

Н. В. Яковец, Н. П. Крутько

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АНИОННЫХ ВОДНЫХ ДИСПЕРСИЙ ЭПОКСИДНО-ДИАНОВОГО ОЛИГОМЕРА

Ключевые слова: дисперсии, анионные поверхностно-активные вещества, эпоксидно-диановый олигомер, поверхностное натяжение, гранулометрический состав, дисперсность, устойчивость, структурно-реологические и электрокинетические свойства, оптическая микроскопия.

Были изучены физико-химические свойства термодинамически метастабильных систем – водных дисперсий гидрофобного эпоксиолигомера на основе бисфенола А и эпихлоргидрина. В качестве эмульгаторов и стабилизаторов использовали анионные поверхностно-активные вещества, такие как олеиновая кислота и олеат триэтаноламина в щелочной среде при $pH=11.5$; для них построены изотермы поверхностного натяжения и определены коллоидно-химические характеристики на межфазной границе раздела жидкость / газ. Процесс получения концентрированных дисперсий (содержание дисперсной фазы – 60 %) совмещал разные типы воздействия на двухфазные смеси дисперсной фазы и дисперсионной среды: 1) адсорбционное самопроизвольное эмульгирование при 65-75 °С водного раствора поверхностно-активного вещества и смеси олигомера, пластифицированного эпоксидированным рапсовым маслом; 2) диспергирование с использованием роторно-статорного устройства до получения жидкой однородной системы молочно-белого цвета. Проведено исследование их структурно-реологических, дисперсионных и электрокинетических свойств, а также визуальное оценивание микроструктура и устойчивость при хранении. Установлено, что для получения защитных покрытий на основании стабильных пленкообразующих дисперсий эффективнее всего применять более однородную и мелкодисперсную коллоидную систему, в составе которой в качестве эмульгатора использована олеиновая кислота с концентрацией в растворе 1.2 мас.%, характеризующуюся самым малым медианным диаметром частиц и максимальной удельной поверхностью, более прочными структурными связями, что способствует более длительному сохранению агрегативной устойчивости дисперсии. Полученные результаты могут представлять интерес для специалистов, разрабатывающих новые воднодисперсные материалы и покрытия на их основе для лакокрасочной, строительной, текстильной и нефтехимической отрасли.

N. V. Yakovets, N. P. Krut'ko

OBTAINING AND PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF ANIONIC AQUEOUS EPOXY-DIAN OLIGOMER DISPERSIONS

Key words: dispersions, anionic surfactants, epoxy-diane oligomer, surface tension, granulometric composition, dispersion, stability, structural-rheological and electrokinetic properties, optical microscopy.

The physicochemical properties of thermodynamically metastable systems, aqueous dispersions of hydrophobic epoxy oligomer based on bisphenol A and epichlorohydrin, have been studied. Anionic surfactants such as oleic acid and triethanolamine oleate were used as emulsifiers and stabilizers in an alkaline medium at $pH = 11.5$; surface tension isotherms for them were constructed and the colloidal-chemical characteristics at the liquid / gas interphase boundary were determined. The process of obtaining concentrated dispersions (dispersed phase content – 60 %) combined different types of action on two-phase mixtures of the dispersed phase and dispersion medium: 1) adsorption spontaneous emulsification at 65-75 °C of an aqueous solution of a surfactant and a mixture of an oligomer plasticized with epoxidized rapeseed oil; 2) dispersion using a rotor-stator device until a liquid homogeneous system of a milky white color was obtained. A study of their structural-rheological, dispersion and electrokinetic properties was conducted, and the microstructure and storage stability were visually assessed. It has been established that in order to obtain protective coatings based on stable film-forming dispersions it is most effective to use a more homogeneous and finely dispersed colloidal system, which contains oleic acid as an emulsifier with a concentration in the solution of 1.2 wt.%, characterized by the smallest median particle diameter and maximum specific surface area, stronger structural bonds, which contributes to a longer preservation of the aggregate stability of the dispersion. The results obtained may be of interest to specialists developing new water-dispersible materials and coatings based on them for the paint and varnish, construction, textile and petrochemical industries.

Введение

Одним из наиболее важных и интересных объектов коллоидной химии и физики поверхностных явлений являются водные дисперсии олигомеров, которые являются термодинамически метастабильными системами [1, 2], представляют собой прямые эмульсии, поскольку дисперсная фаза является неводной неполярной жидкостью, называемой независимо от природы маслом, а дисперсионная среда – водой.

В настоящее время их используют в качестве связующих в различных технологических процессах [3-7], при создании новых пленкообразующих материалов для лакокрасочной промышленности (лаков и грунтовок с противокоррозионными свойствами [8, 9]) и при получении строительных асфальтобетонных [10-12] и судостроительных покрытий и ламинатов электротехнического назначения [2]. Также можно отметить их перспективное применение для текстильного производства [13], где пигментные красители в пленке связующего вслед-

ствие адгезии прикрепляются к поверхности волокон материала, что позволяет ткани в процессе крашения стать несминаемой, повысить стойкость красителей к трению, улучшить гигиенические и физико-механические свойства текстиля; для производства высокопрочных композиционных материалов при обработке стеклянных и углеродных волокон и в составе замасливателей [14-16], для повышения качества цементирования и долговечности при эксплуатации нефтяных скважин за счет использования нового типа цементного раствора, модифицированного эмульсией на основе эпоксидной смолы (концентрацией до 20 %), что позволяет улучшить его механические и эксплуатационные свойства [17].

Воднодисперсные материалы обладают рядом ценных плюсов перед традиционными органоразбавляемыми эпоксидными материалами, главным из которых является отсутствие летучих органических соединений и растворителей, что способствует повышению экологической безопасности. Вследствие пониженной токсичности и пожарной опасности они обеспечивают лучшую промышленную санитарию, снижая требования к пожаро- и взрывоопасности помещений [2, 18], легко отверждаются при температурах 5-150 °С, имеют относительно невысокую стоимость, высокую адгезионную способность, позволяют улучшить качество покрытий и увеличить срок их службы вследствие высокой атмосферо- и коррозионной стойкости [14, 19].

