФ структуры (рис. 2, обр. 4) с некоторыми элементами упругости.

Совершенно иной характер реологического поведения эмульсии наблюдали при содержании ДФ 90 %. Условная вязкость практически неразрушенной структуры такой системы возрастает на несколько порядков (рис. 1, обр. 1), а кривая зависимости τ от $\dot{\gamma}$ носит аномальный вид с выраженным минимумом при $\tau = 63 \text{ Па}$. Очень высокое значение статического предела текучести (рис. 3, обр. 1), равное 770 Па, свидетельствует о высокой прочности образующегося структурного каркаса в результате уменьшения свободного объема дисперсионной среды, сближения микро- и макрокапель, усиления их притяжения. Такая система приобретает уже заметную упру-

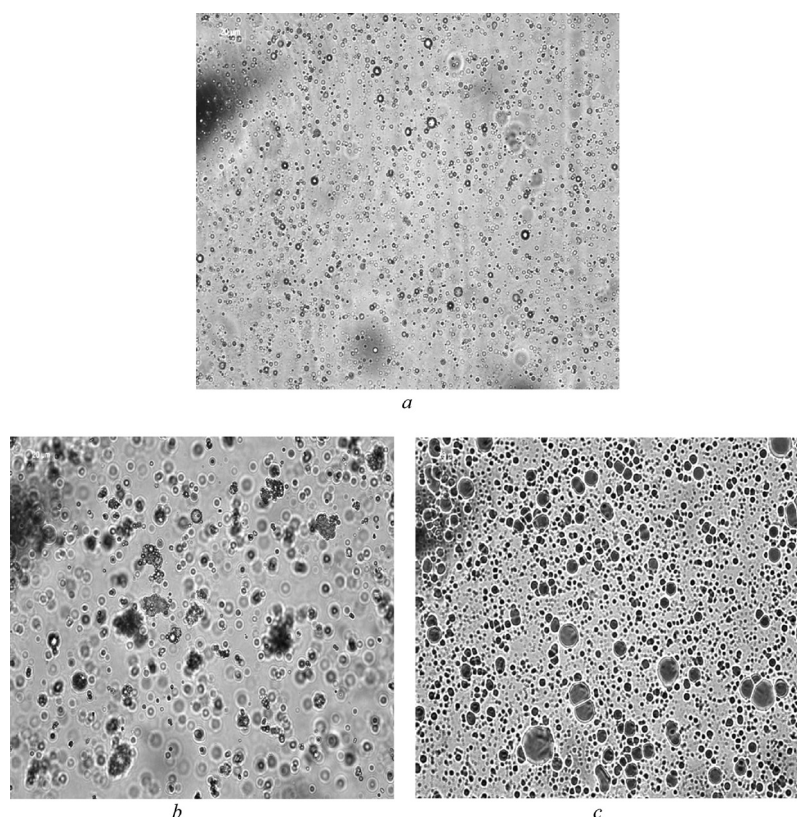


Рис. 3. Микрофотографии эмульсий масло/вода олигомера ЭД-20 с различной концентрацией дисперсной фазы (в масс. %): *a* – 60, *b* – 70, *c* – 90

Fig. 3. Microphotograph of oil/water oligomer ED-20 emulsions with different dispersion phase concentration, mass. %: *a* – 60, *b* – 70, *c* – 90

