

КАЛОИДНАЯ ХИМИЯ
COLLOIDAL CHEMISTRY

УДК 667.057.63

Поступила в редакцию 01.11.2016
Received 01.11.2016

В. Г. Шкадрецова, В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, Ю. В. Шикунова

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ КОАЛЕСЦЕНТА
НА ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВОДНОЙ ЭПОКСИДНОЙ ДИСПЕРСИИ**

Аннотация. Исследовано влияние коалесцентов различных по химическому составу на свойства эпоксидной водной дисперсии и отвердителя и полученных из них пленок. Установлен вид и количество коалесцента для формирования покрытий по качеству, не уступающих органоразбавляемым аналогам.

Ключевые слова: водно-дисперсионная композиция, коалесцент, отверждение

Для цитирования. Влияние химической природы коалесцента на пленкообразующие свойства водной эпоксидной дисперсии / В. Г. Шкадрецова [и др.] // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 1. – С. 32–36.

V. G. Shkadretsova, V. D. Koshevar, I. P. Kazhuro, J. V. Shikunova

*Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus,
Minsk, Belarus*

**EFFECT OF THE CHEMICAL NATURE OF COALESCENT ON FILM-FORMING PROPERTIES
OF THE WATER EPOXY DISPERSION**

Abstract. The effect of coalescents of the different chemical composition on the properties of water epoxy dispersions and a hardener, as well as the films obtained from them, is investigated. The type and quantity of coalescent for formation of the coatings which are not conceding on quality to organic analogs is established.

Keywords: water dispersed composition, coalescent, curing

For citation. Shkadretsova V. G., Koshevar V. D., Kazhuro I. P., Shikunova J. V. Effect of the chemical nature of coalescent on film-forming properties of the water epoxy dispersion. *Vestsi Natsyional'nei akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk=Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 1, pp. 32–36 (In Russian).

Введение. При изготовлении коррозионностойких материалов для защиты металлических и бетонных конструкций, эксплуатируемых в средах разной агрессивности, широко используют пленкообразователи на основе эпоксидных смол, в том числе и их водные дисперсии (искусственные латексы).

Водно-дисперсионные эпоксидные композиции образуют в ряде случаев покрытия с менее эффективным защитным действием против химической коррозии по сравнению с традиционными эпоксидными составами на органических растворителях. Однако, как видно на примерах многочисленных композиций с применением синтетических латексов, всегда существует возможность путем введения различных вспомогательных компонентов получить декоративно-защитные материалы высокого качества.

Известно, что после смешивания обоих компонентов водной эпоксидной системы (эмульсии смолы и отвердителя) начинается реакция отверждения, сопровождающаяся одновременно процессами химической сшивки макромолекул и коалесценцией их капель с образованием пленки. В результате увеличивается молекулярный вес, постепенно возрастает температура стеклования. Минимальная температура пленкообразования должна превышать температуру стеклования

полимерных молекул. Если же температура отверждения ниже температуры пленкообразования, то полимерные капли не могут соединяться надлежащим образом и в результате получаются неравномерные покрытия с низкими эксплуатационными свойствами.

Минимальную температуру пленкообразования можно снизить за счет введения так называемых коалесцентов. Коалесценты сходны с пластификаторами по механизму действия, но осуществляют не внутри-, а межпачечную пластификацию глобул и удаляются после формирования пленки. Непосредственная задача коалесцента – обеспечение после испарения растворителя (воды) объединения капель дисперсии в однородный слой полимерной пленки. Это позволяет значительно улучшить качественные показатели покрытий, уменьшая при этом их пористость, водопоглощение, стойкость к истиранию, твердость и другие свойства.

Кроме типа коалесцента на эффективность процесса коалесценции могут влиять коллоидно-химические показатели дисперсии или эмульсии, обусловленные природой и количеством введенного эмульгатора, межфазное натяжение, размер частиц и др. Ко всем перечисленным факторам в эпоксидных материалах добавляется еще и природа, и количество отвердителя, механизм взаимодействия его со смолой. Таким образом, многообразие причин, влияющих на внешний вид и свойства формируемого покрытия, требует индивидуального подхода при создании композиции с нужной функциональной пригодностью.

