

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 678.643.42.5 : 667.6.620.18

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

Поступила в редакцию 11.06.2019

Received 11.06.2019

В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадретова, Д. А. Бусел, И. П. Кажуро

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

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ И НОВЫЕ ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ

Аннотация. Явление сильной стабилизации концентрированных водных дисперсий (эмульсий) полимеров коллоидными частицами органической природы (микрочастицами синтетических латексов), не сопровождающееся значительным повышением эффективной вязкости, открыло, во-первых, возможности осуществления процессов пигментирования их при невысоких энергетических затратах с достижением максимальной текучести (динамического состояния, отвечающего условиям интенсификации гетерогенных химико-технологических процессов) и, во-вторых, определило направления дальнейшего исследования в этой области. Так, в отличие от классического способа стабилизации эмульсий минеральными микрочастицами, адсорбирующимися непосредственно на поверхности их капель, микрочастицы органического происхождения взаимодействуют с ними через прослойку дисперсионной среды, локализуясь в непосредственной близости дисперсной фазы и сохраняя тем самым высокую подвижность межфазных границ. В этой связи в дальнейшем требует проверки на различных системах предложенный метод прогнозирования типа эмульсий полимеров с учетом контактного угла и площади смачивания поверхности твердых частиц стабилизатора водой и полимером. Полученные данные фундаментального значения позволили также предложить новые варианты применения стабилизированных концентрированных искусственных латексов для решения ряда прикладных задач.

Ключевые слова: дисперсии полимеров, эпоксидные смолы, стабилизация, латексы, микрочастицы, устойчивость, вязкость

Для цитирования. Перспективы развития исследований и новые области применения концентрированных искусственных латексов / В. Д. Кошевар [и др.] // Вестн. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2019. – Т. 55, № 3. – С. 318–328. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

V. D. Koshevar, V. G. Shkadretsova, D. A. Busel, I. P. Kazhuro

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

PROSPECTS OF RESEARCH DEVELOPMENT AND NEW APPLICATIONS OF CONCENTRATED ARTIFICIAL LATEXES

Abstract. The phenomenon of strong stabilization of concentrated aqueous dispersions (emulsions) of polymers by colloidal particles of organic nature (microparticles of synthetic latexes), not accompanied by a significant increase in effective viscosity, opened, firstly, the possibility of carrying out the processes of pigmentation them at low energy costs with a maximum yield (dynamic state, meets the conditions of intensification of heterogeneous chemical-technological processes) and, secondly, determined the directions of further research in this area. So, in contrast to the classical method of emulsion stabilization by mineral microparticles adsorbed directly on the surface of their droplets, microparticles of organic origin interact with them through an interlayer of the dispersion medium, localizing in the immediate vicinity of the dispersed phase and thus maintaining a high mobility of the interphase boundaries. In this regard, the proposed method for predicting the type of emulsions of polymers, taking into account the contact wetting angle and the wetting area of the surface of solid particles of a stabilizer with water and a polymer, requires further verification on various systems. The obtained data of fundamental importance also allowed us to propose new applications of stabilized concentrated artificial latexes for solving applied problems.

Keywords: polymer dispersions, epoxy resins, stabilization, latexes, microparticles, stability, viscosity

For citation. Koshevar V. D., Shkadretsova V. G., Busel D. A., Kazhuro I. P. Prospects of research development and new applications of concentrated artificial latexes. *Vesti Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2019, vol. 55, no. 3, pp. 318–328 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2019-55-3-318-328>

Введение. Водные дисперсии (ВД) промышленных полимеров (искусственные латексы) нашли широкое применение в качестве пленкообразующих агентов при изготовлении лакокрасочных материалов, герметиков, клеев, композитов различного функционального назначения [1, 2]. В последнее время повышенный интерес вызывают дисперсии с высоким содержанием полимерной дисперсной фазы (ДФ) не менее 60 мас.%. Это связано с необходимостью снижения энерго-

затрат на сушку покрытий из таких пленкообразователей, увеличения производительности оборудования и снижения расходов на их транспортирование. Однако при получении высококонцентрированных латексов возникает ряд технологических проблем: увеличение концентрации ДФ приводит к росту вязкости системы, к снижению ее агрегативной и седиментационной устойчивости [3–6]. Высокая вязкость затрудняет процессы получения и переработки концентрированных водных дисперсий (например, возникают сложности при перемешивании и снятии выделяемого тепла, которое может накапливаться и вызвать инверсию фаз). Недостаточная устойчивость их может привести к образованию коагулюма или фазовому расслоению дисперсии.

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 органической природы, позволили продвинуться вперед при решении этой сложной проблемы [7, 8]. Так, были получены высокостабильные концентрированные дисперсии эпоксидных смол (ЭС) с невысокой эффективной вязкостью, переходящей при незначительных сдвиговых нагрузках в ньютоновскую [9–11].

В ближайшей перспективе необходимо рассмотреть круг 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 структурированных дисперсий в динамических условиях с обоснованием путей достижения максимальной текучести при полном их дезагрегировании. Кроме того, в числе новых перспективных направлений физико-химической механики концентрированных водных дисперсий (эмульсий) полимеров является установление механизма растекания данных структурированных систем на различных поверхностях и разработка новых методов реализации химико-технологических процессов в высококонцентрированных и высокодисперсных системах.

Основная часть. В результате проведенных нами систематических исследований удалось достигнуть высокой устойчивости высококонцентрированных дисперсий полимеров с применением дополнительной стабилизации их твердыми микрочастицами органической природы: дисперсий синтетических полимеров (латексов). Было установлено, что введение в концентрированные ВД ЭС, микрочастиц латексов, размером 100–500 нм в количестве 1–3 мас.% от массы эпоксиолигомера приводит к получению достаточно устойчивых систем первого рода. Стабилизированная акриловым латексом (АЛ) ВД ЭС является близкой к монодисперсной с преимущественным размером капель 0,1–7 мкм. Латексы другой химической природы оказывают несколько меньшее стабилизирующее действие, чем АЛ. В дисперсионной среде микрочастицы латекса локализуются вблизи более крупных капель ЭС, образуя своеобразные цепочечные структуры, препятствующие их взаимодействию и коалесценции (рис. 1, *a*) без непосредственного адгезионного контакта с ними, в отличие от того, как это происходит при стабилизации капель минеральными порошками (рис. 1, *b*). Установлено, что защитная эффективность синтетических

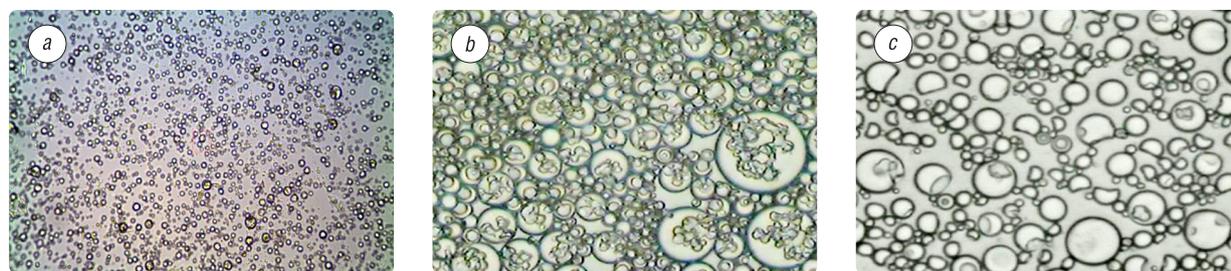


Рис. 1. Микрофотографии водной дисперсии эпоксидной смолы, полученной с использованием НПВ и стабилизаторов: акрилового латекса (*a*), микрочастиц аэросила (*b*), полимера неионогенного типа в бутилдигликоле (*c*) или его смеси с раствором неионогенных низкомолекулярного ПАВ и полиуретана в воде. Концентрация эпоксидного олигомера составила 75 %

Fig. 1. Micrographs of an aqueous dispersion of an epoxy resin obtained using nonionic surfactants and stabilizers: acrylic latex (*a*), microparticles of aerosil (*b*), a nonionic type polymer in butyldiglycol (*c*) or its mixture with a solution of nonionic low molecular weight surfactant and polyurethane in water. The concentration of epoxy oligomer was 75 %

латексов зависит не только от их химической природы, но и от соотношения размеров капель смолы и частиц стабилизатора, их относительных концентраций, от величины адсорбции НПАВ ненасыщенной поверхностью микрочастиц латекса.

Дисперсия, полученная с применением в качестве соэмульгатора водного раствора алкилполиэтиленгликолевого эфира этиленоксида (ВД-1), достаточно устойчива, однако в структуре дисперсии присутствуют агломераты до 100 мкм, являющиеся центрами коагуляции, что приводит к постепенному разрушению дисперсии, делает невозможным дальнейшее его применение. Дисперсии первого рода, имеющие длительный период устойчивости, получаются с применением в качестве эмульгатора-стабилизатора полимера неионогенного типа в бутилдигликоле (ВД-2) или его смеси с раствором неионогенных низкомолекулярного ПАВ и полиуретана в воде (ВД-3). Это обусловлено значительным преобладанием фракций капель в диапазоне 0,1–5,0 мкм и достаточно прочной защитной оболочкой, их окружающей (рис. 2, 3). Дисперсионная среда в таких системах содержит комбинацию низко- и высокомолекулярных ПАВ. Низкомолекулярные ПАВ эффективнее снижают поверхностное натяжение дисперсионной среды, а высокомолекулярные включают стерический и гидродинамический факторы устойчивости [2].

Фотоснимки тонких слоев дисперсий, содержащих полимерную эмульгирующую и стабилизирующую добавку (рис. 1, с), характеризуются 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 поверхностей капель заполнены ассоциатами из макромолекул уретанового полимера, имеющих коэффициент преломления близкий к таковому для дисперсионной среды и поэтому не создающий контраст на фотоснимке. Если они покрывают часть капель смолы, локализуясь на их поверхности, то это создает иллюзию усеченности формы капель. Таким образом, имеются явные различия в механизмах стабилизации высококонцентрированных дисперсий искусственных латексов для всех используемых типов стабилизаторов (рис. 1).

Прочность адсорбционного слоя на межфазной границе вода/масло, содержащего эмульгатор и стабилизирующие добавки, а также взаимодействие капель смолы, можно оценить, исследуя реологические свойства систем. На рис. 4 представлены реологические кривые трех видов ВД ЭС. Откуда видно, что данные системы представляют неньютоновские вязкопластичные жидкости небольшой прочности, течение которых начинается сразу же при скорости сдвига $D_r > 0$. Как видно из рис. 4, кривые 1, 1' и 2, 2' характерны для структурированных жидкостей без статического предела текучести. Кривые 3, 3' описывают поведение структурированных систем со статическим пределом текучести $\tau \approx 25$ Па. Этот состав имеет заметно более высокую эффективную вязкость, которая снижается с 320 до 160 мПа·с в данном диапазоне изменения скорости деформации, что можно объяснить разрушением структурного каркаса на отдельные ассоциаты, ориентирующиеся в направлении сдвига. Установленный факт свидетельствует о невысокой прочности структур, образующихся в концентрированных эмульсиях 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.

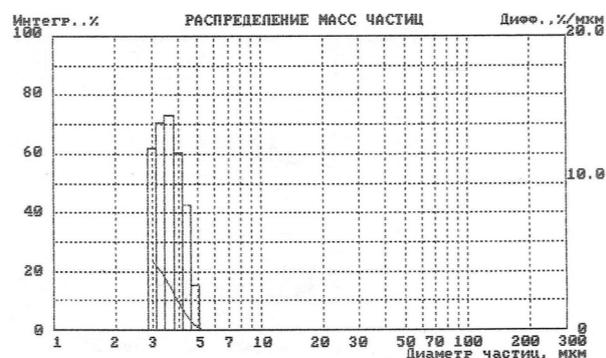


Рис. 2. Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их массы в дисперсии (ВД-3)

Fig. 2. Diagram of the particle size distribution depending on their mass in the dispersion (VD-3)



Рис. 3. Диаграмма распределения частиц по размеру в зависимости от их количества в дисперсии (ВД-3)

Fig. 3. Diagram of the distribution of particle size depending on their amount in the dispersion (VD-3)

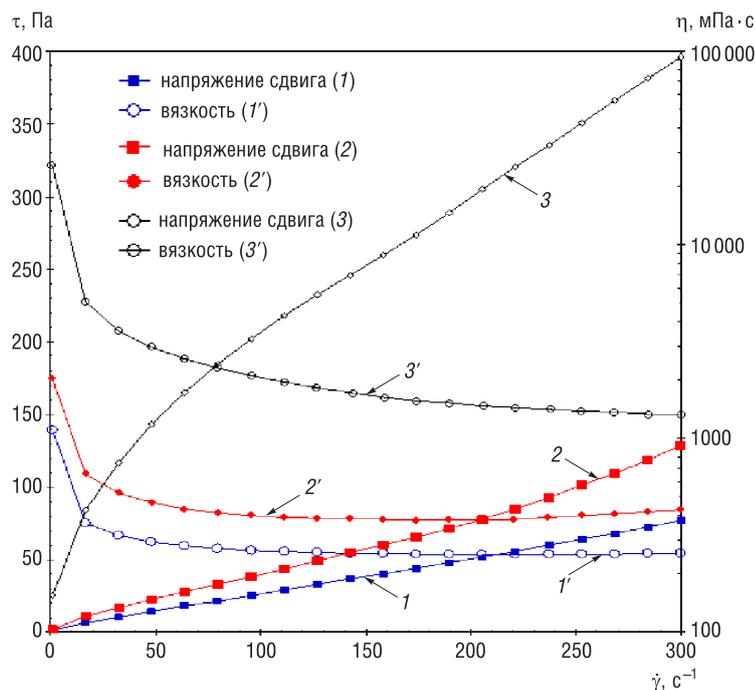


Рис. 4. Зависимость напряжения сдвига и динамической вязкости от скорости сдвига для дисперсий ВД-1 (1, 1'); ВД-2 (2, 2') и ВД-3 (3, 3')

Fig. 4. The dependence of shear stress and dynamic viscosity on shear rate for dispersions VD-1 (1, 1'); VD-2 (2, 2') and VD-3 (3, 3')

Данные, полученные нами и другими исследователями, свидетельствуют о том, что представления о механизме эмульгирующего действия низкомолекулярных ПАВ могут быть применимы также для описания устойчивости эмульсий Пикеринга (с твердыми стабилизаторами). В этом случае аналогом гидрофильно-липофильного баланса для твердых частиц радиусом R может служить отношение площадей поверхности твердой частицы, смачиваемой водой и маслом $HLB = S_w/S_m = (1 + \cos\theta)/(1 - \cos\theta)$, где S_w – поверхность частиц стабилизатора, смачиваемая водой; S_m – поверхность, смачиваемая маслом; θ – контактный угол смачивания (КУС). В случае гидрофильных частиц КУС на границе раздела масло/вода ($< \pi/2$) такие частицы лучше смачиваются водой, чем маслом и стабилизируют эмульсии масло/вода ($HLB > 1$). В случае гидрофобных частиц θ – тупой ($> \pi/2$) и $HLB < 1$ ими стабилизируются эмульсии второго рода вода/масло. При угле смачивания равном 90° (сбалансированное смачивание) будут получаться неустойчивые множественные эмульсии.

Таким образом, полученные нами экспериментальные данные фундаментальной направленности позволили создать определенную научную базу для получения концентрированных искусственных латексов высокой устойчивости и наметить проблемные направления их дальнейших исследований. Все это послужило отправной точкой для разработки некоторых новых вариантов применения искусственных латексов для решения также прикладных задач.

1. Гидрофобизирующая обмазочная композиция на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера. Свойства и применение покрытий на ее основе. В процессе разработки месторождений полезных ископаемых существует вероятность подтопления скважин и шахт грунтовыми водами. Особенно опасны грунтовые воды для солевых шахт. Однако до сих пор данная проблема 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 [12, 13]. 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.

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

В качестве вяжущего использовали портландцемент марки 400Д0 (ОАО «Красносельскстрой-материалы», Республика Беларусь). Взятый для исследования цементный клинкер имеет следующий состав в мас. %: CaO – 67, SiO₂ – 0,22; Al₂O₃ – 5,3; Fe₂O₃ – 3, другие компоненты – 3 %. Минеральное связующее содержит четыре главные фазы: аллитную, белитную, алюминатную и алюмоферритную, а также в небольших количествах щелочные сульфаты и оксид кальция (портландит).

В качестве среды для гидратации портландцемента использовали три состава водных дисперсий собственного производства эпоксидного олигомера DER 330 (аналог ЭД-22). Состав №1 изготовлен с применением в качестве эмульгатора смеси высокомолекулярного полимера в бутилдигликоле (ВПБ) и алкилполиэтиленгликолевого эфира. Состав №2 получен с применением только эмульгатора ВПБ. Состав №3 содержит в эмульгаторе ВПБ и водный неионогенный полиуретановый загуститель-стабилизатор.