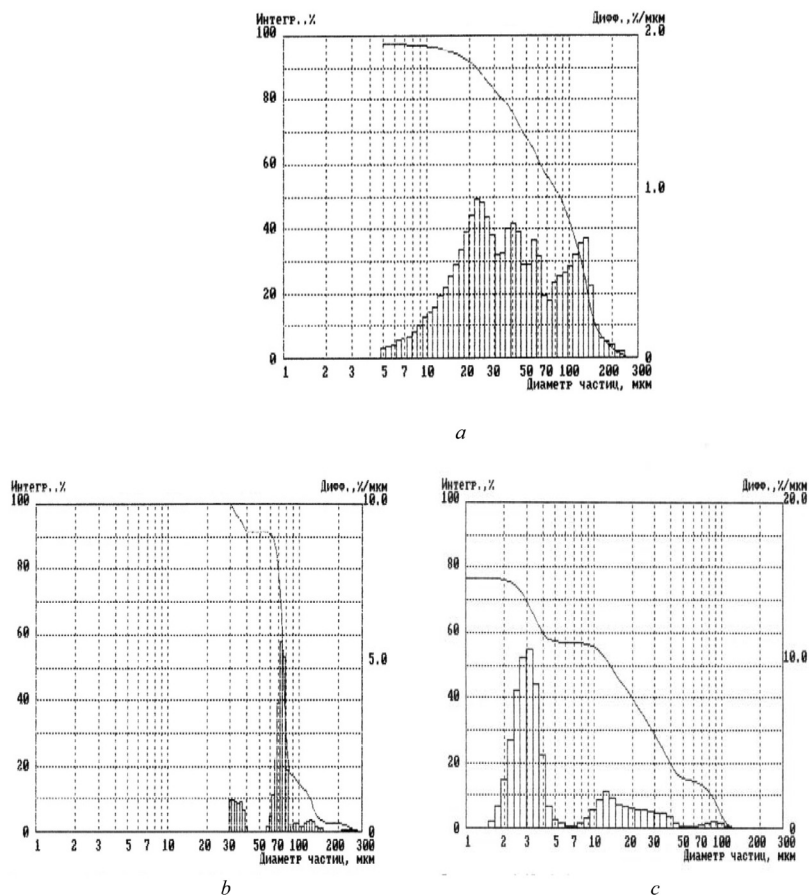


Рис. 4. Кривые распределения масс капель по размерам эмульсий ЭД-20, полученных при разной концентрации смолы, масс. %: 40 (a), 50 (b), 60 (c)

Fig. 4. Curves for the size drop mass distribution of oligomer ED-20 emulsions obtained at different resin concentration, mass. %: 40 (a), 50 (b), 60 (c)

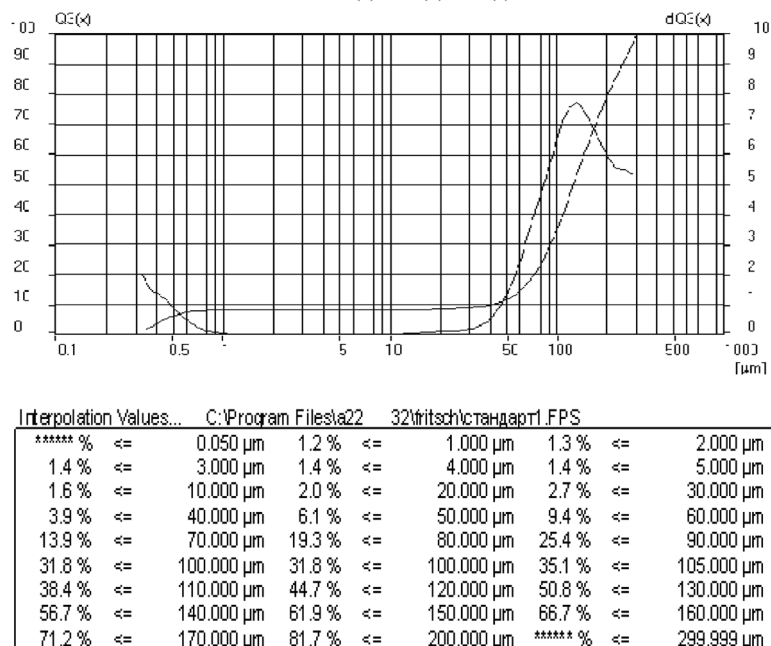


Рис. 5. Кривые распределения частиц по размерам и гранулометрический состав эмульсий эпоксида олигомера с концентрацией 90 масс. %

Fig. 5. Curves for the size particle distribution and the granulometric composition of oligomer epoxy emulsions with a concentration of 90 mass. %

гость и твердообразность. Вид кривой течения в условиях непрерывного сдвигового деформирования такой высококонцентрированной дисперсии можно объяснить разрывом сплошности структурной сетки, обнаруживаемым при малой скорости деформации (минимум на кривой течения, рис. 2, обр. 3) и невозможностью достигнуть предельного разрушения ее структурного каркаса с выходом на ньютоновское течение. Появление такого разрыва сплошности означает, что деформация структуры носит не объемный (изотропный), а местный, локальный характер (накапливается и релаксирует преимущественно в зоне границы разрыва). Эмульсия с такой концентрацией олигомера не может быть использована в качестве пленкообразующего вещества, так как при таких условиях сдвига не удается достигнуть ее оптимального динамического (изотропного) состояния, необходимого, например, при проведении процесса ее пигментирования.