Материалы и методы исследования. Объекты исследования: водная дисперсия эпоксидного олигомера ЭД-22 с высокомолекулярным эмульгатором неионогенного типа [1]; отвердитель «Telalit 180», представляющий собой растворимый в воде аддукт эпоксидной смолы в смеси с аминами с добавлением вспомогательных растворителей (аминное число 130–150 мг КОН/г); типы используемых коалесцентов и их свойства приведены в табл. 1. Все вышеуказанные коалесценты обладают гидролитической устойчивостью и широко используются в лакокрасочной отрасли, так как в различной степени снижают минимальную температуру пленкообразования.

Таблица 1. Физико-химические свойства коалесцентов

Table 1. Physicochemical properties of the coalescents

Торговое название	Химическое соединение	Химическая формула	Молекулярная масса, г/моль	Растворимость, мас.%		Т _{кин} , °С
				в воде	вода	
Бутилцеллозольв	Монобутиловый эфир этиленгликоля	C ₆ H ₁₄ O ₂	118,2	∞	∞	171
Dovanol PnB	<i>n</i> -Бутиловый эфир пропиленгликоля	C ₇ H ₁₆ O ₂	132,2	5,5	18,5	171
Dovanol DPnB	Моно <i>n</i> -бутиловый эфир дипропиленгликоля	C ₁₀ H ₂₂ O ₃	190,3	4,5	14	229
Dalpad Filmer	Смесь бутилового эфира трипропиленгликоля и бутилового эфира тетрапропилен гликоля	–	138,2	2,5	10	244
Nexcoat 795	Изомерическая смесь 2,2,4-триметил-1,3-пентадиол-моноизобутирата	–	–	0,9	–	254

Для изучения свойств получаемых покрытий применялись следующие методы: твердость покрытия определяли методом маятникового прибора по Кёнигу (прибор ТМЛ 2124, Россия); степень отверждения находили методом экстракции в ацетоне на аппарате Соклет, основанный на способности растворимой части пленки (золь-фракция) экстрагироваться растворителем из полимерной сетки (гель-фракция), и заключается в количественном определении золь-фракции; водопоглощение пленок (набухание) W (%) рассчитывали по формуле:

$$W = 100(m_1 - m)/m,$$

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

Пленки из исследуемых дисперсий эпоксидного олигомера получали по ГОСТу 14243 (метод 2) путем отделения слоя отвержденного материала от подложки, в качестве которой использовали листы полиэтилена толщиной 1 мм. Состав наносили в один слой аппликатором с глубиной щели 200 мкм. Пленки отделяли от подложки после отверждения в течение 7 сут при температуре 20 °С. Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм.

Для определения оптимального массового соотношения эпоксидная дисперсия–коалесцент был получен ряд композиций с содержанием коалесцента 3 % и изучены после отверждения их физико-химические свойства. Во всех опытах содержание эпоксидной дисперсии и отвердителя было неизменным.

Результаты и их обсуждение. На рис. 1 приведена зависимость степени отверждения пленок от химической природы коалесцента и времени отверждения при температуре 20 ± 2 °C через 7 и 30 сут.

Как следует из рисунка, наименьшая степень отверждения у состава, не содержащего коалесцент. Введение коалесцентов повышает степень отверждения в среднем на 10 %. Исключение составляет бутилцеллозольв, который практически не оказывает влияния на этот параметр. Максимальное отверждение достигается при введении *n*-бутилового эфира пропиленгликоля (Dovanol PnB) 90,6 %.

Результатом осуществляемой коалесценции является формирование равномерной прозрачной пленки, обладающей оптимальными свойствами. На рис. 2 продемонстрирован характер изменения твердости формируемых пленок во времени для различных коалесцентов. Из рисунка видно, что в начальный момент измерений твердость пленок с коалесцентами бутилцеллозольв и Dovanol DPnB ниже, чем у состава без коалесцентов. Составы же с Nexcoat 795, Dalpad Filmer и Dovanol PnB, напротив, отличаются более высокой твердостью в сравнении с контрольным. Наибольшую твердость имеют пленки с Dovanol PnB (рис. 2, кривая б).