Несмотря на то, что воднодисперсные пленкообразующие материалы могут быть перспективными аналогами синтетических и натуральных латексов и внедряются в промышленность во все больших масштабах, они пока не нашли достаточно широкого применения из-за недостатка отечественных производств качественных компонентов для этих композиций и высокой стоимости импортных эмульгаторов и стабилизаторов.

В качестве основного метода получения водных дисперсий олигомеров описывают эмульгирование с обращением фаз [6, 7, 20].

Дисперсии пленкообразующих веществ в воде синтезируются из олигомеров, содержащих функциональные группы, которые переводятся в водорастворимое солеобразное состояние под действием соответствующих нейтрализующих агентов. Чаще всего используют диановые эпоксидные олигомеры и их соконденсаты с другими соединениями, такими как полиуретаны, полиакрилаты и другие, также применяют совмещенные реагенты [21, 22]. Кроме того, проводится модифицирование эпоксидной смолы методом самоэмульгирования путем введения в ее основную цепь карбоксильных и гидроксильных групп [23].

В связи с тем, что эпоксидно-диановые олигомеры являются гидрофобными по своей природе, то для создания устойчивых дисперсий они нуждаются в присутствии эмульгаторов и стабилизаторов [2, 24-26], в качестве которых выступают поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Организованные растворы ПАВ являются наиболее распространенными наноструктурированными жидкими системами, которые обладают способно-

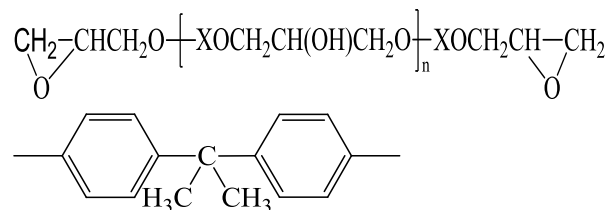
стью радикально изменять свойства при адсорбции на поверхности раздела фаз. Действие эмульгатора – снижение поверхностного натяжения и повышение дисперсности – ведет к увеличению как агрегативной, так и седиментационной устойчивости. Кроме того, модифицирование поверхности частиц различными ПАВ и их смесями является общепринятым методом регулирования процессов структурообразования между частицами дисперсных фаз, позволяющим изменять в желаемом направлении структурно-механические свойства дисперсных систем и материалов, поэтому актуальными являются исследования по расширению ассортимента эффективных эмульгаторов для получения устойчивых дисперсий эпоксиолигомеров.

Согласно литературной информации в качестве эмульгаторов используют ПАВ различной химической природы, в том числе и высокомолекулярные, такие как полимеры окиси этилена и окиси пропилена, оксипропилированные алкилфенолы, аминоксодержащие соединения, амиды и имидазолины, полиалкиленгликоли и др., однако преобладают ПАВ неиногенного типа [11, 13, 14, 27, 28]. В то же время анионные ПАВ с гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ) = 20-40 также могут быть перспективными эмульгаторами для вышеуказанных систем [14].

Цель данной работы – получить эффективные составы водных дисперсий эпоксидно-дианового олигомера, стабилизированные анионными ПАВ и обладающие оптимальными коллоидно-химическими свойствами.

Экспериментальная часть

Объекты исследования – водные дисперсии эпоксидно-дианового олигомера, смолы на основе бисфенола А и эпихлоргидрина (ГОСТ 10587-84), произведенной в Российской Федерации:



где X, $n \leq 25$ – степень полимеризации. Содержание в дисперсиях дисперсной фазы составляло 60 % (40 % олигомера + 20 % эпоксидированного рапсового масла (ЭРМ)). Их свойства, приведенные в таблице 1, были определены по ГОСТ 10587-84, ГОСТ 5476-80, ГОСТ 12497-93, а их плотность (Density Standard DI 12, Silicon) и поверхностное натяжение методом отрыва кольца были измерены на тензиометре К-100 МК 2.

Олигомер представляет собой вязкую прозрачную жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимую в кетонах, толуоле, хлорированных углеводородах и других органических растворителях; нерастворимую в воде, бензине и ограниченно растворимую в спиртах.

Таблица 1 – Свойства эпоксидно-дианового олигомера и ЭРМ**Table 1 – Properties of epoxy-dianolic oligomer and epoxidized rapeseed oil (ERO)**

| Олигомер | | ЭРМ | |
|---|------|---|------|
| Эпоксидное число, % | 21.3 | Эпоксидное число, % | 4.7 |
| Эпоксидный эквивалент, г/моль | 202 | Эпоксидный эквивалент, г/моль | 907 |
| Вязкость при 25 °С, Па·с | 17±3 | Кислотное число, мг КОН/г | 6.9 |
| Массовая доля летучих веществ, % | 0.5 | Кислотность по олеиновой кислоте, % | 3.5 |
| Плотность при 75 °С, кг/м ³ | 1130 | Плотность при 30 °С, кг/м ³ | 914 |
| Поверхностное натяжение при 75 °С, мН/м | 42.3 | Поверхностное натяжение при 30 °С, мН/м | 32.1 |
| Молекулярная масса: среднечисленная (M _n) | 390 | — | |
| среднемассовая (M _w) | 430 | | |
| вискозиметрическая (M _v) | 370 | | |
| M _w /M _n | 1.1 | | |

При получении дисперсий в качестве эмульгаторов использовали анионные ПАВ: олеиновую кислоту (ОК) и олеат триэтаноламина (ОТЭА), которые содержат в молекуле полярные группы и гидрофобную часть, а также диссоциируют в водном растворе при pH ≥ 7 с образованием длинноцепочечных органических анионов, которые определяют их поверхностную активность. Они имеют линейную (ОК) и разветвленную (ОТЭА) структуру, обладают ярко выраженной способностью образовывать в водных растворах водородные связи за счет карбонильных и аминогрупп.

