

## УСТОЙЧИВОСТЬ И СТРУКТУРНО-РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭПОКСИДНЫХ ЭМУЛЬСИЙ. СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭМУЛЬСИЙ МИКРОЧАСТИЦАМИ ПОЛИМЕРОВ

© Е. В. Шинкарева

Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,  
2200072, Беларусь, г. Минск, ул. Сурганова, д. 9, корп. 1  
E-mail: shynkarowa@yandex.ru

Поступила в Редакцию 29 сентября 2021 г.  
После доработки 30 ноября 2021 г.  
Принята к публикации 30 ноября 2021 г.

*Показано, что наиболее эффективными эмульгаторами для получения эмульсий на основе смолы ЭД-20 являются эмульгаторы марок Emulsogen LCN-287 и ОС-20; смол NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 — Emulsogen LCN-287. Оптимальная концентрация смол в эмульсиях составляет 60 мас%, эмульгаторов — Emulsogen LCN-287 —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> и ОС-20 —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>. Полученные эмульсии являются полидисперсными (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания 10–20 сут. Установлено, что смола марки ЭД-20 и эмульсии системы H<sub>2</sub>O–ЭД-20 являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами, исследуемые смолы импортного производства — неньютоновскими жидкостями, а эмульсии на их основе — неньютоновскими. Присутствие микрочастиц полимеров способствует повышению стабильности эмульсий в процессе хранения. Наибольшей устойчивостью отличаются эмульсии, стабилизированные акрилово-метакриловой водной дисперсией полимера.*

Ключевые слова: эмульсия; эмульгатор; дисперсия; эпоксидная смола; полимер; олигомер

DOI: 10.31857/S0044461821100078

В связи с ограничением на применение лакокрасочных материалов с высоким содержанием летучих органических соединений (директива Европарламента 2004/42/ЕС\*) на протяжении нескольких последних десятилетий большое внимание уделялось исследованию и разработке методов получения пленкообразующих систем путем эмульгирования промышленных смол в воде с применением поверхностно-активных веществ: неионных и анионных [1, 2]. В некоторых случаях для повышения устойчивости дисперсных систем в их состав наряду с эмульгатором вводят различные высокомолекулярные соеди-

нения, частицы минеральных порошков (аэросил, кремнезем, бентонит) (эмульсии Пикеринга) [3].

Выбор эмульгатора и стабилизатора для конкретного олигомера является достаточно сложной задачей. Эффективность применения поверхностно-активного вещества (эмульгатора) определяется поверхностной и адсорбционной активностью на границах раздела фаз и характеризуется гидрофильно-липофильным балансом. Целесообразным для получения эмульсий промышленного производства является применение неионных эмульгаторов, большинство из которых нетоксичные и биоразлагаемые вещества [4]. При этом большое значение имеют межфазные взаимодействия, энергия адсорбции введенного поверхностно-активного вещества, химическая природа стабилизатора (полимера), адсорбционная насыщенность полимера, количественное соотношение эмульгатора и стабилизатора, а также химическая природа смол и их способность эмульгироваться в

\* Directive of the European Parliament and of the Council on the limitation of emissions of volatile organic compounds due to the use of organic solvents in certain paints and varnishes and vehicle refinishing products. 2004/42/EC. 21 April 2004.

присутствии эмульгаторов различной химической природы с применением различных методов эмульгирования [5]. Важнейшим фактором, определяющим коллоидно-химические свойства таких систем, поверхность контакта при химическом отверждении, является размер частиц дисперсной фазы, который достигается правильным выбором режима эмульгирования и последующего отверждения [6].

Преимущества водных эмульсий перед растворами смол в органических растворителях состоят в их экологической безопасности, отсутствии органических растворителей или их малом содержании, возможности разбавления водой, пожаро- и взрывобезопасности, простоте нанесения, высокой адгезии к влажным основаниям.

Цель работы — исследовать влияние температурного фактора, способа эмульгирования, природы и концентрации эмульгатора и дисперсной фазы (эпоксидной смолы), химической природы и концентрации микрочастиц полимеров на устойчивость эмульсий и их структурно-реологические свойства.

### Экспериментальная часть

В качестве дисперсной фазы эмульсий применяли жидкие эпоксидные диановые смолы: ЭД-20 (ОАО «Котласский химический завод»), NPEL 127 (аналог ЭД-24, ОАО «Котласский химический завод») и NPEL 128 (аналог ЭД-22, ОАО «Котласский химический завод») (Nan Ya Plastics Corp.); CHS-EPOXY 520 (аналог ЭД-22, ОАО «Котласский химический завод») и CHS-EPOXY 530 (аналог ЭД-24, ОАО «Котласский химический завод») (Spolchemie). Эмульгаторами служили неионные поверхностно-активные вещества — алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами марки Emulsogen LCN-287 (Clariant AG), полигликолевые эфиры жирных спиртов марок Genapol UD 080 и Genapol LA 030 (Clariant AG), полиглицерин-2 лаурат марки Hostacerin DGL (Clariant AG), моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля на основе первичных жирных спиртов с 18 оксиэтиленовыми группами (марка А) марки ОС-20 (ООО «Завод синтанолов») и анионные поверхностно-активные вещества — натрий-ди-2-этилгексил сульфосукцинат марки Emulsogen SF 8 (Clariant AG), смесь натриевых солей продукта конденсации  $\beta$ -нафталинсульфокислоты с формальдегидом Лейканол LBA-2 (Münzig Chemie GmbH). В качестве стабилизаторов были использованы синтетические анионостабилизированные водные дисперсии полимеров: акрилово-метакриловая марки Plextol 510 со средним радиусом частиц ( $r_{cp}$ ), равным 0.15 мкм; полиметил-

силоксановая марки Rhodorsil 878,  $r_{cp} = 0.15$  мкм; стирол-акриловая марки Lipaton X 6030,  $r_{cp} = 0.12$  мкм; карбоксилированная бутадиен-стирольная марки DL 950,  $r_{cp} = 0.14$  мкм (Clariant AG).

Для определения коллоидно-химических характеристик поверхностно-активных веществ измеряли поверхностное натяжение образцов тензиометрическим методом с использованием прибора Процессор Tensiometer K100 MK2 фирмы Kruss в автоматическом режиме. Обработку данных осуществляли с использованием программного обеспечения LabDesk™ (Kruss). Измерения проводили при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$ .

Эмульсии готовили двумя методами: прямым и инверсии фаз. При прямом методе эмульгирования навеску смолы при перемешивании медленно вводили в фиксируемый объем дисперсионной среды (воду), содержащую расчетное количество эмульгатора. Процесс эмульгирования смол производили в воде на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3МПР (ООО «Лаботекс») при  $20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$  и времени эмульгирования 20 мин.