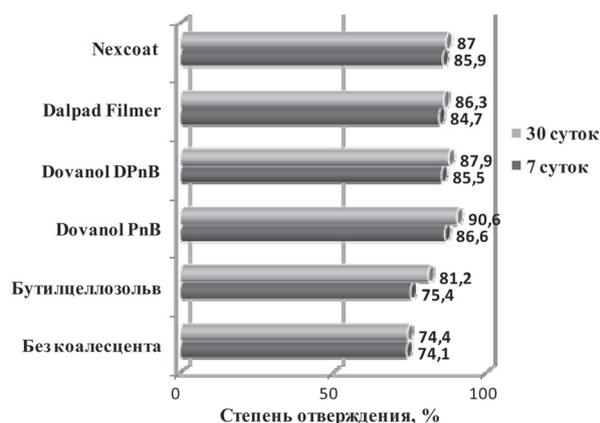


Рис. 1. Степень отверждения пленок при введении 3 % коалесцента

Fig. 1. Curing degree of the films with the addition of 3 % coalescent

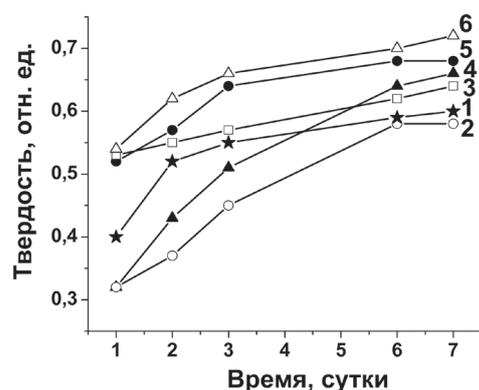


Рис. 2. Изменение твердости пленки во времени в зависимости от коалесцента: 1 – без коалесцента, 2 – Dovanol DPnB, 3 – Nexcoat 795, 4 – бутилцеллозольв, 5 – Dalpad Filmer, 6 – Dovanol PnB

Fig. 2. Change of film hardness in time depending on the coalescent: 1 – without coalescent, 2 – Dovanol DPnB, 3 – Nexcoat 795, 4 – butyl cellosolve, 5 – Dalpad Filmer, 6 – Dovanol PnB

Увеличение времени выдержки в воде до 30 сут значительно повышает водопоглощение контрольного образца и пленки с бутилцеллозольвом (свыше 9 %), минимальное водопоглощение имеет состав с Dovanol PnB (3,9 %). Таким образом, Dovanol PnB более чем в два раза снижает водопоглощение по отношению к составу без коалесцента.

Далее необходимо было установить оптимальное содержание *n*-бутилового эфира пропиленгликоля в смеси эпоксидная водная дисперсия–отвердитель (рис. 4), не препятствующее степени отверждения. Как видно из рис. 4, введение этого же коалесцента до 2 % практически не влияет на степень отверждения, а при 3 % достигается максимальная степень отверждения. Эти данные согласуются с данными по изменению твердости покрытия, представленными на рис. 5, а. Из рисунка следует, что введение Dovanol PnB в количестве до 3 % повышает твердость пленок в сравнении с контрольным образцом, а затем идет снижение этого показателя.

Далее необходимо было установить оптимальное содержание *n*-бутилового эфира пропиленгликоля в смеси эпоксидная водная дисперсия–отвердитель (рис. 4), не препятствующее степени отверждения. Как видно из рис. 4, введение этого же коалесцента до 2 % практически не влияет на степень отверждения, а при 3 % достигается максимальная степень отверждения. Эти данные согласуются с данными по изменению твердости покрытия, представленными на рис. 5, а. Из рисунка следует, что введение Dovanol PnB в количестве до 3 % повышает твердость пленок в сравнении с контрольным образцом, а затем идет снижение этого показателя.