Особенно это характерно для ОТЭА, который образует более сильную водородную связь между неподеленной парой электронов азота и водородом воды, что подтверждается высокой нуклеофильностью третичного атома азота и силовым полем функциональных групп Ω, которое определяется по отношению свободной энергии межмолекулярного взаимодействия отдельной функциональной группы с водой ΔG'_B на единицу ее площади поверхности S':

$$\Omega = \frac{\Delta G'_B}{S'}$$

Ω для третичной аминогруппы ОТЭА в воде составляет 20×10⁻² Дж/м², в отличие от Ω=14,6×10⁻² Дж/м² для карбонильной группы в ОК [29].

Измерение поверхностного натяжения для водных растворов исследуемых ПАВ при pH=11.5 было проведено на границе раздела жидкость / воздух в изотермических условиях

T=30±0.5 °С методом отрыва стандартного платинового кольца (глубина погружения 16 мм, скорость 5 мм/мин) на автоматическом приборе «Процессор-тензиометр K100 MK2» (KRÜSS GmbH, Германия) с программным обеспечением LabDesk™ и методом коррекции Харкинса-Джордана. Поверхностное натяжение растворов рассчитывалось по формуле:

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \Theta},$$

где σ – поверхностное натяжение жидкости, мН/м; L – длина смачивания, м; Θ – угол смачивания, град; F_{max} – максимальная сила отрыва кольца, мН; F_V – сила, учитывающая вес поднятой жидкости, мН [30].

Графики поверхностного натяжения исследуемых эмульгаторов (рис. 1) имеют типичный вид, где поверхностное натяжение уменьшается с увеличением концентрации ПАВ вплоть до излома – критической концентрации мицеллообразования (ККМ), что говорит о процессе активного насыщения на межфазной границе адсорбционного слоя молекулами ПАВ. При близкой к ККМ концентрации завершается образование мономолекулярного слоя ПАВ, при этом достигается максимальное значение адсорбции. Дальнейшее добавление ПАВ приводит к мицеллообразованию в объеме раствора и уже практически не влияет на величину поверхностного натяжения [30].

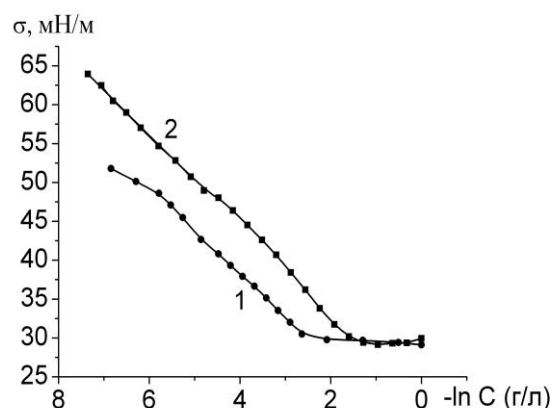


Рис. 1 – Изотермы поверхностного натяжения σ для водных растворов исследуемых ПАВ в щелочной среде: 1 – ОК, 2 – ОТЭА

Fig. 1 – Surface tension isotherms σ for aqueous solutions of the studied surfactants in an alkaline environment: 1 – oleic acid (OA) and 2 – triethanolamine oleate (TEAO)

Коллоидно-химические и адсорбционные характеристики ПАВ, определенные в соответствии с формулами в работе [30], приведены в табл. 2: поверхностное натяжение σ_{ККМ} при достижении критической концентрации мицеллообразования C_{ККМ}, площадь, приходящаяся на одну молекулу в адсорбционном слое S_m, максимальная адсорбция на границе раздела раствор/воздух Γ_m, свободная энергия адсорбции Гиббса G.

Таблица 2 – Коллоидно-химические характеристики водных растворов анионных ПАВ**Table 2 – Colloid-chemical characteristics of aqueous solutions of anionic surfactants**

| ПАВ | C _{ккм} , г/л | $\sigma_{\text{ккм}}$, мН/м | $\Gamma_m \cdot 10^{-6}$, моль/м ² | $S_m \cdot 10^{-20}$, м ² | $-G \cdot 10^3$, Дж/моль |
|------|------------------------|------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------|
| ОК | 0.079 | 29.11 | 2.26 | 73.37 | 30.74 |
| ОТЭА | 0.228 | 29.94 | 2.62 | 63.37 | 29.03 |

На основании анализа данных, приведенных в таблице 2, видно, что для ОК образование мицелл в растворах наблюдается в области более низких концентраций, для нее также наблюдается наибольшая поверхностная активность. В то же время, для ОТЭА $C_{\text{ккм}} \sim$ в три раза выше, что смещает мицеллообразование в более высокую область концентраций, но его максимальная адсорбция Γ_m доказывает образование более плотного адсорбционного слоя данного ПАВ на границе раздела раствор/воздух, который будет оказывать стабилизирующее действие и повышать агрегативную устойчивость системы.

Кроме того, важным параметром для молекул ПАВ является гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), который позволяет количественно с энергетических позиций выразить степень сродства отдельных функциональных групп ПАВ к воде и маслу, а также охарактеризовать их способность стабилизировать эмульсии [30]. ГЛБ имеет значение для оценки поверхностных и объемных свойств ПАВ и области их применения, так как он является соотношением противоположных гидрофильных и гидрофобных групп молекулы ПАВ. Высокие числа ГЛБ – 20.2 для ОК и 20.7 для ОТЭА – наглядно демонстрируют, что исследуемые ПАВ являются эффективными эмульгаторами для дисперсных систем.

Процесс получения дисперсий из двухфазных смесей дисперсной фазы и воды совмещал механическое и химическое воздействие:

1) адсорбционное самопроизвольное эмульгирование при 65-75 °С водного раствора ПАВ и смеси олигомера, пластифицированного ЭРМ;

2) диспергирование до получения жидкой однородной системы молочно-белого цвета на роторно-статорном диспергаторе ULTRA-TURRAX T 25 basic (IKA^R-WERKE, Германия) со скоростью вращения ротора 9500 – 13500 мин⁻¹.

В результате получены водные дисперсии, содержащие следующие ПАВ: ЭД-1 – 1.2 мас. % ОК; ЭД-2 – 1.2 мас. % ОТЭА; ЭД-3 – 2.4 мас. % ОК, а также проведен сравнительный анализ их физико-химических свойств.

Модифицирование межфазной поверхности дисперсных систем различными ПАВ является общепринятым методом регулирования процессов структурообразования и повышения устойчивости дисперсных систем, позволяющим целенаправленно изменять структурно-механические свойства [31].

Агрегативная устойчивость дисперсий определяется механической прочностью адсорбционных стабилизирующих слоев, которые образуются на по-

верхности всех частиц и препятствуют их агрегированию и коалесценции. Наибольший стабилизирующий эффект соответствует определенному оптимальному структурно-механическим свойствам защитного слоя [32, 33]. Для оксидных дисперсий он будет определяться химической природой и строением, а также концентрацией применяемого эмульгатора. Наиболее полную информацию о происходящих в системе структурных изменениях под действием деформаций можно получить в результате оценки структурно-реологических свойств (рисунок 2 и таблица 3).

В связи с этим, проведены исследования полученных дисперсий на ротационном вискозиметре «Реотест-2» (RHEOTEST Messgeräte Medingen GmbH, Германия) при $T=25 \pm 1$ °С, применяя для измерений систему коаксиальных цилиндров S1, масса исследуемых образцов составляла 25 г.

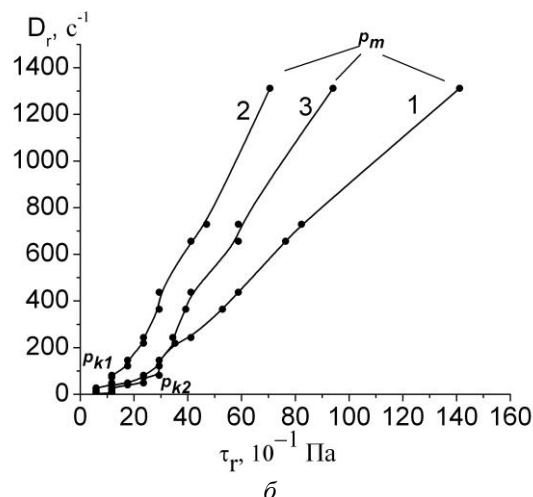
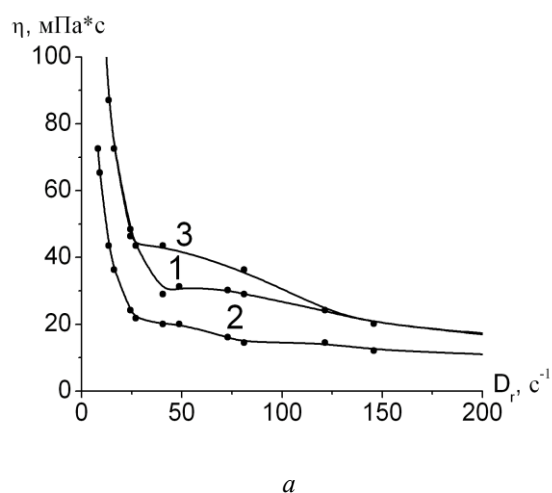


Рис. 2 – Графики зависимостей для исследуемых ЭД (1 – ЭД-1, 2 – ЭД-2, 3 – ЭД-3): а) зависимость динамической вязкости η от скорости сдвига D_r , б) реологические кривые течения дисперсий от напряжения сдвига τ_r

Fig. 2 – Dependency graphs for the studied EDs (1 – ED-1, 2 – ED-2, 3 – ED-3): а) dependence of dynamic viscosity η on shear rate D_r , б) rheological curves of dispersion flow from shear stress τ_r

Таблица 3 – Структурно-реологические параметры для исследуемых дисперсий
Table 3 – Structural and rheological parameters for the dispersions under investigation

| Объект | P_{k1} , Па | $\eta_0^* \times 10^3$, Па·с | P_{k2} , Па | $\eta_m^* \times 10^3$, Па·с | P_m , Па | P_{k2}/P_{k1} | P_m/P_{k1} |
|--------|---------------|-------------------------------|---------------|-------------------------------|------------|-----------------|--------------|
| ЭД-1 | 0.59 | 14.52 | 2.50 | 10.75 | 14.11 | 4.24 | 23.92 |
| ЭД-2 | 0.59 | 8.07 | 1.29 | 5.38 | 7.06 | 2.20 | 12 |
| ЭД-3 | 1.18 | 10.6 | 2.44 | 7.17 | 9.41 | 2.07 | 7.97 |

В результате экспериментов на основании зависимостей $\eta = f(D_r)$ (рисунок 2, а) установлено, что исследуемые дисперсии не подчиняются законам Эйнштейна, Ньютона и Пуазейля, для них характерна аномалия вязкости, то есть они являются жидкообразными неньютоновскими системами.

На графиках зависимостей $D_r = f(\tau_r)$ для исследуемых дисперсий (рисунок 2, б) можно выделить несколько областей, различающихся по своей физической природе. Вплоть до условного статистического предела текучести P_{k1} на кривых отчетливо видны ярко выраженные условно-упругоэластические участки, в которых деформации полностью обратимы. Выше P_{k1} следует область, в которой течение дисперсий характеризуется наибольшей пластической вязкостью η_0^* . В этой области происходят незначительный разрыв связей, которые успевают восстановиться при низких скоростях сдвига. Выше предела текучести Бингама P_{k2} наблюдается течение слоя с минимальной пластической вязкостью. При более высоких скоростях сдвига в исследуемых системах структурная сетка разрушается (P_m – предельное напряжение, соответствующее разрушению структуры), а вязкость падает (η_m^* – наименьшая пластическая (бингамовская) вязкость). Таким образом, в исследуемых дисперсиях наблюдается коагуляционное структурообразование, что подтверждено наличием двух условных пределов текучести P_{k1} и P_{k2} [33].

Оценить степень структурирования и прочность взаимодействий между структурными элементами в коллоидных дисперсиях можно на основании сравнения рассчитанных структурно-реологических параметров, приведенных в таблице 3.

Как видно из данных, представленных в табл. 3, отношения пределов прочности структурных связей P_{k2}/P_{k1} и P_m/P_{k1} для исследуемых дисперсий можно расположить в следующий ряд:

$$\text{ЭД-1} > \text{ЭД-2} > \text{ЭД-3}$$

Это, по-видимому, можно объяснить большим содержанием в системе эмульгированных капелек масла, стабилизированных прочным адсорбционным слоем молекул ПАВ. Из данных таблицы 3 видно, что величина аномалии вязкости ($\eta_0^* - \eta_m^*$) для эмульсии ЭД-1 в 1.4 раза больше, а значения отношения пределов прочности P_{k2}/P_{k1} и P_m/P_{k1} приблизительно в 2 раза превышают эти параметры для ЭД-2. Полученные результаты свидетельствуют о том, что для ЭД-1 характерны более прочные взаимодействия между структурными элементами и высокая степень структурирования, что подтверждается большим значением напряжения P_m , которое указывает на разрыв сплошности при более высоких градиентах скорости для ЭД-1. Это связано с обра-

зованием более прочных адсорбционных слоев на поверхности эмульгированных капелек при использовании в качестве эмульгатора ОК, что дает возможность получить устойчивые эпоксидные дисперсии, характеризующиеся более высокой прочностью структурных связей.

Это обеспечивает для ЭД-1 более длительный период устойчивости при хранении. ЭД-3 устойчива меньше всего, поскольку при увеличении концентрации олеиновой кислоты образуются более грубодисперсные системы, что связано с изменением структуры межфазных мицеллярных слоев, в результате чего постепенно происходит коалесценция эмульгированных капелек масла.

Для оценки размера частиц (капель) в дисперсиях эпоксидно-дианового олигомера, стабилизированных ПАВ, применялся дисперсионный анализ. Для этого использовался автоматический прибор «Фотоседиментометр ФСХ-4» (ПКГ «Гранат», Россия) с программным обеспечением «Лабнаучприбор», принцип действия которого основан на законах седиментации Стокса [8] и Бугера-Ламберта-Бера о затухании излучения в мутных средах [33].

В результате проведенного анализа данных получена полная характеристика распределения капелек дисперсий по размерам (гранулометрический состав) и рассчитаны интегральное и дифференциальное распределение масс и числа частиц по размерам, а также их статистические характеристики – среднеарифметический и медианный диаметры частиц и удельная поверхность (отношение суммарной площади поверхности частиц дисперсии к их суммарному объему или массе).

Результаты исследования распределения частиц полученных дисперсий по размерам приводятся на рисунке 3 и в таблице 4.

Из анализа результатов видно, что самым широким распределением частиц по размеру обладает ЭД-3, а остальные две дисперсии незначительно отличаются друг от друга.

Для ЭД-3 характерен самый большой медианный (соответствующий содержанию 50 % частиц на кривой интегрального распределения), среднеарифметический диаметр частиц и самая малая удельная поверхность.

Это подтверждают результаты структурно-реологических испытаний и доказывают для ЭД-3 самую быструю коалесценцию частиц и наименьшую стабильность. ЭД-1 и ЭД-2, содержащие в 2 раза меньше ПАВ, показывают значительно лучшие результаты по гранулометрическому составу и структурно-реологическим параметрам. При этом самой эффективной проявляет себя ЭД-1, характеризующаяся самым малым медианным диаметром

частиц 2.9 мкм и максимальной удельной поверхностью 2.58 м²/г.

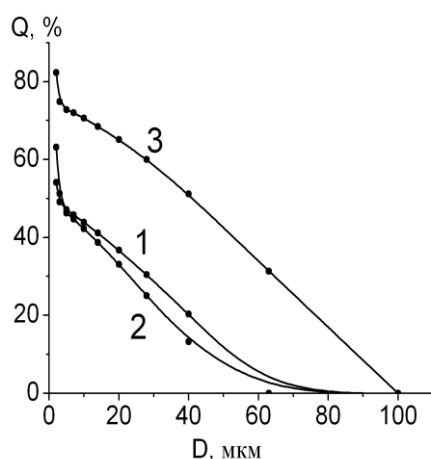


Рис. 3 – Интегральное распределение частиц в дисперсиях, где Q – массовое содержание в исследуемой пробе частиц, диаметры которых превосходят диаметр частиц, отложенный на оси абсцисс: 1 – ЭД-1, 2 – ЭД-2, 3 – ЭД-3

Fig. 3 – Integral distribution of particles in dispersions, where Q is the mass content in the test sample of particles whose diameters exceed the particle diameter plotted on the x-axis: 1 – ED-1, 2 – ED-2, 3 – ED-3

Проведены исследования электрокинетических свойств дисперсий (таблица 4), обусловленных наличием двойного электрического слоя, которые необходимы для оценки агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Для этого использовали автоматический микроэлектрофорометр «Zetaphoremeter IV» (CAD Instrumentation, Франция) с программным обеспечением ZetaCad, позволяющий на основании измеренной электрофоретической подвижности частиц устанавливать знак и величину электрокинетического потенциала ζ [33], который определен на основании экспериментальных наблюдений за скоростью электрофореза по уравнению Гельмгольца-Смолуховского:

$$\zeta = \frac{\eta u_0}{\epsilon_0 \epsilon E},$$

где ζ – электрокинетический потенциал, мВ; u_0 – постоянная линейная скорость жидкости, м/с; η – вязкость жидкости, мПа·с; E – напряженность внешнего электрического поля, В/см; ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума (электрическая постоянная), ϵ – диэлектрическая проницаемость среды, Ф/м. Причем отношение скорости движения дисперсной фазы u_0 к напряженности электрического поля E называют электрофоретической подвижностью (μ), мкм/См/В/см.

Данные таблицы 4 демонстрируют, что электрокинетический потенциал ζ -потенциала прямо пропорционален значениям электрофоретической подвижности μ . Отрицательный знак электрокине-

тических показателей объясняется присутствием в исследуемой системе отрицательно заряженных длинноцепочечных органических олеат-ионов, образующихся при диссоциации анионных ПАВ в дисперсионной среде.

Увеличение ζ -потенциала для дисперсий свидетельствует о том, что на поверхности частиц формируется плотный адсорбционный слой ПАВ из более крупных мицеллярных агрегатов на межфазной границе раздела фаз.

Таблица 4 – Дифференциальное распределение частиц в дисперсиях и их электрокинетические свойства

Table 4 – Differential distribution of particles in dispersions and their electrokinetic properties

| Диаметр частиц D, мкм | Дифференциальное массовое распределение частиц по размерам ΔQ , % | | |
|---|---|--------|--------|
| | ЭД-1 | ЭД-2 | ЭД-3 |
| 0-2 | 45.9 | 36.8 | 17.7 |
| 2-3 | 5.0 | 11.9 | 7.5 |
| 3-5 | 2.0 | 5.0 | 2.0 |
| 5-7 | 1.2 | 1.5 | 0.9 |
| 7-10 | 2.0 | 2.5 | 1.4 |
| 10-14 | 2.8 | 3.5 | 2.1 |
| 14-20 | 4.4 | 5.6 | 3.4 |
| 20-28 | 6.3 | 8.1 | 5.1 |
| 28-40 | 10.1 | 11.8 | 8.7 |
| 40-63 | 20.3 | 13.2 | 19.9 |
| 63-100 | 0 | 0 | 31.3 |
| Медианный диаметр частиц, мкм | 2.9 | 3.2 | 41.6 |
| Среднеарифметический диаметр частиц, мкм | 17.3 | 14.6 | 40.5 |
| Удельная поверхность материала, м ² /г | 2.58 | 2.32 | 1.20 |
| <i>Электрокинетические свойства дисперсий</i> | | | |
| Электрофоретическая подвижность μ , мкм/См/В/см | -2.17 | -1.83 | -2.53 |
| Электрокинетический потенциал ζ , мВ | -30.76 | -25.87 | -35.75 |
| Электропроводность, мСм/см | 0.029 | 0.028 | 0.039 |

Однако, для ЭД-3 быстрее всего происходит сливание мелких капель в крупные с конечным выделением вещества дисперсной фазы в гомогенный слой, поэтому она проявила себя, как наиболее нестабильная (время устойчивости – 40 суток). При этом, следует отметить, что дисперсии ЭД-1 и ЭД-2 более стабильны при хранении, поскольку устойчивы к расслоению в течение 58 и 45 суток соответственно.

Для подтверждения полученных выводов на рисунке 4 приводятся результаты исследований, полученных методом оптической микроскопии. Визуальное наблюдение за морфологией дисперсий проведено на медицинском микроскопе МИКМЕД-5 (открытого акционерного общества «ЛМО», Рос-

сия) с общим увеличением $\times 100$ раз по методу светлого поля при использовании бинокулярной насадки в проходящем свете. Микрофотографии объектов исследования получены с помощью малоформатной цветной камеры «DCM-130», подключенной к персональному компьютеру, и программы ArcSoft WebCam Companion.

На микрофотографиях четко видно, что ЭД-1 и ЭД-2 значительно однороднее и более мелкодисперсные по сравнению с ЭД-3.

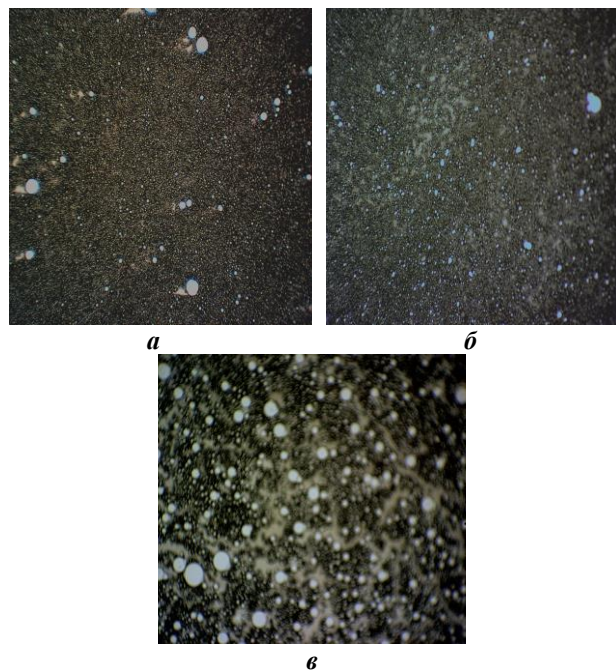


Рис. 4 – Микроскопические фотографии исследуемых дисперсий с увеличением $\times 100$ раз: а – ЭД-1, б – ЭД-2, в – ЭД-3

Fig. 4 – Microscopic photographs of the studied dispersions at 100 \times magnification: a – ED-1, b – ED-2, c – ED-3

Основываясь на результатах проведенных экспериментов, выяснено, что суммарно по структурно-реологическим, дисперсионным и электрокинетическим характеристикам полученные дисперсии можно расположить в следующий ряд:

$$\text{ЭД-1} > \text{ЭД-2} > \text{ЭД-3}.$$

Установлено, что для получения защитных покрытий с низкой водопроницаемостью и водопоглощением на основании стабильных пленкообразующих дисперсий, эффективнее всего использовать более однородную и мелкодисперсную эпоксидную ЭД-1, в составе которой использована в качестве эмульгатора олеиновая кислота, характеризующуюся самым малым медианным диаметром частиц и максимальной удельной поверхностью, более прочными структурными связями, что способствует более длительному сохранению агрегативной устойчивости дисперсной системы.

Литература

1. К.Р. Ланге, *Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение*. Профессия, Санкт-Петербург, 2016. 240 с.
2. А.М. Диннессен, Ю.В. Ташкинова, *ЛКМ и их применение*, 1, 2-6 (2008).
3. Z. Sarvat, *ASRJETS*, **50**, 1, 133-154. (2018).
4. J. Liu, Y. Zhang, J. Sun, *Coatings*, **13**, 595 (2023). DOI: 10.3390/coatings13030595.
5. Q. Fang, J. Yao, K. Niu, J. Tang, Y. Wei, Q. Guo, Ch. Yang, *Polymers*, **12**, 11, 2439 (2020). DOI: 10.3390/polym12112439.
6. Zh.Zh. Yang, Y.Z. Xu, D.L. Zhao, M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 12, 1164-1171. (2000). DOI: 10.1007/s003960000375.
7. Zh.Zh. Yang, Y.Z. Xu, D.L. Zhao, M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 11, 1103-1108 (2000). DOI: 10.1007/s003960000376.
8. В.Д. Кошевар, В.Г. Шкадрцова, Д.А. Бусел, *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*, **56**, 4, 482-493 (2020). DOI: 10.29235/1561-8331-2020-56-4-482-493.
9. V.V. Verkholtantsev, *JCT*, **68**, 853, 49-57 (1996).
10. M. Stehlík, Zb. Hlaváč, *CWB*, Special Issue, 44-50 (2012).
11. И.А. Старовойтова, А.В. Дрогун, Е.С. Зыкова, А.Н. Семенов, В.Г. Хозин, Е.Б. Фирсова, *Строительные материалы*, 10, 74-77 (2014).
12. T. Liu, J. Shi, A. Busel, Q. Zhang, D. Busel, U. Veranko, V. Zankavich, B. Shang, Zh. Li, J. Wang, T. Yin, Zh. Han, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **330**, 042029 (2019). DOI: 10.1088/1755-1315/330/4/042029.
13. Y. Yao, M. Wang, H. Wu, Y. Shen, *JIT*, **51** (5S), 8323S-8337S. (2022). DOI: 10.1177/15280837211059213.
14. Н.М. Демина, А.Н. Трофимов, И.Е. Муханова, *Пластические массы*, 9-10, 43-50 (2017). DOI: 10.35164/0554-2901-2017-9-10-43-50.
15. Пат. RU 2 587 091 C1 (2016).
16. Пат. RU 2 699 100 C1 (2019).
17. Y. Zhang, L. Cheng, R. Liao, Z. Li, K. Zhang, L. Yuan, G. Liu, *Chem. Eng. Trans.*, **67**, 595-600 (2018). DOI: 10.3303/CET1867100.
18. И.З. Чернин, Ю.В. Смехов, Ю.В. Жердев, *Эпоксидные полимеры и композиции*. Химия, Москва, 1982. 232 с.
19. W. Lu, Sh. Zhang, L. Wang, Ch. Guo, X. Wang, D. Wang, Zh.-B. Zhao, K. Yang, Y. Ma, W. Li, *Prog. Org. Coat.*, **170**, 106987, (2022). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106987.
20. Zh.Zh. Yang, D.-L. Zhao, *Chin. J. Polym. Sci.*, **18**, 1, 33-38 (2000).
21. X. Lai, P. Song, L. Wang, *J. Appl. Eng. Sci.*, **20**, 1, 87-94 (2017). DOI: 10.6180/jase.2017.20.1.11.
22. Р.Г. Домниченко, Г.Ю. Вострикова, С.С. Никулин, *Вестник ВГУИТ*, **83**, 1, 278-283. (2021). DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-278-283.
23. H.R. Zhou, X.J. Liu, C. Guo, Y.F. Yang, *Adv. Mater. Res.*, **610-613**, 494-497 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.494.
24. Д.А. Бусел, В.Г. Шкадрцова, В.Д. Кошевар, *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*, 1, 23-27 (2015).
25. Д.А. Бусел, V.D. Koshevar, A. Zarkov, V.G. Shkadre-cova, A. Kareiva, *CHEMIA*, **32**, 3-4, 137-142 (2021). DOI: 10.6001/chemija.v32i3-4.4551.
26. Y. Zhang, H. Huang, *Chem. Eur. J.*, **34**, 7 (2022). DOI: 10.1002/slct.202201482.
27. Zh.-Y. Zhang, P.-X. Li, L.-Ch. Pei, Ch.-Zh. Yan, Zh.-H. Cao., S.-H. Wu, Y. Liu, H.-Y. Wang, R.-T. Wang, X. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 23, 10265-10278, (2024). DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00963.
28. D. Ai, R. Mo, H. Wang, L. Yingbiao, X. Jiang, X. Zhang, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105258, (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105258.
29. А.А. Абрамзон, *Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение*. Химия, Ленинград, 1981. 304 с.
30. О.Н. Опанасенко, Н.В. Яковец, Н.П. Крутько, *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*. 3, 29-37 (2017).

31. Д.А. Фридрихсберг, *Курс коллоидной химии*. Химия, Ленинград, 1974. 352 с.
32. А.А. Трапезников, В сб. *Физико-химические основы применения ПАВ*. Фан, Ташкент, 1977. С. 221-238.
33. О.Н. Опанасенко, Н.В. Яковец, Е.Ф. Островская, С.И. Козинцев, *Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук*, 1, 12-16 (2011).

References

1. K.R. Lange, *Surfactants: Synthesis, Properties, Analysis, Application*. Profession, St. Petersburg, 2016. 240 p.
2. A.M. Dinnes, Yu.V. Tashkinova, *Surfactants and Their Application*, 1, 2-6 (2008).
3. Z. Sarvat, *ASRJETS*, **50**, 1, 133-154. (2018).
4. J. Liu, Y. Zhang, J. Sun, *Coatings*, **13**, 595 (2023). DOI: 10.3390/coatings13030595.
5. Q. Fang, J. Yao, K. Niu, J. Tang, Y. Wei, Q. Guo, Ch. Yang, *Polymers*, **12**, 11, 2439 (2020). DOI: 10.3390/polym12112439.
6. Zh.Zh. Yang, Y.Z. Xu, D.L. Zhao, M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 12, 1164-1171. (2000). DOI: 10.1007/s003960000375.
7. Zh.Zh. Yang, Y.Z. Xu, D.L. Zhao, M. Xu, *Colloid Polym. Sci.*, **278**, 11, 1103-1108 (2000). DOI: 10.1007/s003960000376.
8. V.D. Koshevar, V.G. Shkadretsova, D.A. Busel, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series of Chemical Sciences*, **56**, 4, 482-493 (2020). DOI: 10.29235/1561-8331-2020-56-4-482-493.
9. V.V. Verkholtantsev, *JCT*, **68**, 853, 49-57 (1996).
10. M. Stehlik, Zb. Hlaváč, CWB, Special Issue, 44-50 (2012).
11. I.A. Starovoitova, A.V. Drogun, E.S. Zykov, A.N. Semenov, V.G. Khozin, E.B. Firsova, *Building Materials*, 10, 74-77 (2014).
12. T. Liu, J. Shi, A. Busel, Q. Zhang, D. Busel, U. Veranko, V. Zankavich, B. Shang, Zh. Li, J. Wang, T. Yin, Zh. Han, *IOP Conf. Ser.: Earth Environ. Sci.* **330**, 042029 (2019). DOI: 10.1088/1755-1315/330/4/042029.
13. Y. Yao, M. Wang, H. Wu, Y. Shen, *JIT*, **51** (5S), 8323S-8337S. (2022). DOI: 10.1177/15280837211059213.
14. N.M. Demina, A.N. Trofimov, I.E. Mukhanova, *Plastic Masses*, 9-10, 43-50 (2017). DOI: 10.35164/0554-2901-2017-9-10-43-50.
15. Pat. RU 2 587 091 C1 (2016).
16. Pat. RU 2 699 100 C1 (2019).
17. Y. Zhang, L. Cheng, R. Liao, Z. Li, K. Zhang, L. Yuan, G. Liu, *Chem. Eng. Trans.*, **67**, 595-600 (2018). DOI: 10.3303/CET1867100.
18. I.Z. Chernin, Yu.V. Smehov, Yu.V. Zherdev, *Epoxy Polymers and Compositions*. Chemistry, Moscow, 1982. 232 p.
19. W. Lu, Sh. Zhang, L. Wang, Ch. Guo, X. Wang, D. Wang, Zh.-B. Zhao, K. Yang, Y. Ma, W. Li, *Prog. Org. Coat.*, **170**, 106987, (2022). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2022.106987.
20. Zh.Zh. Yang, D.-L. Zhao, *Chin. J. Polym. Sci.*, **18**, 1, 33-38 (2000).
21. X. Lai, P. Song, L. Wang, *J. Appl. Eng. Sci.*, **20**, 1, 87-94 (2017). DOI: 10.6180/jase.2017.20.1.11.
22. R.G. Domnichenko, G.Yu. Vostrikova, S.S. Nikulin, *Vestnik VSUIT*, **83**, 1, 278-283. (2021). DOI: 10.20914/2310-1202-2021-1-278-283.
23. H.R. Zhou, X.J. Liu, C. Guo, Y.F. Yang, *Adv. Mater. Res.*, **610-613**, 494-497 (2012). DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.610-613.494.
24. D.A. Busel, V.G. Shkadretsova, V.D. Koshevar, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Ser. chem. nauk*, 1, 23-27 (2015).
25. D.A. Busel, V.D. Koshevar, A. Zarkov, V.G. Shkadretsova, A. Kareiva, *CHEMIJA*, **32**, 3-4, 137-142 (2021). DOI: 10.6001/chemija.v32i3-4.4551.
26. Y. Zhang, H. Huang, *Chem. Eur. J.*, **34**, 7 (2022). DOI: 10.1002/slct.202201482.
27. Zh.-Y. Zhang, P.-X. Li, L.-Ch. Pei, Ch.-Zh. Yan, Zh.-H. Cao., S.-H. Wu, Y. Liu, H.-Y. Wang, R.-T. Wang, X. Han, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **63**, 23, 10265-10278, (2024). DOI: 10.1021/acs.iecr.4c00963.
28. D. Ai, R. Mo, H. Wang, L. Yingbiao, X. Jiang, X. Zhang, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105258, (2019). DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105258.
29. A.A. Abramzon, *Surfactants. Properties and Applications*. Chemistry, Leningrad, 1981. 304 p.
30. O.N. Opanasenko, N.V. Yakovets, N.P. Krutko, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series on Chemistry*, 3, 29-37 (2017).
31. D.A. Friedrichsberg, *Course in Colloid Chemistry*. Chemistry, Leningrad, 1974. 352 p.
32. A.A. Trapeznikov, In the collection *Physical and Chemical Foundations of the Application of Surfactants*. Fan, Tashkent, 1977. P. 221-238.
33. O.N. Opanasenko, N.V. Yakovets, E.F. Ostrovskaya, S.I. Kozintsev, *Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Series: Chemistry*, 1, 12-16 (2011).

© Н. В. Яковец – кандидат химических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории Химико-аналитических исследований минерального сырья, Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси (ИОНХ НАН Беларуси), Минск, Беларусь, yakovetsnaty@gmail.com; Н. П. Крутько – доктор химических наук, профессор, академик Национальной академии наук Беларуси, заведующий отделом композиционных материалов ИОНХ НАН Беларуси, krutko@igic.bas-net.by.

© N. V. Yakovets – PhD (Chemical Sci.), Associate Professor, Senior Researcher of the Laboratory of Chemical and Analytical Research of Mineral Raw Materials of the Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, (IGIC NAS of Belarus, Minsk, Belarus, yakovetsnaty@gmail.com; N. P. Krut'ko – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Professor, Academician of the National Academy of Sciences of Belarus, Head of Department of Composite Materials of the IGIC NAS of Belarus, krutko@igic.bas-net.by.

Дата поступления рукописи в редакцию – 07.10.25.

Дата принятия рукописи в печать – 11.11.25.