Массовое соотношение фаз олигомер : вода во всех случаях составляла 3 : 1. В качестве отвердителя композиций применяли водный раствор аминов (производства Чехия). Полимерцементные растворы на основе водной дисперсии эпоксидного олигомера и портландцемента были приготовлены по общепринятой методике получения цементных растворов. Подвижность и сохраняемость затворенных смесей во времени оценивали по СТБ 1545-2005. Для этого через каждые 30 мин определяли диаметр расплыва образца из миниконуса, образовавшегося на горизонтальной поверхности сразу после приготовления и в течение 3 ч выдержки. Погрешность определения подвижности не превышала ±2,5 %. С использованием заводского вискозиметра ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420-74 находили условную вязкость композиций. Для определения прочности на сжатие ($\sigma_{сж}$) из полимерцементной смеси формировали образцы кубической формы и проводили отверждение при нормальных условиях (ГОСТ 10180-90). При этом значение $\sigma_{сж}$ измеряли как на ранних стадиях твердения, так и во временном интервале 1–28 сут. Адгезию к загрунтованному специальным составом солевому пласти породе (сильвиниту) гидроизоляционных обмазочных составов определяли методом нормального отрыва стальных дисков в соответствии с ГОСТ 28574. Для бетонных поверхностей образцы готовили аналогичным образом, но без предварительного нанесения специального грунта. Стальные диски были также наклеены непосредственно на сильвинитовую поверхность без обмазочного покрытия с целью определения когезионной прочности самой породы. Устойчивость покрытий (ПК) из обмазочного гидрофобизирующего состава к статическому воздействию солевых растворов оценивали по изменению внешнего вида образцов, а также по определению набухания его в солевых растворах [14].

Для сравнительных экспериментов были получены также свободные пленки полимерцементных составов по ГОСТ 14243-78 (метод 2). Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм. Эксперименты по исследованию гидроизоляционных свойств полимерцементных Пк проводили с образцами, отличающимися составом водной эпоксидной дисперсии. Образцы для испытаний составов №1 и №2 получали нанесением двухслойного Пк на поверхности соляного камня из рудниковой породы, в том числе и загрунтованного специальным составом, и основного Пк. Отверждение проводили в течение 7 сут при температуре 20 °С.

Т а б л и ц а 1. Когезионная и адгезионная прочность системы «гидроизоляционное покрытие–субстрат»

Table 1. Cohesive and adhesive strength of the system “waterproof coating-substrate”

Номер образца	Подложка	Усилие отрыва, кН	Прочность сцепления, МПа	Характер разрыва
№1	Сильвинит	0,94	3,09	Когезионный
№2	Сильвинит	0,59	1,88	По клеевому шву
№3	Сильвинит	0,59	1,63	По клеевому шву
№1	Бетон	1,36	4,33	Когезионный
№2	Бетон	2,05	6,53	Когезионный
№3	Бетон	0,78	2,48	По клеевому шву

Полученные три обмазочных гидроизоляционных состава, имеющие различные подвижности и времена их сохраняемости, могут быть использованы в зависимости от выдвигаемых требований к формирующимся покрытиям. Кроме того, существует возможность несколько изменять их свойства, корректируя соотношения В/Ц и П/Ц, а также варьируя способы и условия нанесения. Данные по адгезии обмазочной композиции к поверхности сильвинита и бетона представлены в табл. 1, а на рис. 5 показан вид образцов после проведенных испытаний покрытия на адгезионный отрыв.

Как следует из табл. 1, разрыв испытываемых образцов идет либо по монолиту породы (когезионный разрыв), либо по клеящему веществу без повреждения покрытия, что свидетельствует о достаточно хорошем сцеплении с породой. Покрытия на основе этих же составов, нанесенные на бетонную поверхность, в некоторых случаях вообще не удается отделить, так как максимально возможное приложенное усилие используемого прибора в 2,5 кН недостаточно. Способность покрытия противостоять воздействию агрессивных сред и сохранять эксплуатационную пригодность в течение длительного срока службы определяется его поверхностными свойствами, природой и степенью межфазных взаимодействий, прочностью адгезионного соединения Пк с субстратом.

На рис. 6 представлены результаты исследования устойчивости к набуханию (W , %) покрытий и свободных пленок, сформированных из составов № 1 и 2, в зависимости от продолжительности воздействия на них модельных солевых сред различной концентрации. Общий анализ полученных данных показал, что в начальный момент набухание (привес массы) W Пк возрастает. Это связано с тем, что межфазные слои вследствие еще недостаточно плотной упаковки макромолекул олигомера вблизи поверхности цементных частиц и новообразований, а также низкой их сегментальной подвижности характеризуются большим свободным объемом, поэтому в процессе диффузии влаги они способны аккумулировать заметное количество воды. С течением времени процесс поглощения влаги приостанавливается, что характеризуется участком кривой, параллельной оси абсцисс. Значения набухания (привес массы) Пк и пленок в течение 20 сут не превышают 2,5 %.