При методе инверсии фаз в расчетное количество смолы вводили 1/3 части воды при постоянном перемешивании на установке ЛДУ-3МПР. Скорость вращения мешалки также составляла  $20 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ , время эмульгирования — 20 мин. На данной стадии эмульгирования наблюдалось образование обратной эмульсии («вода в масле»). Затем добавляли в полученную обратную эмульсию еще около 1/3 части воды, в результате чего наблюдалась инверсия фаз (превращение обратной эмульсии «вода в масле» в прямую «масло в воде»). Вводили оставшееся количество воды в прямую эмульсию и получали водную эмульсию смолы необходимой концентрации.

Устойчивость водных эмульсий количественно характеризовали скоростью их расслоения. Наблюдение вели за эмульсиями, помещенными в герметичный мерный цилиндр емкостью 50 мл (метод коллективного оседания). За меру устойчивости принимали отношение выделившейся масляной фазы (осадка) ко всему объему первоначально приготовленной эмульсии.

Тип эмульсий определяли по величине удельной электропроводности ( $\chi$ ). Для этого измеряли сопротивление ( $R$ ) эмульсий с помощью моста переменного тока Р 5058 в термостатированной при  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$  ячейке с платиновыми электродами. Величину  $\chi$  рассчитывали по формуле

$$\chi = k/R,$$

где  $\chi$  — удельная электропроводность ( $\text{Ом}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ );  $k$  — постоянная ячейки, равная 0.13;  $R$  — сопротивление ( $\text{Ом}$ ).

Для определения размера частиц эмульсий использовали фотоседиментометр ФСХ-4 (ООО «ЛабНаучПрибор»), который предназначен для измерения гранулометрического состава дисперсных материалов с размером частиц в диапазоне 1–300 мкм. Структурно-реологические исследования проводили на реометре Physica MCR 101 (Anton Paar) с программным обеспечением Rheoplus с использованием измерительного устройства пластина–пластина с зазором между пластинами 0.05 мм. Рентгенограммы образцов получали на дифрактометре D8 ADVANCE (Bruker). Микроструктуру образцов изучали с помощью оптического металлографического микроскопа MMP-2P (ООО ПТП «АСМА-Прибор»).

В предварительных опытах была изучена возможность получения эмульсий в системе  $H_2O$ –эпоксидная смола (в отсутствие эмульгаторов). Установлено, что эпоксидная смола марки ЭД-20 способна образовывать эмульсии в воде 2-го рода («вода в масле») при содержании ее в системе начиная от соотношения фаз масло:вода = 1:1 (50% эпоксидной смолы). Время полного оседания эмульсий, содержащих 50 и 55 мас% ЭС, составляет 5 (рис. 1, кривая 1) и 15 мин (рис. 1, кривая 2), 60–90 мас% — ~45 мин (кривые 3–6).

В эмульсиях, содержащих 80 и 90 мас% дисперсной фазы, наблюдается слияние капель смолы с образованием бесформенных агломератов (рис. 2, а, б).

При концентрациях эпоксидной смолы 45 мас% и менее эмульсии системы  $H_2O$ –ЭД-20 неустойчивы во времени, после снятия механической нагрузки начинается немедленная их коалесценция, быстро приводящая к разделению системы на фазы (рис. 2, в).

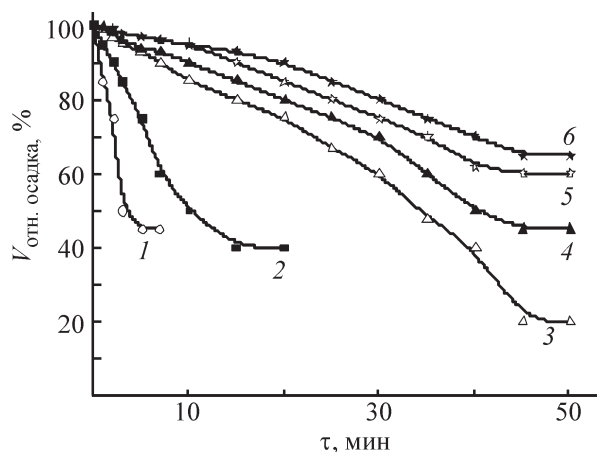


Рис. 1. Зависимость относительного объема осадка эмульсий системы  $H_2O$ –ЭД-20 от времени их хранения. Содержание смолы в эмульсиях (мас%): 1 — 50, 2 — 55, 3 — 60, 4 — 75, 5 — 85, 6 — 90.

Смола ЭД-20 и эмульсии системы  $H_2O$ –ЭД-20 являются структурированными неньютоновскими жидкообразными системами (рис. 3, а).

Прочность структуры эмульсий по сравнению с индивидуальной смолой несколько ниже. Наблюдается уменьшение реологических характеристик: условного динамического (бингамовского) предела текучести, свидетельствующего о коагуляционном структурообразовании в системе, и критического напряжения сдвига, показывающего границу предельного разрушения структуры (рис. 3, б; табл. 1).

Смолы марок NPEL 128, NPEL 127, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 ведут себя в от-

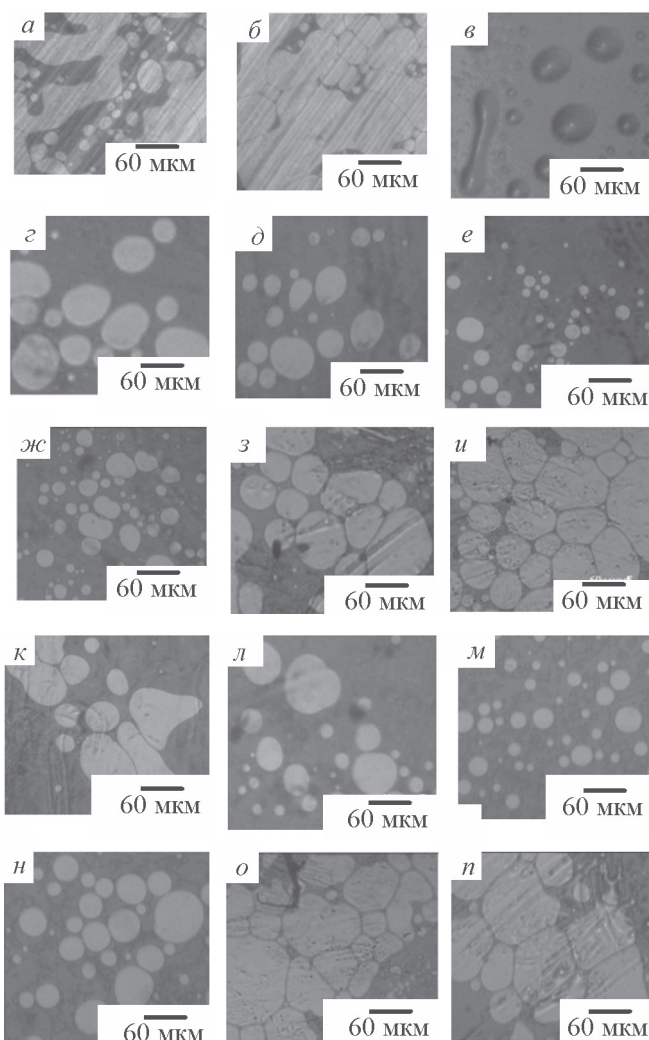


Рис. 2. Микроструктура эмульсий системы  $H_2O$ –ЭД-20 (а–в) и  $H_2O$ –ЭД-20–неионное поверхностно-активное вещество (г–п).