Анализ фотоснимков на рис. 3 позволяет объяснить причины такого реологического поведения эмульсий эпоксидной смолы в зависимости от размеров и морфологии капель дисперсной фазы. Так, на микрофотографии эмульсии с содержанием олигомера 60 % (рис. 3, *a*) наблюдаются округлой формы капли смолы с размером 1–5 мкм, локализованные равномерно по всему объему без видимого их непосредственного контакта. При такой морфологии капель (отсутствие видимой агрегации и контакта) нельзя ожидать заметного структурообразования, что и обуславливает инвариантность системы к различным скоростям сдвига (эмульсия течет как ньютоновская жидкость). С увеличением концентрации дисперсной фазы до 70 % (рис. 3, *b*) фиксируется рост размеров капель до 7–20 мкм, сближение отдельных капель до состояния контакта, что приводит к росту межчастичного взаимодействия и появлению первых признаков структурообразования, приводящего к аномалии вязкости в виде вязко-пластичного течения.

Прочность образующейся структуры возрастает при дальнейшем повышении концентрации ЭД-20 (наблюдается существенный рост условной вязкости практически неразрушенного каркаса) (рис. 2, обр. 3), что обусловлено слиянием отдельных капель с формированием агрегатов неправильной формы. Такие образования, достигающие размеров 10–150 мкм, требуют дополнительных затрат механической энергии для их разрушения.

Ярко выраженная аномалия реологического течения 90 %-ной эмульсии, сопровождающегося нарушением сплошности структуры, обусловлена, как это вытекает из анализа рис. 3, *c*, образованием пространственного структурного каркаса, состоящего из взаимосвязанных в различных направлениях цепочек контактирующих микро- и макрокапель, и значительным ростом их числа в единице объема эмульсии. Однако несмотря на такие изменения система сохраняет относительно высокую седиментационную устойчивость (отсутствие разделения фаз), что, по-видимому, можно объяснить образованием относительно прочной структурной сетки, которая фиксирует в своих узлах макрокапли смолы, препятствуя их коалесценции. Все это свидетельствует о значительной роли структурно-механического барьера в обеспечении устойчивости таких эмульсий.

На рис. 4 приведены кривые распределения масс капель по размерам, а на рис. 5 – кривые распределения капель по размерам и гранулометрический состав эмульсий. Из рис. 4, *a* следует, что невысокая седиментационная устойчивость эмульсий масло/вода с концентрацией 40 % объясняется наличием полимодального распределения масс капель, имеющих размеры от 5 до 200 мкм. В результате крупные капли служат центрами быстрого образования коагулима. С дальнейшим увеличением содержания ЭД-20 полидисперсность эмульсии заметно снижается. Так, при концентрации 60 % (рис. 4, *b*) преобладают уже капли размером 1–5 мкм. Для 90 %-ных эмульсий наблюдается уже заметное преобладание более крупных фракций ДФ размером 50–150 мкм. Следовательно, данные фотосендитометрического анализа находятся в удовлетворительном соответствии с результатами, полученными с применением вискозиметрии и оптической микроскопии.

Заключение. Таким образом, использование методов вискозиметрии, фотосендитометрии и оптической микроскопии с большим увеличением позволило определить границы кинетически устойчивого существования концентрированных и высококонцентрированных эмульсий эпоксидного олигомера в зависимости от его концентрации, размеров и локализации капель дисперсной фазы.

Установлено, что нижняя граница существования относительно устойчивых концентрированных эпоксидных эмульсий «масло в воде» определяется содержанием дисперсной фазы (ДФ) 50 %. При уменьшении концентрации ДФ ниже 40 % получают нестабильные эмульсии «вода в масле». Оптимальными по устойчивости и реологическим свойствам являются высококонцен-

трированные дисперсные системы с содержанием олигомера в диапазоне 60–70 масс. %. Верхней границей относительно устойчивых высококонцентрированных эмульсий данного типа является их концентрация 90 масс. %. Однако такие эмульсии даже при небольших сдвиговых нагрузках претерпевают нарушение сплошности структуры, не достигая при стационарном деформировании в ламинарном режиме изотропного состояния. По этим причинам они не в состоянии выполнять функции качественных пленкообразующих систем, несмотря на их удовлетворительную кинетическую устойчивость.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № X14-012).