Данные, полученные при исследовании гидроизоляционных свойств обмазочных составов в модельных



Рис. 5. Механизм разрушения адгезионной прочности солевой пласт / гидрофобизирующее покрытие: *a* – по клеевому шву (без повреждения покрытия), *b* – когезионный разрыв (по массиву солевого пласта)

Fig. 5. The mechanism of destruction of adhesion strength of the salt layer / water-repellent coating: *a* – along the glue line (without damage to the coating), *b* – cohesive rupture (along the massif of the salt layer)

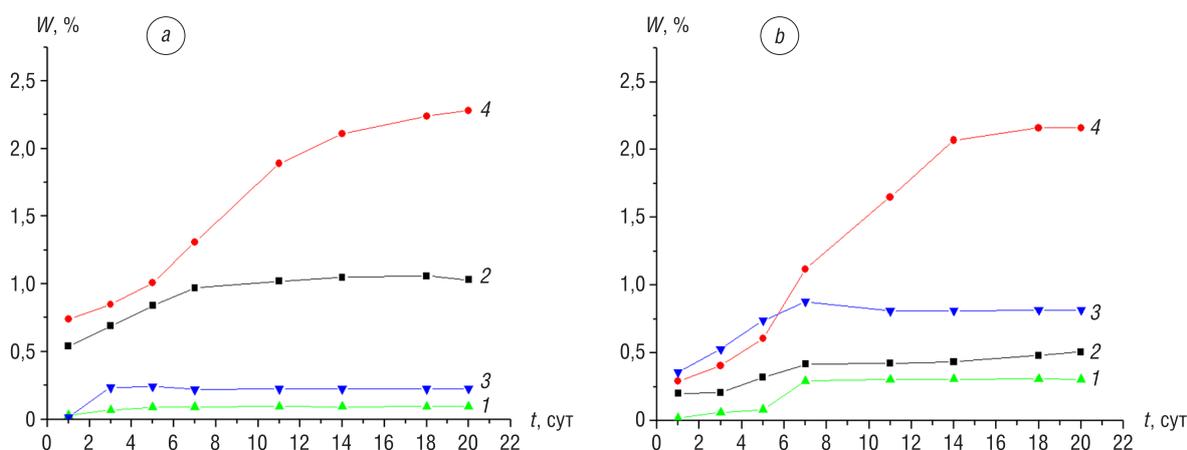


Рис. 6. Зависимость набухания минерала с покрытием (*a*) и свободной пленки (*b*), сформированных на основе различных составов (2, 4 – состав № 1; 1, 3 – состав № 2) от продолжительности воздействия раствора CaCl_2 (кривые 1, 2) и смешанного раствора NaCl (160 г/л) и KCl (320 г/л) (кривые 3, 4)

Fig. 6. Dependence of the swelling of the mineral with the coating (*a*) and free film (*b*), formed on the basis of various compositions (2, 4 – composition N 1; 1, 3 – composition N 2) on the duration of exposure to CaCl_2 solution (curves 1, 2) and a mixed solution of NaCl (160 g/L) and KCl (320 g/L) (curves 3, 4)

солевых системах, совпадают с результатами испытаний их в рассолах рудника ОАО «Беларусь-калий». Все покрытия имеют хорошую адгезию с горными породами рудника, вздутий, пузырей и отслоения покрытия за время наблюдений не зарегистрировано. Методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что прочность образующегося структурного каркаса полимербетонного камня зависит от двух одновременно протекаемых процессов: гидратации цементного клинкера и пространственной сшивки свободных макромолекул эпоксидного олигомера, иммобилизованных на микроповерхностях новообразований. Изменяя состав дисперсий эпоксидного олигомера, марку портландцемента, водоцементные и полимерцементные отношения, можно получать гидроизоляционные и герметизирующие композиции различного назначения.

2. Композиция и технология создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах. 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 %, причем большая часть из них регистрируется в осенне-зимне-весенний период. Основной причиной травматизма пешеходов является гололедица. 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.

В связи с этим нами была разработана технология нанесения специальных полос противоскольжения (ППС, рис. 7). 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 (ВД ЭС), в котором входящая в его состав дисперсионная среда (вода), с одной стороны, обеспечивала гидратацию цемента, а с другой (при испарении) – создавала дополнительную пористую текстуру (микрошероховатость). Макрошероховатость обеспечивалась частицами минерального заполнителя, нанесенного на поверхность полимерцементного покрытия.

В результате проведенных исследований выявлено, что ППС с фрикционным наполнителем фракции 2,0–4,0 и 4,0–6,3 имеют наилучшие показатели тормозного пути, снижая скользкость



Рис. 7. Внешний вид полос противоскольжения (ППС): *a* – на остановочном пункте «Белавтогаз»; *b* – на остановочном пункте «Холмогорская»; *c* – полоса безопасности перед пешеходным переходом

Fig. 7. The appearance of the bands against slipperiness (BAS): *a* – at the stopping point “Belavtogaz”; *b* – at the stopping point “Kholmogorskaya”; *c* – the safety strip before a pedestrian crossing

на 72–75 %. При этом более эффективно предварительно смешивать фрикционный наполнитель с клеевой основой. Установлено также, что слой ППС снижает водонепроницаемость бетона и тротуарной плитки в 3 раза, что, безусловно, скажется на увеличении сроков ее эксплуатации. Данная технология прошла апробацию в РУП «Минскавтодор-Центр» и ГПО «Горремавтодор» Мингорисполкома, где доказала свою практическую состоятельность.

3. Водоразбавляемый эпоксидный лак в качестве финишного слоя для антикоррозионных комплексных покрытий. Для разработки лака была выбрана водная 70%-ная эпоксидная дисперсия собственного производства, полученная обратным эмульгированием смолы ЭД-22 или ее аналогов с применением в качестве эмульгатора высокомолекулярного водорастворимого полимера в бутилдигликоле (ТУ BY 100029049.087-2015), дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50, а в качестве отвердителей к ним – TELALIT 180 и ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA

На рис. 8, 9 демонстрируется распределение по размеру масс частиц применяемой 70%-ной эпоксидной дисперсии собственного производства и дисперсии марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50, используемых для производства лака. Водно-дисперсионный эпоксидный лак представляет собой двухкомпонентный (двухупаковочный) состав на основе водной дисперсии эпоксидной смолы, отвердителя, разбавителя (воды) и других функциональных добавок.