Концентрация смолы в эмульсиях (мас%): 40 (г, к), 45 (в), 50 (д, л), 60 (е, м), 75 (ж, н), 80 (а), 85 (з, о), 90 (б, и, п); эмульгаторов: Emulsogen LCN-287 —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> (г–и), ОС-20 —  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> (к–п).

**Таблица 1**  
Структурно-реологические параметры ЭД-20 и эмульсий системы Н<sub>2</sub>О–ЭД-20

Параметр	Эпоксидная смола марки ЭД-20	Концентрация, мас%, эпоксидной смолы в эмульсиях	
		90	85
Условный динамический (бингамовский) предел текучести, Па	309.6	264.9	236.8
Критическое напряжение сдвига, Па	1530	1300	1148

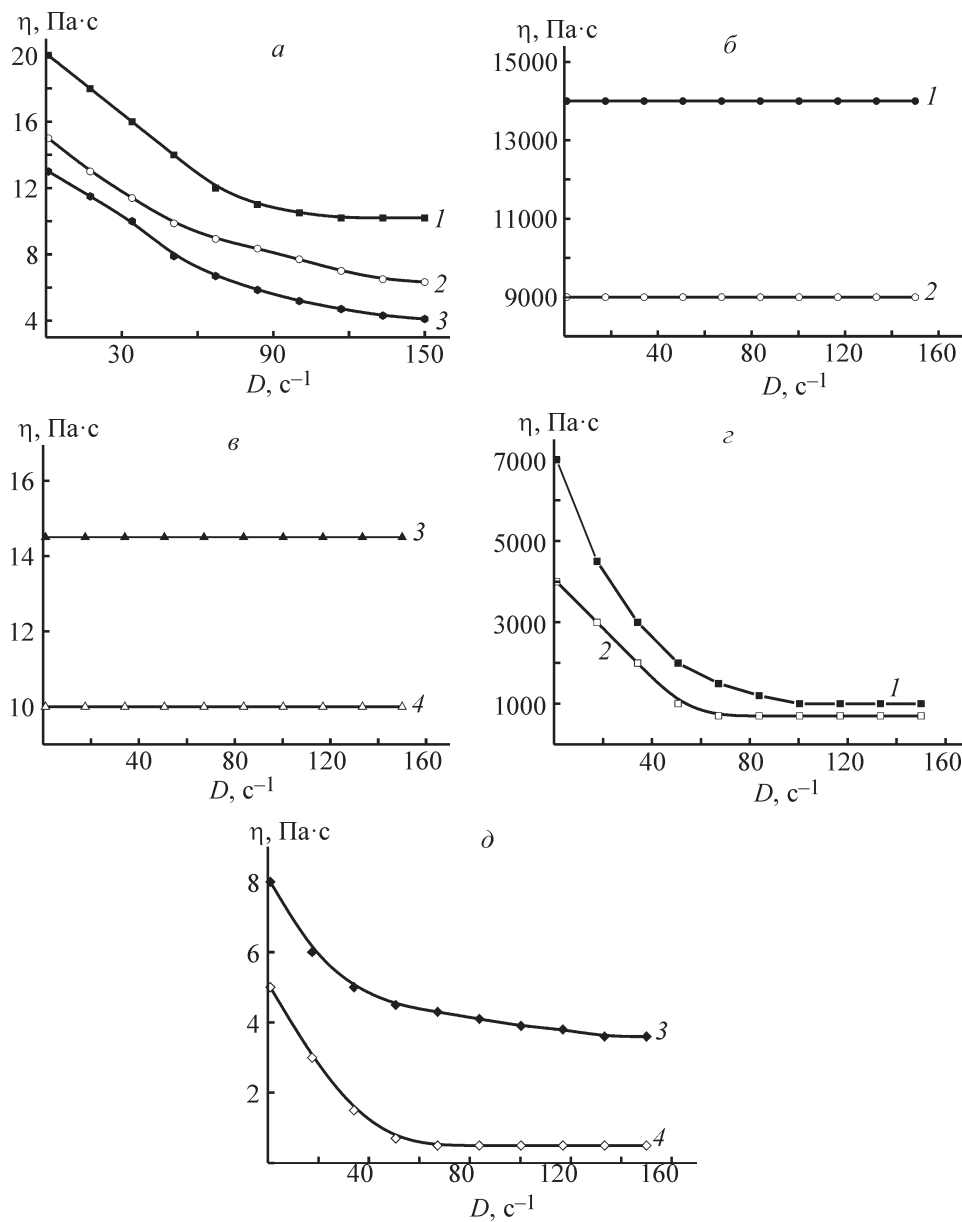


Рис. 3. Реологические кривые течения смол ЭД-20 (*a*, кривая 1), NPEL 128 (*б*, кривая 1), NPEL 127 (*б*, кривая 2), CHS-EPOXY 520 (*в*, кривая 3), CHS-EPOXY 530 (*в*, кривая 4) и эмульсий систем Н<sub>2</sub>О–ЭД-20 (*a*, кривые 2, 3), Н<sub>2</sub>О–эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287–Plextol 510 (*з*, *д*).

Марка смол в водных эмульсиях: NPEL 128 (*з*, кривая 1), NPEL 127 (*з*, кривая 2), CHS-EPOXY 520 (*д*, кривая 3), CHS-EPOXY 530 (*д*, кривая 4).



личие от смолы ЭД-20 как ньютоновские жидкости (рис. 3, в, д). По величине вязкости данные смолы можно расположить в следующей последовательности: NPEL 128 > NPEL 127 > CHS-EPOXY 520 > > CHS-EPOXY 530. В результате проведения исследований установлено, что смолы NPEL 128, NPEL 127, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 не способны образовывать эмульсии в воде без применения эмульгаторов, в отличие от смолы ЭД-20.

При проведении дальнейших исследований эмульгирование проводили с применением неионных и анионных поверхностно-активных веществ, коллоидно-химические характеристики которых представлены в табл. 2.