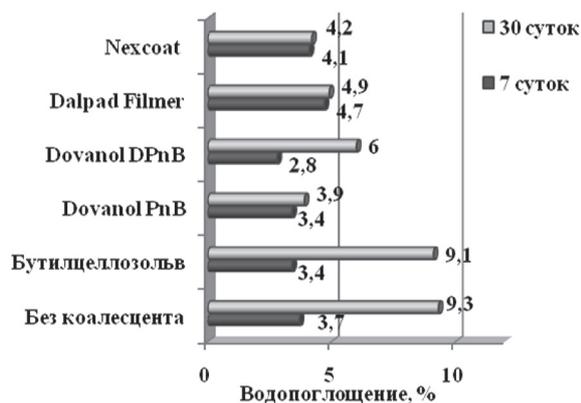


Рис. 3. Водопоглощение пленок при введении 3 % коалесцента

Fig. 3. Water absorption of the films with the addition of 3 % coalescent

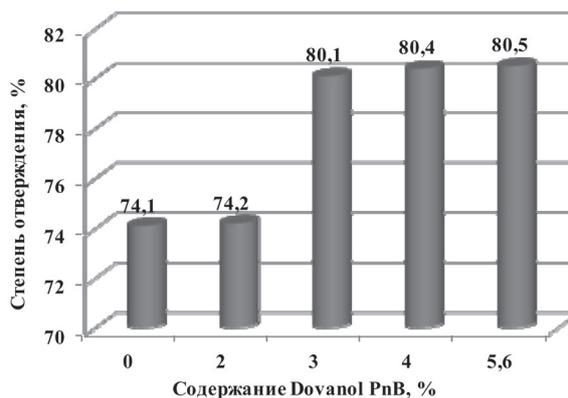


Рис. 4. Степень отверждения составов при различном содержании Dovanol PnB

Fig. 4. Curing degree of the compositions for different concentrations of Dovanol PnB

Для получения сведений о возможности нанесения исследуемых составов различными способами (облив, окувание, кисть, распыление) были построены зависимости динамической вязкости от скорости сдвига в диапазоне скоростей сдвига (0–300) с⁻¹ (рис. 5, б).

Так, у состава без коалесцента (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 до (1,0–1,6) Па·с, а ньютоновское течение начинается при более низкой скорости сдвига (50 с⁻¹) с вязкостью полностью разрушенной структуры 0,3 Па·с. В практическом применении это проявляется в возможности использования для формирования покрытий всех перечисленных выше способов. Дальнейшее увеличение концентрации Dovanol PnB приводит к возрастанию вязкости, ухудшению внешнего вида покрытия при нанесении кистью или наливом.

В табл. 2 приведены сравнительные данные некоторых характеристик свободных пленок и покрытий на стальной поверхности (08кп), полученных с применением водной дисперсии смолы ЭД-22, содержащей коалесцент Dovanol PnB (образец № 1) и жидкой композиции этой же смолы в активном разбавителе (диглицидиловый эфир полиоксипропиленгликоля) (образец № 2) [2].

Сравнительный анализ показывает, что пленки и покрытия на основе водной дисперсии ЭС с коалесцентом не уступают своим органорастворимым аналогам.