В табл. 2 показаны составы лаков, получаемых различными способами, на рис. 9 представлены реологические кривые составов.

Так, из рис. 9 видно, что течение лака, полученного первым способом, на всех этапах отверждения носит ньютоновский или близкий к нему характер, а вторым способом – квазипластичный. Полученные данные свидетельствуют об относительно высокой его жизнеспособности после введения отвердителя, а также прогнозируют изготовление качественных покрытий.

Конечные величины твердости покрытий на основе лаков, изготовленных разными способами, отличаются несущественно, достигая высоких величин – 0,6 отн. ед. Скорость нарастания прочности быстрее у покрытий на основе лака, полученного вторым способом. При применении 70%-ной водной дисперсии и отвердителя TELALIT-180 наблюдается несколько иная зависимость твердости покрытия от времени шивки (рис. 10). Как видно из рисунка, твердость покрытия 0,6 отн. ед. достигается уже в первые сутки отверждения при комнатных температурах. Так как

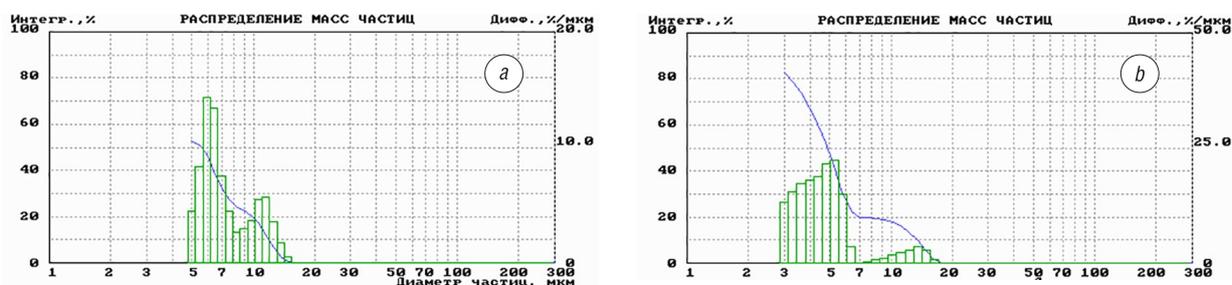


Рис. 8. Кривые распределения масс капель по размерам 70%-ной водной дисперсии эпоксидной смолы ЭД-22 (а), дисперсии марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50 (b)

Fig. 8. The mass distribution curves of droplets by size for 70 % of the aqueous dispersion of epoxy resin ED-22 (a), dispersions of the brand ВЕСКОРОХ EP 2384 w / 57 WA – 50 (b)

Т а б л и ц а 2. Составы лака в зависимости от способа получения
T a b l e 2. Composition of varnish depending on the method of obtaining

Составы компонентов, мас.%	
1 способ	2 способ
Компонент А Дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50 Вода 50 – 100 Малые функциональные добавки 1 – 2	Компонент А Дисперсия марки ВЕСКОРОХ EP 2384w/57 WA – 50
Компонент Б Отвердитель ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA – 50	Компонент Б Отвердитель ВЕСКОРОХ VEN 2188w/55WA – 50 Вода 50 – 100 Малые функциональные добавки 1 – 2

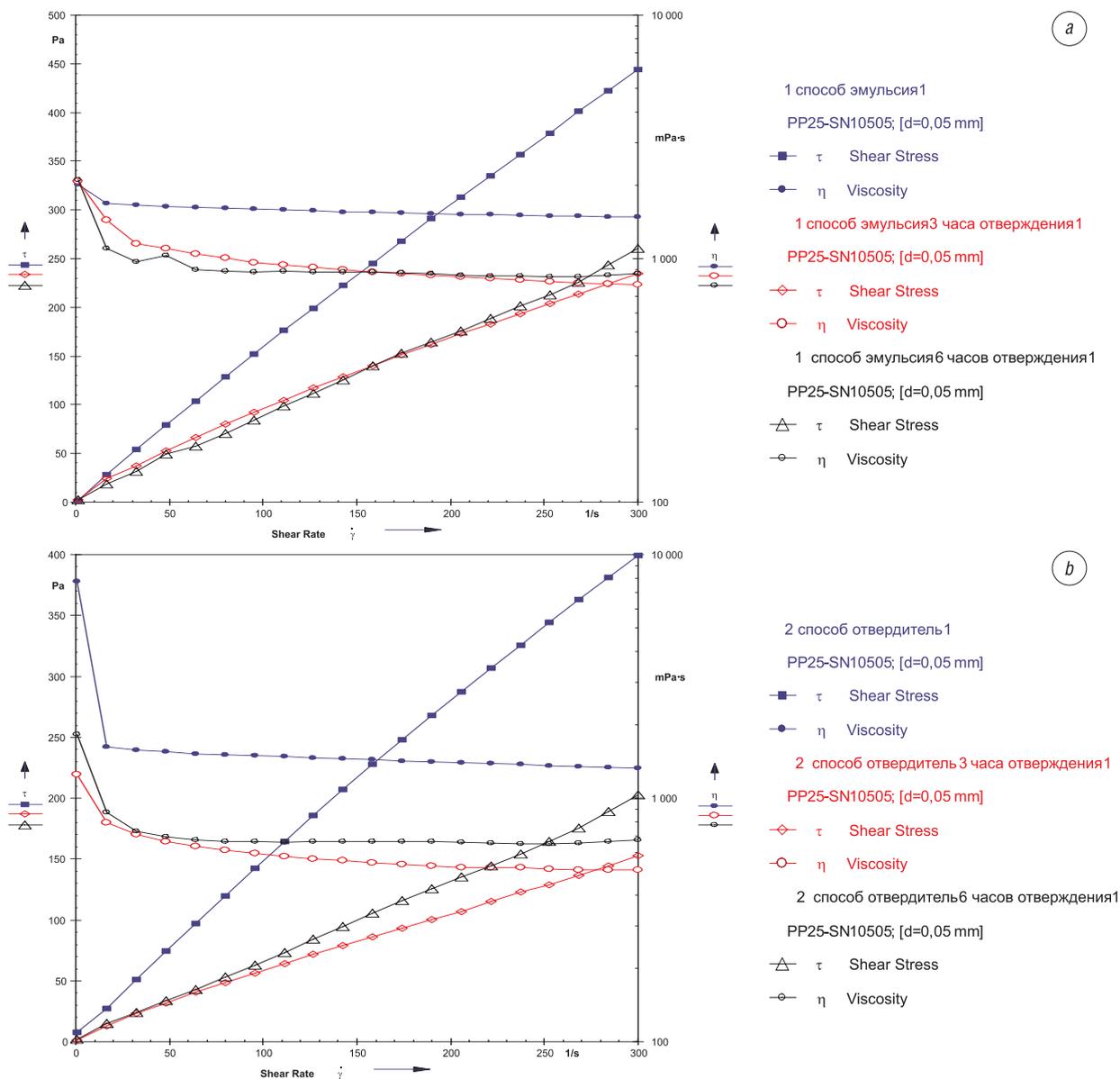


Рис. 9. Изменение реологии лака, полученного первым способом (а), вторым (b) со временем отверждения: 1 – 0 мин, 2 – 3 ч, 3 – 6 ч

Fig. 9. Change in the rheology of varnish obtained by the first method (a), the second method (b), with a curing time: 1 – 0 minutes, 2 – 3 hours, 3 – 6 hours

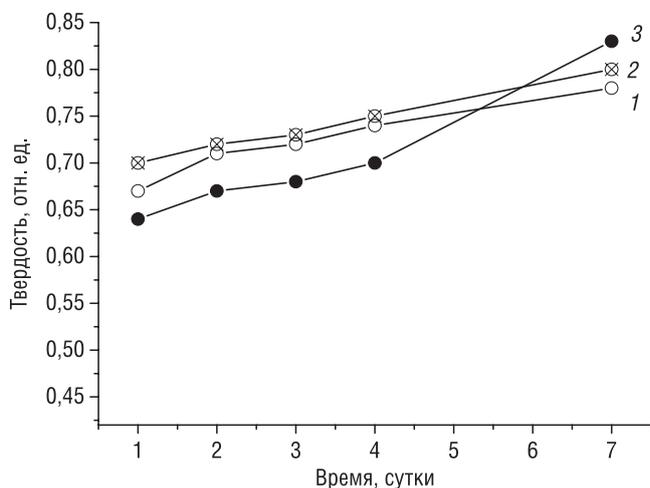


Рис. 10. Изменение твердости покрытий, получаемых с использованием 70%-ной водной дисперсии ЭД-22 и отвердителя TELALIT-180 в зависимости от времени при толщине покрытия 50 мкм: 1 – покрытие нанесено сразу введения отвердителя, 2 – через 1 ч, 3 – через 2 ч

Fig. 11. Change in the hardness of coatings obtained using 70 % water dispersion of ED-22 and hardener TELALIT-180 depending on the time at a coating thickness of 50 μ m: 1 – the coating was applied immediately after the hardener was introduced, 2 – after 1 hour, 3 – after 2 hours

при полном отверждении достигается очень высокая твердость и глянец пленки (0,8 отн. ед.), то указанный состав лака рекомендован для финишного слоя комплексного декоративно-защитного покрытия грунт/лак металлопродукции от атмосферной и химической коррозии. Рецепт лака приведен в РЦ ВУ 100029049.112-2017. Некоторые свойства лака представлены в табл. 3.

Покрытия с такими высокими показателями могут представлять значительный интерес для предприятий горнодобывающей и нефтеперерабатывающей индустрий.

Таблица 3. Свойства водного эпоксидного лака

Table 3. Properties of waterborne epoxy varnish

Контролируемые параметры	Метод определения	Фактические значения
Внешний вид покрытия	Визуально	Покрытие однородное, глянцевое, без посторонних включений, имеется наличие легкой шагрени
Адгезия покрытия к основанию, балл	ГОСТ	0–1
Твердость покрытия по ТМЛ, не менее, отн. ед.	ГОСТ	0,6–0,8
Прочность покрытия при ударе по прибору У-1, при 20 °С, не менее, см,	ГОСТ	70
Блеск под углом 45°, %, не менее	ГОСТ	60

Заключение. Установлена возможность повышения устойчивости концентрированных водных дисперсий полимеров (в частности, эпоксиолигомеров) с применением дополнительной их стабилизации коллоидными частицами органической природы (твердыми частицами синтетических латексов) и предложен метод прогнозирования типа образующейся системы с учетом контактного угла смачивания и площади смачивания поверхности частиц стабилизатора водой и полимером. Показано, что квазипластичные и ньютоновские реологические свойства концентрированных дисперсий полимеров (искусственных) обеспечивают их пигментирование при малых энергетических затратах, достигая динамического состояния, необходимого для их эффективной переработки.

Выявлено различие механизмов стабилизации эмульсий твердыми минеральными микро-частицами, адсорбирующимися на поверхности их капель с образованием непосредственного контакта, и микрочастицами синтетических латексов, локализуемых в непосредственной близости дисперсной фазы, взаимодействуя с ней лишь через прослойки дисперсионной среды.

Предложены новые варианты применения стабилизированных концентрированных искусственных латексов для решения прикладных задач: для защиты стен гидроизолирующих пере-мычек и солевых пластов от коррозии, вызываемой соле- и водопритоками; в технологии создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах; для нанесения финишного лакового слоя в комплексном декоративно-защитном покрытии металлопродукции.

Список использованных источников

1. Елисева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисева. – М.: Химия, 1980. – 296 с.
2. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг [и др.]. – М.: Бином, 2010. – С. 296–299.
3. Novel waterborne UV-crosslinkable thiol-ene polyurethane dispersions: Synthesis and film formation / B. Daniel [et al.] // *Polymer*. – 2005. – Vol. 46, № 19. – P. 8162–8168. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.075>
4. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer–water system / S. Subramani [et al.] // *Progress in Organic Coatings*. – 2003. – Vol. 48, № 1. – P. 71–79.
5. Цорль, У. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / У. Цорль. – М.: Пэйнт-Медиа, 2004. – с. 95.
6. Ульев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Ульев. – М.: Химия, 1980. – С. 319.
7. Способ получения водной дисперсии эпоксидной смолы : патент РБ №21730, МПК С 08L 63/00, С 08J 3/03 / Д. А. Бусел. – Опубл. 30.04.2018.
8. Кошевар, В. Д. Границы существования устойчивых концентрированных эпоксидных эмульсий «масло–вода» / В. Д. Кошевар // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2017. – Т. 61, № 2. – С. 32–36.
9. Бусел, Д. А. Устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных олигомеров / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук*. – 2013. – № 1. – С. 40–45.
10. Бусел, Д. А. Влияние способа эмульгирования на агрегативную устойчивость водной дисперсии эпоксидного олигомера / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар // *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хім. навук*. – 2011. – № 1. – С. 21–24.

11. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами различной химической природы и морфологии / Д. А. Бусел [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 2. – С. 14–18.
12. Каримов, Н. Х. Особенности крепления скважин в соленосных отложениях / Н. Х. Каримов, Н. А. Губкин. – М.: Недра, 1974. – 114 с.
13. Способ предотвращения затопления калийных рудников: пат. 2133342 RU, МПК7; E21D11/38 / Л. М. Папулов, А. С. Николаев, В. В. Белкин. – Опубл. 20.07.1999.
14. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам: ГОСТ 10180–90. – Введ. 1991–01–01. – М.: Госстандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1991. – 9с.

References

1. Eliseeva V. I. *Polymer dispersions*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 296 p. (in Russian).
2. Holmberg K., Jansson B., Kronberg B., Lindman B. *Surfactants and polymers in aqueous solutions*. Moscow, Binom Publ., 2010, pp. 296–299 (in Russian).
3. Daniel B., Otts B., Heidenreich E., Marek W., Urban W. Novel waterborne UV-crosslinkable thiol-ene polyurethane dispersions: Synthesis and film formation. *Polymer*, 2005, vol. 46, no. 19, pp. 8162–8168. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.075>
4. Subramani S., Young - Jun Park, Young - Soo Lee, Jung - Hyun Kim. Catastrophic phase inversion of a polymer-water system. *Progress in Organic Coatings*, 2003, vol. 48, no. 1, pp. 71–79.
5. Tsorl' U.. *European manual on paints and coatings*. Moscow, Paint Media Publ., 2004. 95 p. (in Russian).
6. U'ev N. B. *Highly concentrated disperse systems*. Moscow, Khimiya Publ., 1980. 319 p. (in Russian).
7. Busel D. A. *A method of obtaining a water dispersion of epoxy resin*: Patent of the Republic of Belarus No. 21730, 2018 (in Russian).
8. 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. 32–36 (in Russian).
9. Busel D. A., Koshevar V. D., Shkadretsova V. G. Stability and rheological properties of aqueous dispersions of epoxy oligomers. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2013, no. 1, pp. 40–45 (in Russian).
10. Busel D. A., Koshevar V. D. The effect of the emulsification method on the aggregative stability of an aqueous dispersion of epoxy oligomer. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2011, no. 1, pp. 21 – 24 (in Russian).
11. Busel D. A., Shkadretsova V. G., Koshevar V. D., Kazhuro I. P. Stabilization of epoxy oligomer water dispersion with microparticles of various chemical nature and morphology. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2015, no. 2, pp. 14–18 (in Russian).
12. Karimov N. Kh., Gubkin N. A. *Features of the mounting wells in salt deposits*. Moscow, Nedra Publ., 1974. 114 p. (in Russian).
13. Papulov L. M., Nikolaev A. S., Belkin V. V. *The way to prevent flooding of potash mines*. Patent no. 2133342, 1999 (in Russian).
14. State Standart 10180–90. *Concretes. Methods for determining the strength of the control samples*. Moscow, Gosstandart of the USSR: Standards Publishing House, 1991. 9 p. (in Russian).

Информация об авторах

Косевар Василий Дмитриевич – д-р хим. наук, профессор, зав. отделом коллоидной химии лиофобных систем, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: koshevar@igic.bas-net.by

Шкадретцова Валентина Георгиевна – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Бусел Дмитрий Алексеевич – науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

Кажуро Ирина Павловна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии, Национальная академия наук Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: kair_770@mail.ru

Information about the authors

Vasily D. Koshevar – D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department of Colloidal Chemistry of Lyophobic Systems, 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

Valentine G. Shkadretsova – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shvg@igic.bas-net.by

Dmitriy A. Busel – Researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry, National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Sarganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: dmitrybenator@gmail.com

Iryna 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: kair_770@mail.ru