60%-ные эмульсии, полученные путем эмульгирования всех изучаемых эпоксидных смол как прямым методом эмульгирования, так и инверсией фаз в присутствии Genapol UD 080, Hostacerin DGL, Genapol LA 030, Emulsogen SF 8 и Лейканол LBA-2, неустойчивы и практически полностью расслаиваются через несколько часов после получения. Эмульсии, полученные в присутствии Emulsogen LCN-287 двумя вышеуказанными методами или ОС-20 прямым методом эмульгирования, являются наиболее устойчивыми. Поэтому для проведения дальнейших исследований были приготовлены образцы эмульсий при варьировании содержания добавленных неионных поверхностно-активных веществ (Emulsogen LCN-287 или ОС-20) в широких пределах (выше и ниже  $c_{ККМ}$ ) —  $0.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 \cdot 10^{-2}$  и  $1 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup> или 0.5, 2, 3, 4, 5, 8 мас% соответственно.

Установлено, что в системе H<sub>2</sub>O–ЭД-20–ОС-20 при концентрации смолы 90 мас% прямым методом эмульгирования образуется эмульсия «вода в масле». Данная эмульсия имеет низкую удельную электропроводность —  $10.8 \cdot 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, близкую по значению к величине удельной электропроводности смолы —  $5.91 \cdot 10^{-8}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. По истечении 10 мин после приготовления водной эмульсии наблюдаются признаки ее расслоения. При уменьшении концентрации эпоксидной смолы в системе до 85 мас% образуется также эмульсия «вода в масле», удельная электропроводность которой равна  $8.83 \cdot 10^{-7}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. При дальнейшем уменьшении концентрации эпоксидной смолы до 75 мас% удельная электропроводность эмульсии растет до  $2.71 \cdot 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, наблюдается образование смешанной эмульсии «вода в масле» и «масло в воде». При концентрации эпоксидной смолы 60 мас% величина удельной электропроводности составляет  $4.71 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>, при 15 мас% —  $5.85 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. В данном случае наблюдается образование эмульсий «масло в воде», которые обладают более высокой электропроводностью, так как непрерывной средой, по которой идет электрический ток, является вода.

В системе H<sub>2</sub>O–ЭД-20–Emulsogen LCN-287 при концентрации смолы 15–90 мас% образуются эмульсии «масло в воде», которые характеризуются достаточно высокими значениями удельной электропроводности —  $1.15$ – $6.95 \cdot 10^{-5}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> по сравнению со значением  $\chi$  эпоксидной смолы. В вышеуказанном интервале концентраций эпоксидной смолы в системе

Таблица 2

Коллоидно-химические характеристики поверхностно-активных веществ на границе раздела водный раствор–воздух

Поверхностно-активное вещество	Критическая концентрация мицеллообразования, ммоль·л <sup>-1</sup>	Поверхностное напряжение, мДж·м <sup>-2</sup>	Площадь, приходящаяся на одну молекулу поверхностно-активного вещества в адсорбционном слое на границе жидкость–газ, Å <sup>2</sup>	Поверхностная активность, Дж·м <sup>-2</sup> ·кмоль <sup>-1</sup>	Максимальная адсорбция на границе раздела жидкость–газ, мкмоль·м <sup>-2</sup>	Гидрофильно-липофильный баланс
Emulsogen LCN-287	3.30	31.96	71.9	12.36	2.31	14.8
Hostacerin DGL	0.70	36.21	63.64	52.2	2.61	12.62
Genapol UD 080	0.92	35.72	47.19	40.25	3.52	13.0
Genapol LA 030	0.028	38.95	81.0	120.71	2.05	8.14
ОС-20	0.1883	42.8	38.54	159.04	4.31	10.79
Emulsogen SF 8	0.32	39.89	59.54	102.68	2.79	11.54
Лейканол LBA-2	0.190	40.0	37.67	172.4	4.41	10.8

$H_2O$ –ЭД-20–Emulsogen LCN-287 эмульсии второго рода не образуются.

Исследования показали, что гранулометрический состав и устойчивость эмульсий зависят от количественного содержания в них неионных поверхностно-активных веществ (табл. 3).

При высокой ( $1 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup>) и малой ( $0.3 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) концентрациях неионных поверхностно-активных веществ эмульсии ЭД-20 неустойчивы к коалесценции и практически полностью расслаиваются через достаточно короткий промежуток времени после получения. Наиболее устойчивыми

являются эмульсии, содержащие  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> ОС-20.

Повышение концентрации ОС-20 в эмульсиях до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> и Emulsogen LCN-287 —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> приводит к увеличению по абсолютной величине  $\zeta$ -потенциала (табл. 4). Известно [7], что чем выше величина  $\zeta$ -потенциала, тем больше энергия отталкивания частиц и более устойчива эмульсия.

Были проведены исследования гранулометрического состава и устойчивости эмульсий в зависимости от количественного содержания в них смолы

**Таблица 3**  
Характеристика устойчивости 60%-ных эмульсий ЭД-20

Поверхностно-активное вещество	Концентрация поверхностно-активного вещества, моль·л <sup>-1</sup>	Характеристика водных эмульсий	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%
Emulsogen LCN-287	$0.3 \cdot 10^{-5}$	Расслоение после получения	100–250	100
	$3 \cdot 10^{-4}$	То же	60–100	40
			100–250	60
	$5 \cdot 10^{-3}$	Устойчива в течение 4 ч, время полного оседания 9 сут	0.1–5	60
			5–40	30
			40–250	10
	$1 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 7 сут, время полного оседания 14 сут	0.1–5	77
			5–40	18
			40–250	5
	$5 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 1 сут, время полного оседания 5 сут	0.1–5	50
5–40			30	
40–250			20	
$1 \cdot 10^{-1}$	Расслоение через несколько минут после получения	60–80	10	
		80–100	40	
		100–250	50	
ОС-20	$0.3 \cdot 10^{-5}$	Расслоение после получения	100–250	100
	$3 \cdot 10^{-4}$	Устойчива в течение 2 ч, время полного оседания 4 сут	0.1–5	50
			5–40	15
			40–250	35
	$5 \cdot 10^{-3}$	Устойчива в течение 6 сут, время полного оседания 12 сут	0.1–5	65
			5–40	32
			40–250	3
	$1 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 5 сут, время полного оседания 8 сут	0.1–5	62
			5–40	33
			40–250	5
$5 \cdot 10^{-2}$	Устойчива в течение 0.5 сут, время полного оседания 3 сут	0.1–5	48	
		5–40	30	
		40–250	2	
$1 \cdot 10^{-1}$	Расслоение после получения	60–80	25	
		80–250	75	

**Таблица 4**  
 Электрокинетические характеристики эмульсий смолы ЭД-20

Неионное поверхностно-активное вещество	Содержание неионного поверхностно-активного вещества в эмульсиях, моль·л <sup>-1</sup>	Электрокинетический ζ-потенциал, мВ
Emulsogen LCN-287	3·10 <sup>-4</sup>	-15.5
	5·10 <sup>-3</sup>	-28.4
	1·10 <sup>-2</sup>	-32.1
	5·10 <sup>-2</sup>	-22.5
	1·10 <sup>-1</sup>	-16.7
ОС-20	3·10 <sup>-4</sup>	-15.0
	5·10 <sup>-3</sup>	-31.8
	1·10 <sup>-2</sup>	-30.8
	5·10 <sup>-2</sup>	-19.6
	1·10 <sup>-1</sup>	-13.9

ЭД-20 (табл. 5). Повышение концентрации эпоксидной смолы в эмульсиях до 60 мас% приводит к некоторому увеличению их устойчивости, дальнейшее повышение содержания смолы до 90 мас% ведет к увеличению полидисперсности систем и ухудшению их устойчивости.