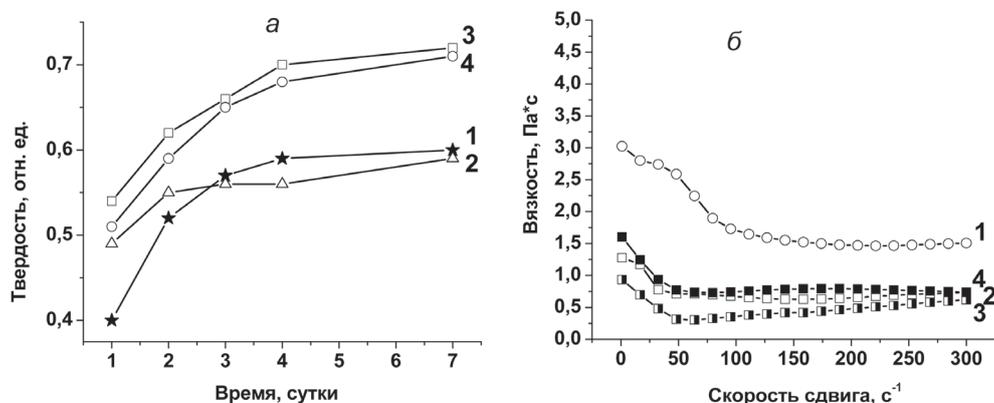


Рис. 5. Изменение твердости покрытий во времени (а) и зависимость вязкости от скорости сдвига (б) составов с различным содержанием Dovanol PnB, %: 1 – без коалесцента; 2 – 2; 3 – 5,6 и 4 – 3

Fig. 5. Change in the hardness of the coatings in time (a) and viscosity versus shear rate (b) of the compositions with different content of Dovanol PnB, %: 1 – without coalescent; 2 – 2; 3 – 5.6 and 4 – 3

Таблица 2. Сравнительные данные свободных пленок и покрытий

Table 2. Comparative data of free films and coatings

Наименование материалов	Водопоглощение, %		Адгезия, балл	Твердость, отн. ед.	Внешний вид после выдержки покрытия в 3 %-ном NaCl при 20 °С в течение 7 сут
	1 сут	7 сут			
Свободная пленка № 1	2,8	4,1	–	–	–
Свободная пленка № 2	2,65	5,0	–	–	–
Покрытие № 1	–	–	1	0,7	Без изменений
Покрытие № 2	–	–	1–2	0,5–0,6	Пузыри на площади 95 %, подпленочная коррозия

Выводы. Установлены закономерности влияния различных по химическому составу коалесценто- (на степень отверждения, водопоглощение, твердость, реологические свойства, устойчивость покрытия к 3 %-ному раствору NaCl). Показано, что наилучший результат был достигнут при введении в дисперсию Dovanol PnB в количестве 3–4 %: степень отверждения достигла 90,6 %, твердость пленки и покрытий – до 0,7 отн.ед., водопоглощение в течение 30 сут – 3,9 %, предельное напряжение сдвига при переходе течения дисперсий от неньютоновского к ньютоновскому – 50 с^{-1} . Эти результаты, а также сравнительные данные характеристик полученных пленок и покрытий с применением исследуемых дисперсий органорастворимых аналогов свидетельствуют о хороших пленкообразующих свойствах водоразбавляемых систем.

Список использованных источников

1. Бусел, Д. А. Получение водных дисперсий эпоксидного олигомера с применением различных эмульгаторов / Д. А. Бусел, В. Г. Шкадрецова, В. Д. Кошевар // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2015. – № 1. – С. 23–26.
2. Головков, П. В. Влияние активного разбавителя на защитные свойства эпоксидных покрытий / П. В. Головков, Н. П. Короткова, И. И. Потапочкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 6. – С. 18–21.

References

1. Busel D. A., Shkadretsova V. G., Koshevar V. D. Preparation of epoxy oligomer dispersions using emulsifiers. *Vesci Nacyanal'naj akademii navuk Belarusi. Serya himichnyh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2015, no. 1, pp. 23–26 (in Russian).
2. Golovkov P. V., Korotkova N. P., Potapochkina I. I. Influence of the type of active solvent on protective properties of epoxy coatings. *Lakokrasochnie materialy i ikh primenenie = Russian Coatings Journal*, 2008, no. 6, pp. 18–21 (in Russian).

Информация об авторах

Шкадрецова Валентина Георгиевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

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

Кажуро Ирина Павловна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: anirina@igic.bas-net.by

Шикунова Юлия Владимировна – мл. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9, к.1, 220072, Минск, Республика Беларусь).

Information about the authors

Valentina G. Shkadretsova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).

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

Irina P. Kazhuro – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: anirina@igic.bas-net.by

Julia V. Shikunova – Junior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus).