

УДК 541.64

О.С. Заіченко, Н.М. Букартик, Н.Є. Мітіна
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра органічної хімії

РЕОЛОГІЧНІ ОСОБЛИВОСТІ ВОДНИХ ШТУЧНИХ ПОЛІЕСТЕРНИХ ДИСПЕРСІЙ МОДИФІКОВАНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИМИ ФУНКЦІОНАЛЬНИМИ ПОЛІПЕРОКСИДАМИ

© Заіченко О.С., Букартик Н.М., Мітіна Н.Є., 2003

Проведено реологічні дослідження водних дисперсій ненасичених поліестерних смол свідчать про існування взаємодій дальнього порядку між колоїдними частинками модифікованих водних дисперсій, які залежать від природи, концентрації поверхнево-активного олігопероксидного модифікатора та концентрації і рН дисперсій.

Fulfilled rheological investigations of water disperssions of saturated and unsaturated polyester resins witness about the existence of long-ordered interactions between colloidal particles of modified water dispersions, which depend on the nature, concentration of surface-active oligoperoxide modifier as well as on dissperssion concentration and pH.

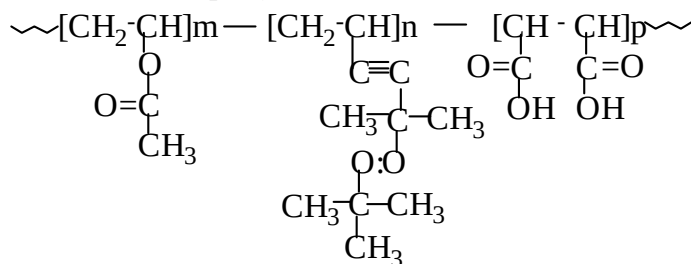
Постановка проблеми. Розвиток лакофарбової індустрії в світі спрямовано на освоєння прогресивних технологій до яких належить, зокрема, виробництво вододисперсійних плівкоутворювачів та лакофарбових матеріалів на їх основі. Отримання стабільних вододисперсійних плівкоутворювачів з суміші дешевих та доступних поліконденсаційних смол та адидійних полімерів різної природи, а також покриттів з них є привабливою задачею, рішення якої дозволить поєднати властивості цих полімерів та здешевити лакофарбові матеріали.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. Останнім часом в літературі описані способи отримання нових водних штучних дисперсій на основі поліконденсаційних смол, які можуть бути використані як плівкоутворювачі [1—3]. Розвиток нових фізико-хімічних методів дослідження дозволив по-новому інтерпретувати процеси утворення водних штучних дисперсій. Дослідження закономірностей структуроутворення та реологічних властивостей, а також дослідження будови адсорбційних шарів на межі розподілу фаз дозволяють регулювати ці властивості та створювати продукти потрібної структури [4].

Мета роботи. Дослідження реологічних характеристик поліестерних водних штучних дисперсій, що були отримані в присутності поверхнево-активних кополімерів 2-трет-бутилперокси-2-метил-5-гексен-3-іну (ВЕР), та визначення чинників, які впливають на ці характеристики.

Використання функціональних поверхнево-активних поліпероксидів (ФПАП) як поверхнево-активних речовин та модифікаторів водних штучних дисперсій полімерів як на стадії їх диспергування, так і для модифікації готових дисперсій забезпечує суттєве зменшення розміру латексних частинок, їх цілеспрямовану функціоналізацію та стабілізацію отримуваних колоїдних систем. Це пояснюється, на нашу думку, створенням електростеричного бар'єра з гідрофільних молекул ФПАП на поверхні латексних частинок, що запобігає їх агломерації.

Для модифікації водних дисперсій використовували такі ФПАП: кополімери вінілацетату (ВА)-ВЕР-малеїнового ангідриду (МАНГ):



однакового функціонального складу: $m = 22 \%$; $n = 48 \%$; $p = 30 \%$, але з різними молекулярними масами 1900 г/моль та 12000 г/моль. Визначення реологічних параметрів водних дисперсій проводили на ротаційному віскозиметрі Reotest 2.1 з конусно-пластинчастим вимірювальним пристроєм [5]. Для визначення напруги зсування та динамічної в'язкості використовували формули: $\tau = c \cdot \alpha$ та $\eta = \frac{\tau}{D} \cdot 100$, де τ — напруга зсування

(10^{-1} , Па), c — постійна конусу = 71,4 (10^{-1} Па/поділлка шкали); α — визначене значення на індикаторі приладу (поділлки шкали), η — динамічна в'язкість (МПа·с), D — швидкість зсування (с^{-1}), вказана в таблиці передач в інструкції до приладу.

На рис. 1 зображено реологічні криві, що показують залежність в'язкості водних дисперсій, отриманих при різному вмісті олігопероксидних поверхнево-активних модифікаторів, від напруги зсування. Видно, що факторами, що визначають динамічну в'язкість та значення напруги зсування, при якій спостерігається явище дилатансії, зумовлене утворенням зв'язків дальнього порядку між частинками, є природа та концентрація функціонального олігопероксида.

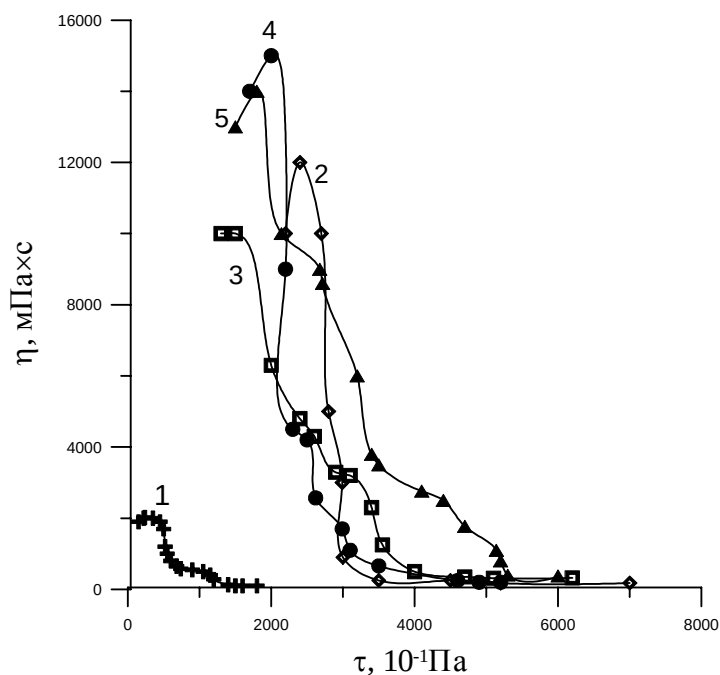


Рис. 1. Залежність динамічної в'язкості водних дисперсій ненасиченого поліестеру з сухим залишком 42 %, отриманих без ФПАП (1) та в присутності ФПАП ВА-ВЕР-МАНГ ($M_n = 1900$ г/моль) (2, 3) та ФПАП ВА-ВЕР-МАНГ ($M_n = 12000$ г/моль) (4, 5) від напруги зсування: 2, 4 — [ФПАП] = 1 % на сухий залишок дисперсії, 3, 5 — [ФПАП] = 3 % на сухий залишок дисперсії

Причому, як видно з рис. 1, модифікація дисперсій ФПАП призводить до різкого багатократного зростання величини в'язкості в точці дилатансії порівняно з вихідною немодифікованою дисперсією. Це пояснюється, на нашу думку, функціоналізацією поверхні частинок в результаті її незворотної сорбційної модифікації молекулами ФПАП, яка забезпечує утворення зв'язків дальнього порядку та структурування колоїдної системи внаслідок їх зближення при прикладенні зусилля. На користь цього свідчить більше значення динамічної в'язкості дисперсії, модифікованої ФПАП з більшою довжиною ланцюга, ніж дисперсії з низькомолекулярним ФПАП. При збільшенні концентрації олігопероксидного модифікатора в системі динамічна в'язкість зменшується, а напруга зсування, при якій спостерігається дилатансія, зміщується у бік менших зусиль. Це зумовлено утворенням другого шару з молекул ФПАП, незв'язаних з поверхнею частинок, який забезпечує їх зближення та взаємодію при прикладенні меншого зусилля, але не забезпечує утворення міцних зв'язків дальнього порядку між частинками.

Перехід до в'язкоплинного стану, зумовленого руйнуванням зв'язків між частинками модифікованої дисперсії, спостерігається при однаковій концентрації ФПАП з різною довжиною ланцюга, але значення напруги зсування, тобто зусилля, при якому відбувається цей перехід, є більшим при використанні низькомолекулярних олігопероксидів (рис. 2), очевидно, внаслідок можливості зближення і утворення більш міцних зв'язків між частинками, адсорбційний шар з молекул ФПАП, на поверхні яких має меншу товщину. Зменшення зусилля, необхідного для руйнування зв'язків між частинками, при зростанні концентрації олігопероксидного модифікатора, який призводить до збільшення товщини адсорбційного шару, підтверджує це припущення. Вільна течія або межа міцності дисперсій, яка спостерігається після руйнування структурованої системи, зростає із збільшенням концентрації функціонального модифікатора і є більшою при використанні ФПАП, що має більшу величину молекулярної маси, тобто взаємодія між частинками з більшою товщиною адсорбційного шару є більшою навіть після руйнування міцних зв'язків порядку між ними.

Із розведенням водної дисперсії поліестеру 1 %-м водним аміаком (рис. 3), отриманої без ФПАП, величина межі міцності монотонно системи зменшується внаслідок збільшення відстані між частинками та послаблення взаємодії між ними. В той час як при додаванні водного аміаку до водних дисперсій, отриманих за участю ФПАП, характерним є наявність екстремумів на цій залежності при 20 %-му сухому залишку водної дисперсії. Це свідчить не тільки про існування більш міцних, ніж для немодифікованої дисперсії зв'язків, а й про різке збільшення взаємодії між частинками, очевидно, в результаті іонізації карбоксильних фрагментів ФПАП, адсорбованих на поверхні, та збільшення відстані, на якій частинки можуть взаємодіяти. Це пояснює також зростання межі міцності для дисперсії з ФПАП із молекулярною масою 12000 г/моль порівняно з аналогічною величиною для дисперсії, модифікованої ФПАП з меншою молекулярною масою. Менші значення напруги зсування, при якій починається вільна течія модифікованих дисперсій при більшій концентрації олігопероксидного модифікатора, очевидно, пояснюються змиванням незв'язаних з поверхнею молекул ФПАП в об'єм та виконанням ними функції своєрідного пластифікуючого прошарку між частинками.

Утворення структурованих систем у результаті взаємодії дальнього порядку між частинками водних штучних дисперсій не може бути пояснено зменшенням розміру частинок водних дисперсій при формуванні дисперсій за участю ФПАП. Дослідження реологічних характеристик поліестерних дисперсій з однаковим розміром частинок, модифіко-

ваних різною кількістю ФПАП після їх формування, показує визначальну роль олігопероксидних ПАР у формуванні адсорбційних шарів частинок водних штучних дисперсій.

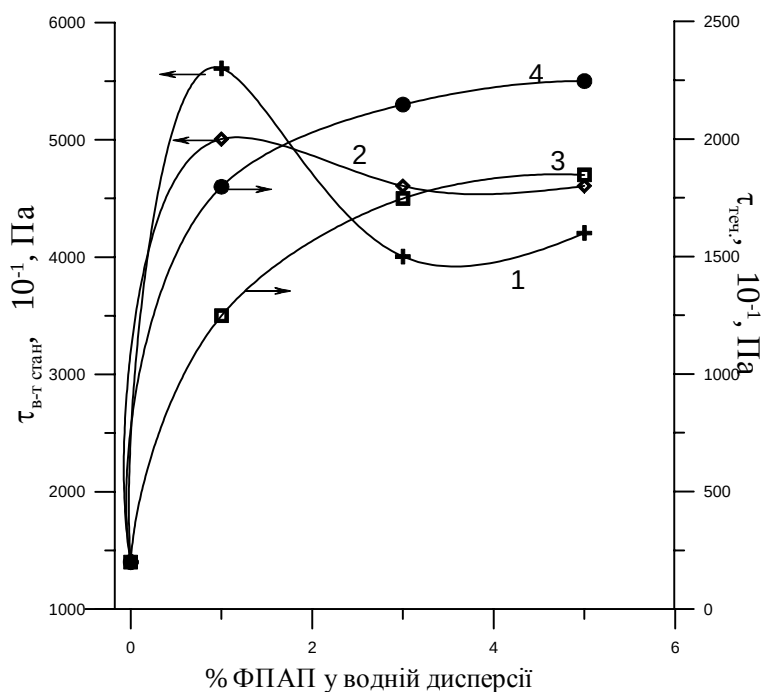


Рис. 2. Залежність напруги зсування, при якій починається в'язкоплинний стан (1, 2) та напруги зсування, при якій починається вільна течія поліестерної штучної дисперсії ($C_3 = 42\%$) (3, 4) від вмісту ФПАП у складі дисперсії. 1, 3 — ФПАП ВА-ВЕП-МАНГ, $M_m = 1900$ г/моль; 2, 4 — ФПАП ВА-ВЕП-МАНГ, $M_m = 12000$ г/моль

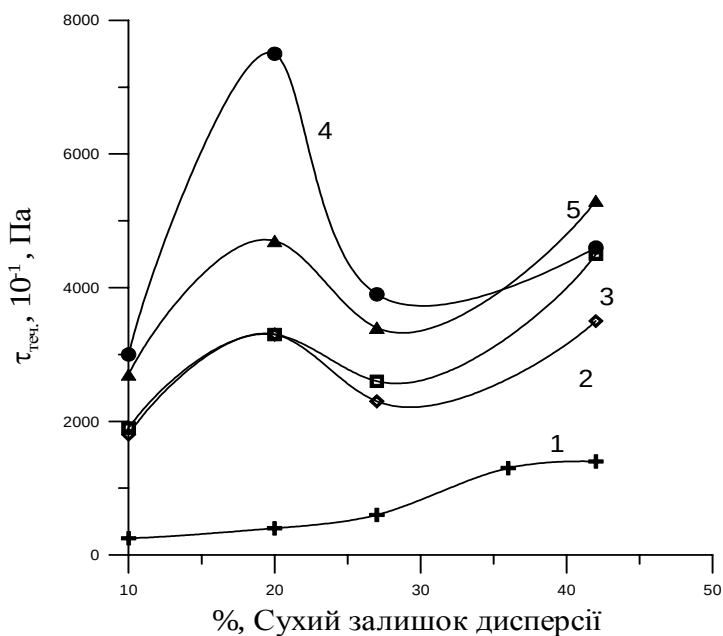


Рис. 3. Залежність напруги зсування, при якій починається вільна течія дисперсії, від сухого залишку дисперсії. 1 — без ФПАП, 2,3 — ФПАП ВА-ВЕП-МАНГ, $M_m = 1900$ г/моль; 4,5 — 1 % ФПАП ВА-ВЕП-МАНГ, $M_m = 12000$ г/моль; $[ФПАП]_{на C_3} = 1\%$ (2,4) та 3 % (3,5)

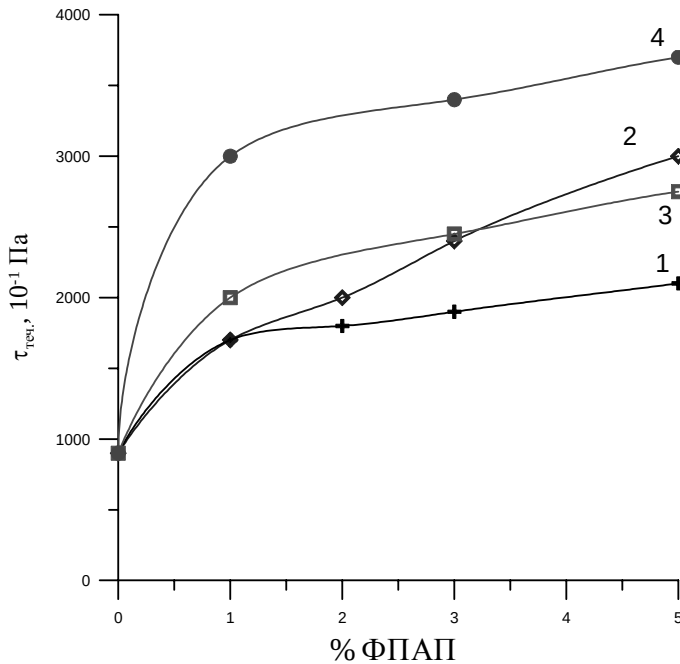


Рис. 4. Залежність напруги зсуву, при якій починається вільна течія (межа міцності) поліестерної штучної дисперсії ($C_3=20\%$), модифікованих ФПАП (1, 2) та сформованих у присутності ФПАП (3, 4) від вмісту ФПАП у складі дисперсії: 1,3 — ФПАП з $M_m = 1900$ г/моль; 2,4 — ФПАП з $M_m = 12000$ г/моль

Збільшення величини динамічної в'язкості та зміна значень напруги зсування, при яких відбуваються реологічні переходи у дисперсійній системі, спостерігаються також в дисперсіях, модифікованих сорбцією ФПАП на поверхню частинок, сформованих без них штучних дисперсій. Для них так, як і для дисперсій, сформованих за участю ФПАП, спостерігається зростання значення межі міцності при збільшенні концентрації ФПАП (рис. 4). Однак більші значення напруги зсування, при якій починається вільна течія дисперсій, спостерігається для дисперсій, сформованих за участю функціонального олігопероксиду, що, на нашу думку, пояснюється досягненням більшої сорбційної модифікації частинок на відміну від дисперсій, модифікованих після формування, в яких значна частина молекул ФПАП знаходиться також в розчині.

Але треба відмітити, що при порівнянні реологічних залежностей дисперсій, сформованих за участю ФПАП, та дисперсій, модифікованих ФПАП після їх формування, було відмічено, що ефект дилатансії є більше вираженим для останніх, що, очевидно, пояснюється участю функціональних іонізованих молекул ФПАП, розташованих на поверхні колоїдних частинок та тих, що знаходяться у розчині у формуванні зв'язків дальнього порядку між частинками та структуруванню колоїдної системи.

Висновки. Проведені реологічні дослідження водних штучних дисперсій свідчать про існування взаємодій дальнього порядку між колоїдними частинками модифікованих водних дисперсій, які залежать від природи, концентрації поверхнево-активного олігопероксидного модифікатора та концентрації і рН дисперсій.

Роботу виконано з частковою фінансовою підтримкою Науково-технологічного центру в Україні, проект 1447.

1. Пат. 6271287 США. МКИ C08K 003/20; C08L063/02. Epoxy resins and stable aqueous dispersions thereof / Piechocki Christian (Франція); Pate James E. (США); The Dow Chemical Company — № 390447; Заявл. 07.09.99; Опубл. 07.08.2001. 2. Пат. 6242528 США. МКИ C08J 031/00. Acrylic modified waterborne alkyd dispersion / Clark Mark D., Helmer Bradley J. (США); Eastman Chemical Company. — № 133485, Заявл. 12.08.98, Опубл. 05.06.2001. 3. Пат. 5236974 США. МКИ C08L 63/02. Process for the preparation of aqueous epoxy resin dispersions / Dreischhoff Hans-Dieter, et al. (Німеччина); Hoechst Aktiengesellschaft. — № 1992000935581; Заявл. 26.08.92, Опубл. 17.08.93. 4. Должикова В.Д., Сумм Б.Д. О строении адсорбционного слоя поверхностного-активных веществ на границе раствор—твердое тело // Вестн. Моск. ун-та. — Сер. 2. — Химия, 1998. — Т. 39. — № 6. — С. 408—412. 5. Нейман Р.Э., Вережников В.Н., Кирдеева А.П. и др. Практикум по коллоидной химии латексов и поверхностно-активных веществ / Под ред. Р.Э. Неймана — М.: Высшая школа, 1972. — 176 с.

УДК 666.94.015

М.М. Гивлюд, М.Г. Пона, О.М. Вахула

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ЗАХИСНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ ДО ДІЇ АГРЕСИВНИХ СЕРЕДОВИЩ

© Гивлюд М.М., Пона М.Г., Вахула О.М., 2003

Вивчено вплив будови зв'язки і типу наповнювача на хімічну стійкість покриттів із розроблених композицій. Встановлено характер руйнування покриттів під дією розплавів металів.

Studding structure and connection material respond on the chemical bases compositions from elaborate compositions. Describe charaktericties destroy covers during action soluble metals.

Покращання властивостей конструкційних матеріалів вимагає вирішення складних завдань антикорозійного захисту в широкому інтервалі температур. Ефективність захисної дії покриттів визначається процесами фазоутворення під час нагрівання і хімічною стійкістю їх до хімічно активних реагентів.

Постановка проблеми. Найбільш розповсюджені хімічностійкі емалеві і склокристалічні покриття не забезпечують надійного захисту в умовах експлуатації вище ніж 1273 К. Для підвищення стійкості матеріалів в умовах дії хімічних реагентів і розплавів можна використовувати наповнені силіційорганічні сполуки. Спрямований вибір компонентів, зміна властивостей при дії високих температур і надійність захисту є науковою основою створення технології отримання захисних покриттів.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Результати досліджень [1–4] зводяться до визначення механізму формування захисного покриття на поверхні матеріалу як до процесу фізико-хімічної взаємодії між компонентами зі створення ізоляційного шару. Надійність і