Эмульсии, содержащие 75–90 мас% ЭД-20, более структурированы, менее подвижны. Наименее полидисперсные системы образуются при содержании смолы ЭД-20 60 мас% и 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 или 5·10<sup>-3</sup> моль·л<sup>-1</sup> ОС-20. В них капли смолы имеют форму, близкую к сферической (рис. 2, *е, м*), в отличие от 40 (рис. 2, *г, к*), 50 (рис. 2, *д, л*) и 75 мас% (рис. 2, *ж, н*) эмульсий, в которых наряду с каплями сферической формы присутствуют и капли овальной формы. При концентрации смолы 85 (рис. 2, *з, о*) и 90 мас% (рис. 2, *и, п*) капли деформируются и приобретают конфигурацию многогранника (полиэдра).

В эмульсиях системы Н<sub>2</sub>О–ЭД-20–Emulsogen LCN-287, содержащих от 40 до 90 мас% смолы, наблюдаются аномалии вязкости, проявляющиеся в наличии максимумов на кривых течения (рис. 4, *а, б*), причем при повышении содержания смолы в эмульсиях проявление дилатантных явлений в них усиливается.

Эмульсии ЭД-20, полученные с применением ОС-20 при концентрации в них смолы 40 и 60 мас%, при скоростях сдвига 50–60 с<sup>-1</sup> приобретают свойства, характерные для ньютоновских жидкостей, что свидетельствует о низкой прочности образующейся коагуляционной структуры и высокой подвижности системы, что является положительным фактором для пленкообразующих веществ (рис. 4, *в*).

Исследования показали, что эмульсии, полученные путем эмульгирования эпоксидных смол марок CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530, NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 211 и CHS-EPOXY 301 в присутствии ОС-20 двумя методами эмульгирования при температурах 20–50°C, расслаиваются практически сразу после приготовления.

В эмульсиях, полученных как прямым методом, так инверсией фаз при температуре 20°C в присутствии 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 и 60 мас% эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520, признаки расслоения появляются спустя 2 сут, время полного оседания эмульсий — 4 сут. Причина малой устойчивости данных эмульсий — их грубодисперсность. В эмульсиях присутствуют капли смолы размером от 40 до 250 мкм, преобладающей фракцией является 40–80 мкм. Капли смолы в таких эмульсиях полиэдрические, местами слипшиеся между собой (рис. 5, *а*).

Эмульгирование смолы CHS-EPOXY 520 при температуре 50°C двумя вышеуказанными методами способствует получению более устойчивых к коалесценции эмульсий. В полученной как прямым методом, так и инверсией фаз при температуре 50°C эмульсии оптимального состава: 60 мас% эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520, 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287, остальное — вода — признаков коалесценции не наблюдалось в течение более продолжительного времени (7 сут). Эмульсия является менее полидисперсной: в ней содержатся капли смолы размером 0.1–15 мкм — 67%, 15–40 мкм — 30%, 40–250 мкм — 3%. В эмульсии присутствуют капли сферической и овальной формы (рис. 5, *б*). Время полного оседания эмульсии 10 сут.

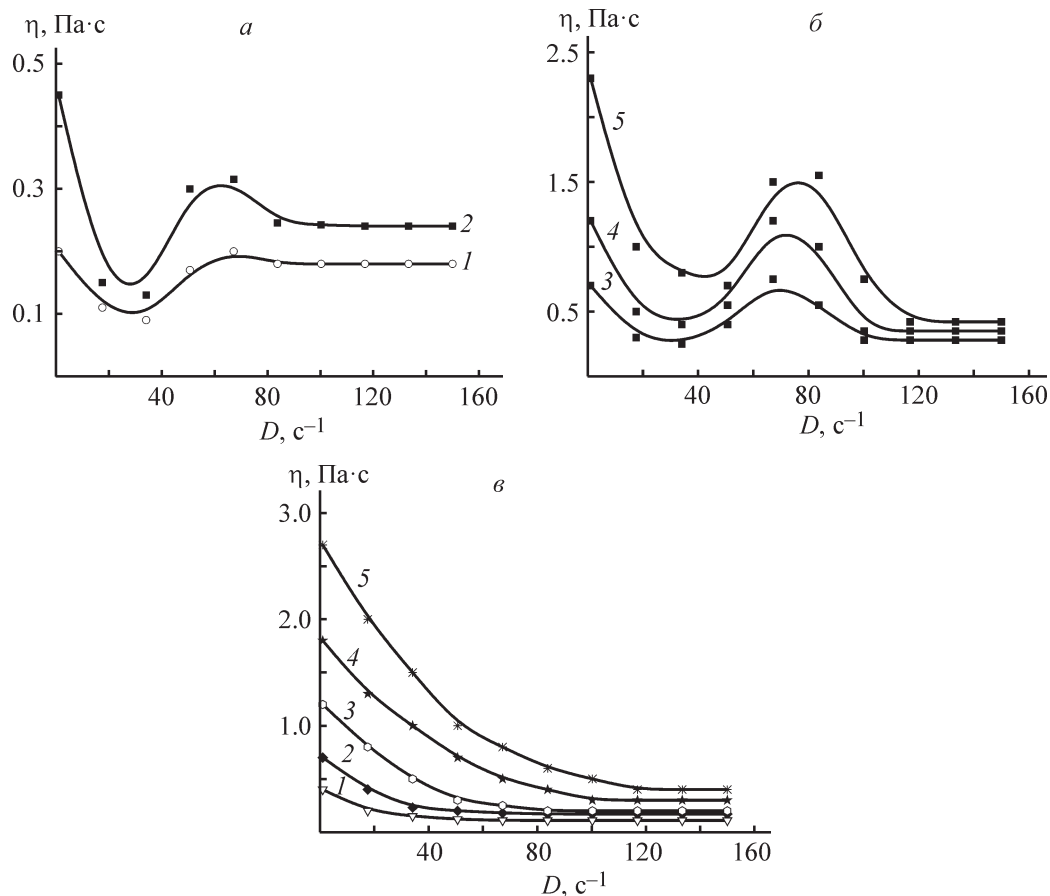


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости (а–в) от скорости сдвига для эмульсий систем  $\text{H}_2\text{O}$ –ЭД-20–Emulsogen LCN-287 (а, б) и  $\text{H}_2\text{O}$ –ЭД-20–OC-20 (в), полученных с различным содержанием смолы (мас%): 1 — 40, 2 — 60, 3 — 75, 4 — 85, 5 — 90.

Концентрация эмульгаторов в эмульсиях (моль·л<sup>-1</sup>): Emulsogen LCN-287 —  $1 \cdot 10^{-2}$ , OC-20 —  $5 \cdot 10^{-3}$ .

Рентгенофазовый анализ исходной эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520 показал присутствие в ней кристаллических фаз (рис. 6, а).

Согласно данным РФА, степень кристалличности смолы CHS-EPOXY 520 составляет 67%. Данная смола становится рентгеноаморфной после ее нагрева до температуры 50°C и выдержки при данной температуре 30 мин (рис. 6, б). Следует отметить, что, согласно данным рентгенофазового анализа, смолы марок ЭД-20 (рис. 6, в) и CHS-EPOXY 530 (рис. 6, г) рентгеноаморфны, склонности к кристаллизации у данных смол в процессе их хранения не наблюдается.

Исследования показали, что прямым методом эмульгирования получить водную эмульсию на основе смолы марки CHS-EPOXY 530 не представляется возможным. Данная смола хорошо эмульгируется методом инверсии фаз при температуре 40°C. На тройной диаграмме составов можно выделить две основные области поведения эмульсий: область отсутствия эмульгирования (на рис. 7 отмечена тре-

угольниками) и область составов эмульсий «масло в воде» (на рис. 7 отмечена кружками).

При концентрации смолы CHS-EPOXY 530 15–90 мас% в присутствии 0.5–3.5 мас% (что соответствует  $0.3 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-1}$  моль·л<sup>-1</sup>) Emulsogen LCN-287 при температуре эмульгирования 40°C образуются эмульсии «масло в воде» (рис. 7), менее 15 мас% — не образуются (рис. 7). Эмульсии при концентрациях данной смолы менее 40 мас% быстро расслаиваются на фазы. Эмульсии на основе смолы CHS-EPOXY 530 при ее оптимальной концентрации 60 мас% в присутствии 4 мас% (или  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) Emulsogen LCN-287 устойчивы в течение 10 сут, время их полного оседания 16 сут. В данной эмульсии содержатся капли смолы размером от 0.1 до 250 мкм, преобладающей является фракция 0.1–5 мкм (82%).

Проведенные исследования показали, что в результате прямого эмульгирования при 20–40°C эпоксидной смолы марки NPEL 128 при ее концентрации 10–90 мас% в присутствии  $0.3 \cdot 10^{-5}$ ,  $3 \cdot 10^{-4}$ ,  $5 \cdot 10^{-3}$ ,



**Таблица 5**  
Характеристика устойчивости эмульсий на основе смолы ЭД-20

Неионное поверхностно-активное вещество и его концентрация, моль·л <sup>-1</sup>	Концентрация эпоксидной смолы, %	Тип водных эмульсий и характеристика их устойчивости	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%
Emulsogen LCN-287, 1·10 <sup>-2</sup>	40	«масло в воде», устойчива в течение 1 сут	20	10
			250	90
	50	«масло в воде», устойчива в течение 2 сут	7–40	80
			40–250	20
	60	«масло в воде», устойчива в течение 7 сут	0.1–5	77
			5–40	18
			40–250	5
75	«масло в воде», устойчива в течение 5 сут	3–10	5	
		10–40	75	
		40–250	20	
85	«масло в воде», устойчива в течение 0.5 сут	10–40	40	
		40–250	60	
90	«масло в воде», устойчива в течение 0.2 сут	30–250	100	
OC-20, 5·10 <sup>-3</sup>	40	«масло в воде», расслоение через несколько часов после получения	100–250	100
	50	«масло в воде», устойчива в течение 1 сут	10–40	85
			40–250	15
	60	«масло в воде», устойчива в течение 6 сут	0.1–5	65
			5–40	32
			40–250	3
	75	«вода в масле» + «масло в воде», устойчива в течение 1 сут	5–40	65
		40–250	35	
85	«вода в масле», расслоение через несколько часов после получения	40–60	80	
		60–250	20	
90	«вода в масле», расслоение через несколько часов после получения	80–100	40	
		100–250	60	

1·10<sup>-2</sup>, 5·10<sup>-2</sup>, 1·10<sup>-1</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 образуются неустойчивые к коалесценции эмульсии, которые практически полностью расслаиваются через несколько минут после получения, при этом наблюдается выпадение масляной фазы.

Метод инверсии фаз позволяет получить в присутствии 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 при концентрации 50–60 мас% смолы NPEL 128 и температуре 40°C эмульсии, более агрегативно устойчивые, которые сохраняют стабильность в течение 5 и 7 сут соответственно, время их полного оседания — 10 и 14 сут. В данных эмульсиях содержатся капли смолы

размером 0.1–5 мкм — 75 и 78%, 5–40 мкм — 15 и 19%, 40–250 мкм — 8 и 3% соответственно.

В результате как прямого метода эмульгирования, так и инверсии фаз при температуре 40°C эпоксидной смолы марки NPEL 127 при ее оптимальной концентрации 60 мас% в присутствии 1·10<sup>-2</sup> моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287 образуются эмульсии, время устойчивости которых составляет 8 сут, время полного оседания — 15 сут. Размер частиц (капель смолы) в эмульсиях составляет 0.1–250 мкм, причем преобладает фракция размером 0.1–5 мкм (80%). Эмульсии при других концентрациях данной смолы, содер-

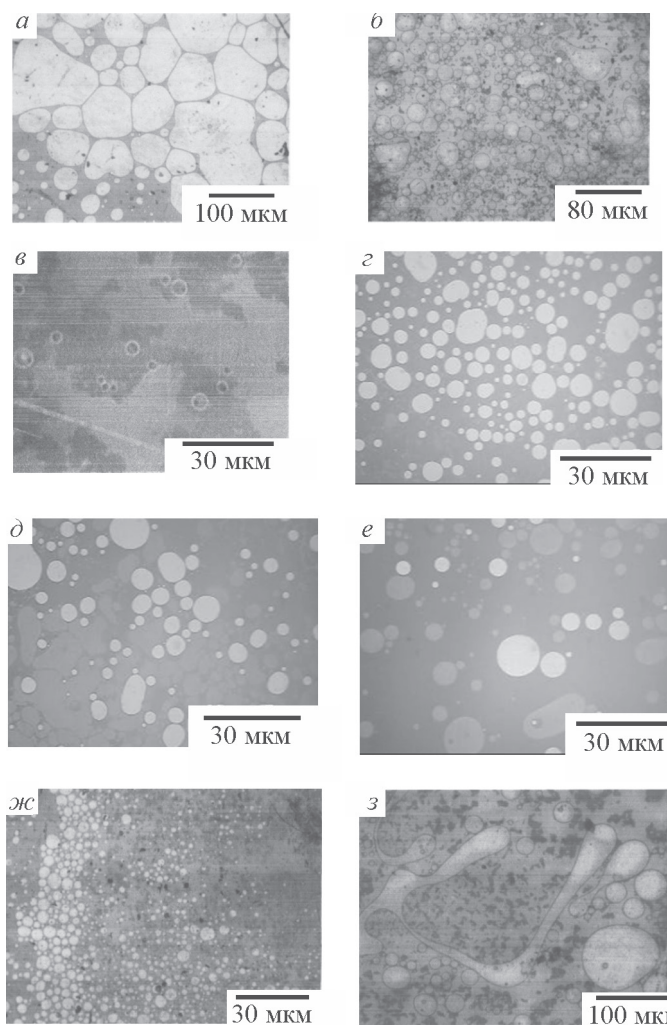


Рис. 5. Изображения капель эпоксидной смолы в водных эмульсиях систем  $H_2O$ –эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287 (*a, б*) и  $H_2O$ –эпоксидная смола–Emulsogen LCN-287–водная дисперсия полимера (*в–з*).