Acknowledgement. The work has been financially supported by the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (project no. X14-012).

Список использованных источников

1. Бабак, В. Г. Высококонцентрированные эмульсии. Физико-химические принципы получения и устойчивость / В. Г. Бабак // Успехи химии. – 2008. – Т. 77, № 8. – С. 729–755.
2. Малкин, А. Я. Высококонцентрированные эмульсии. Особенности реологических свойств и течения. Роль концентрации и размера капель / А. Я. Малкин // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 206–219.
3. Неньютоновское поведение концентрированных эмульсий, стабилизированных глобулярным белком в присутствии неионного ПАВ / С. Р. Деркач [и др.] // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, № 6. – С. 769–776.
4. Кошевар, В. Д. Свойства и применение водных дисперсий эпоксидного олигомера, полученных в присутствии эмульгаторов различного типа / В. Д. Кошевар // ЖПХ. – 2013. – Т. 86, № 7. – С. 1148–1154.
5. Шинкарева, Е. В. Влияние адсорбции неионных поверхностно-активных веществ на стабилизирующую способность латексов при получении эпоксидных эмульсий / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, О. А. Пликус // ЖПХ. – 2012. – Т. 85, № 8. – С. 1348–1355.
6. Кошевар, В. Д. Процессы эмульгирования промышленного олигомера и отверждения его водной дисперсии с целью получения защитных покрытий / В. Д. Кошевар // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 3. – С. 131–138.
7. Кошевар, В. Д. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами органической природы / В. Д. Кошевар // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2014. – Т. 58, № 6. – С. 68–73.

References

1. Babak V. G. Highly concentrated emulsions. Physicochemical principles of the preparation and stability. *Russian Chemical Reviews*, 2008, vol. 77, no. 8, pp. 683–708. doi.org/10.1070/rc2008v077n08abeh003794.
2. Masalova I., Malkin A. Ya. Peculiarities of rheological properties and flow of highly concentrated emulsions: the role of concentration and droplet size. *Colloid Journal*, 2007, vol. 69, no. 2, pp. 185–197. doi.org/10.1134/s1061933x0702007x.
3. Derkach S. R., Levachev S. M., Kukushkina A. N., Novoselova N. V., Kharlov A. E., Matveenko V. N. Non-Newtonian behavior of concentrated emulsions stabilized with globular protein in the presence of nonionic surfactant. *Colloid Journal*, 2006, vol. 68, no. 6, pp. 700–706. doi.org/10.1134/s1061933x06060056.
4. Koshevar V. D. Properties and use of aqueous dispersions of an epoxy oligomer, prepared in the presence of various emulsifiers. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2013, vol. 86, no. 7, pp. 1081–1087. doi.org/10.1134/s1070427213070227.
5. Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Plikus O. A. Effect of adsorption of nonionic surfactants on the stabilizing ability of latexes in preparation of epoxy emulsions. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2012, vol. 85, no. 8, pp. 1282–1288. doi.org/10.1134/s1070427212080241.
6. Koshevar V. D. Processes of emulsification of industrial oligomer and solidification of its aqueous dispersion for the purpose of obtaining protective coatings. *Khimicheskaya promyshlennost'* [Industry & Chemistry], 2014, vol. 91, no. 3, pp. 131–138 (in Russian).
7. Koshevar V. D. Stabilization of water dispersion of an epoxy oligomer by microparticles of the organic nature. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2014, vol. 58, no. 6, pp. 68–73 (in Russian).

Информация об авторах

Кошевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, корп. 1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by.

Information about the authors

Koshevar Vasilii Dmitrievich – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9, Bld. 1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by.

Для цитирования

Кошевар, В. Д. Области существования устойчивых концентрированных эпоксидных эмульсий «масло в воде» / В. Д. Кошевар // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 32–38.

For citation

Koshevar V. D. Areas of existence of oil/water stable concentrated epoxy emulsions. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 2, pp. 32–38 (in Russian).