Марка смолы: CHS-EPOXY 520 (*a, б, ж, з*), ЭД-20 (*в–е*); водной дисперсии полимера: Plectol 510 (*в, ж, з*), Rhodorsil 878 (*г*), Lipaton X 6030 (*д*), DL 950 (*е*).

Состав эмульсий: 60 мас% эпоксидной смолы, 1% водной дисперсии полимера,  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup> Emulsogen LCN-287, остальное — вода. Температура эмульгирования (°C): 20 (*a, в–е*), 50 (*б, ж, з*); время эмульгирования 20 мин.

жащие такое же количество неионного поверхностно-активного вещества, являются менее устойчивыми (табл. 6).

Эмульсии всех исследуемых смол в присутствии неионных поверхностно-активных веществ являются полидисперсными (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания вплоть до выделения масляной фазы составляет 10–20 сут

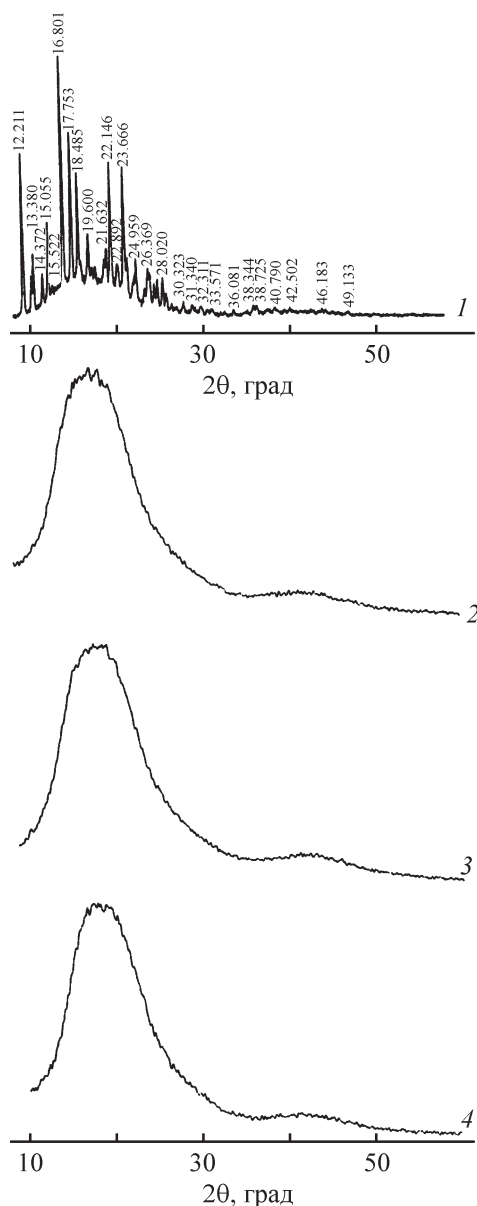


Рис. 6. Рентгенограммы образцов смол CHS-EPOXY 520 (исходной) (1), CHS-EPOXY 520 после термообработки при 50°C в течение 30 мин (2) и исходных ЭД-20 (3) и CHS-EPOXY 530 (4).

(табл. 7). В процессе проведения дальнейших исследований была изучена возможность повышения стабильности водной эмульсии эпоксидной смолы оптимального состава (табл. 8) с применением твердых микрочастиц органического происхождения (синтетических водных дисперсий полимеров).

Содержание стабилизатора варьировали в интервале 0.5–5 мас% по отношению к эпоксидной смоле. Стабилизаторы вводили непосредственно после стадии эмульгирования смол при скорости вращения

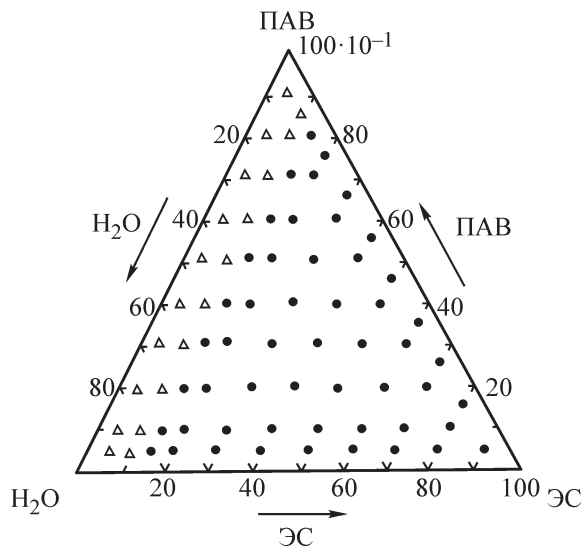


Рис. 7. Диаграмма составов эмульсий (мас%), полученных методом инверсии фаз при 40°C на основе системы H<sub>2</sub>O–CHS–EPOXY 530–Emulsogen LCN-287 при времени эмульгирования 20 мин.

Область, отмеченная треугольниками, — область отсутствия эмульгирования; черными кружками — область составов прямых эмульсий «масло в воде».

мешалки 2.8 м·с<sup>-1</sup>. Введение в эпоксидные системы водных дисперсий полимеров в количестве 0.5% существенного влияния на их стабильность не оказывает, 1–4% — приводит к получению устойчивых в процессе хранения эмульсий, 5% — ухудшает их стабильность.

Характеристикой эффективности действия водной дисперсии полимера на устойчивость водных эмуль-

сий эпоксидной смолы можно считать размер частиц (капель смолы) эмульсий (табл. 9).

Введение в эпоксидную эмульсию водных дисперсий полимеров способствует повышению стабильности эмульсий в процессе их хранения. Следует отметить, что присутствие в эмульсии Plextol 510 оказывает значительно большее стабилизирующее действие, чем водной дисперсии полимера другой химической природы. При этом эмульсии, полученные в присутствии Emulsogen LCN-287 и стабилизированные вышеуказанными водными дисперсиями полимеров, отличаются большей устойчивостью по сравнению с эмульсиями, полученными в присутствии ОС-20 и стабилизированными теми же водными дисперсиями полимеров.

Эмульсия ЭД-20, стабилизированная Plextol 510, состоит из капель смолы округлой формы (рис. 5, в). Использование в качестве стабилизаторов Rhodorsil 878 (рис. 5, з), Lipaton X 6030 (рис. 5, д) и DL 950 (рис. 5, е) приводит к образованию более грубодисперсных систем, состоящих из сферических или овальных глобул и агломератов.

Высокую стабилизирующую активность при получении эмульсии системы H<sub>2</sub>O–ЭД-20–Emulsogen LCN-287 проявляет дисперсия полимера Plextol 510 (рис. 8, кривая 4). Стабилизированные данными полимерными частицами эмульсии хранятся в течение 12 мес без видимых признаков расслоения. Стабилизирующее действие, хотя и менее значительное, чем Plextol 510, проявляют и микрочастицы Rhodorsil 878 (рис. 8, кривая 3). Таким образом, водные дисперсии полимеров стабилизируют эмуль-

Таблица 6  
Характеристики водных эмульсий

Марка смолы	Метод эмульгирования эпоксидной смолы в воде в присутствии эмульгатора	Температура эмульгирования смол, °С	Тип водных эмульсий для диапазона концентраций эпоксидной смолы в присутствии Emulsogen LCN-287	Тип водных эмульсий для диапазона концентраций эпоксидной смолы в присутствии ОС-20
ЭД-20	Прямой или инверсии фаз	20	«масло в воде» — 15–90%	«масло в воде» — 15–60% «вода в масле» + «масло в воде» — 75% «вода в масле» — 85–90%
NPEL 127	Прямой или инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—
NPEL 128	Инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—
CHS-EPOXY 520	Прямой или инверсии фаз	50	«масло в воде» — 15–90%	—
CHS-EPOXY 530	Инверсии фаз	40	«масло в воде» — 15–90%	—

**Таблица 7**  
Характеристика устойчивости эмульсий

Марка смолы	Тип и оптимальная концентрация неионных поверхностно-активных веществ в водных эмульсиях, их гранулометрический состав и преобладающая фракция, мкм				Оптимальная концентрация эпоксидной смолы в водных эмульсиях, мас%
	Emulsogen LCN-287 $1 \cdot 10^{-2}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$		OC-20 $5 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1}$		
	период устойчивости водных эмульсий, сут	период полного оседания водных эмульсий, сут	период устойчивости водных эмульсий, сут	период полного оседания водных эмульсий, сут	
ЭД-20	7 0.1–250, 0.1–5 (77%)	14	6 0.1–250, 0.1–5 (65%)	12	60
NPEL 127	8 0.1–250, 0.1–5 (80%)	15	—	—	60
NPEL 128	7 0.1–250, 0.1–5 (78%)	14	—	—	60
CHS-EPOXY 520	7 0.1–250, 0.1–15 (67%)	10	—	—	60
CHS-EPOXY 530	10 0.1–250, 0.1–5 (82%)	16	—	—	60

сию в следующем ряду: Plextol 510 > Rhodorsil 878 > Lipaton X 6030 > DL 950, где каждая последующая водная дисперсия полимера стабилизирует эмульсию меньше, чем предыдущая.

Наиболее высокой стабилизирующей способностью обладают полимерные дисперсии, имеющие

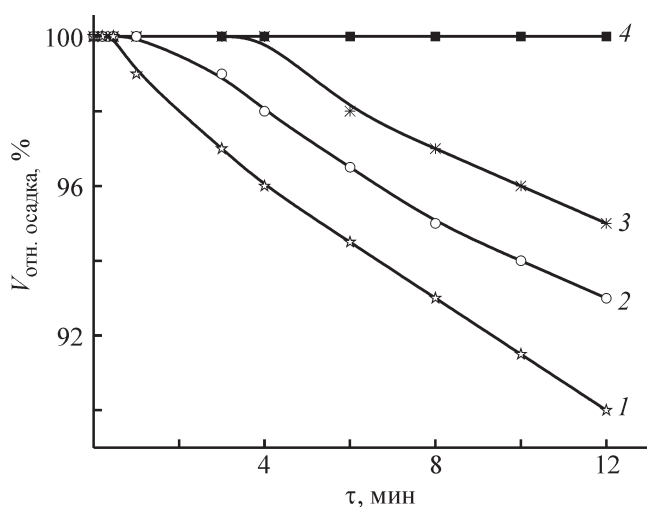


Рис. 8. Кинетические кривые оседания эмульсий системы  $H_2O$ –ЭД-20–Emulsogen LCN-287, стабилизированных водными дисперсиями полимеров: 1 — DL 950, 2 — Lipaton X 6030, 3 — Rhodorsil 878, 4 — Plextol 510.

Содержание водных дисперсий полимеров — 1 мас%.

более высокий по абсолютной величине  $\zeta$ -потенциал — Plextol 510 (–35.3 мВ), Rhodorsil 878 (–29.8 мВ) и наиболее гидрофильные. При введении в эмульсии водных дисперсий полимеров наблюдается повышение по абсолютной величине их  $\zeta$ -потенциала по сравнению с исходными эмульсиями,  $\zeta$ -потенциал, которых равен –32.1 мВ в присутствии Emulsogen LCN-287 и –31.8 мВ — OC-20. Следовательно, устойчивость стабилизированных эпоксидных эмульсий находится в корреляции с величиной  $\zeta$ -потенциала (табл. 10).

Эмульсии эпоксидных смол относятся к неньютоновским жидкостям со значительной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Эмульсии с содержанием Emulsogen LCN-287  $5 \cdot 10^{-2}$  (рис. 9, кривая 1) и  $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (кривая 3) характеризуются более низкой вязкостью (0.10 и 0.20 Па  $\cdot$  с соответственно) в области малых скоростей сдвига. С увеличением скорости сдвига ( $D_T$ ) на всех кривых течения нестабилизированных эмульсий наблюдаются эффекты возрастания вязкости, которые следует, по-видимому, трактовать как дилатансию среды [8]. Физическая природа этого явления объясняется следующим образом. Предполагается, что в этих относительно устойчивых системах частицы собраны в плотные небольшие агрегаты, разделенные прослойкой воды, в которой они перемещаются относительно свободно.

**Таблица 8**  
Водные эмульсии оптимального состава

Марка смолы	Марка неионного поверхностно-активного вещества, моль·л <sup>-1</sup>	
	Emulsogen LCN-287	OC-20
ЭД-20	1·10 <sup>-2</sup>	—
ЭД-20	—	5·10 <sup>-3</sup>
NPEL 127	1·10 <sup>-2</sup>	—
NPEL 128	1·10 <sup>-2</sup>	—
CHS-EPOXY 520	1·10 <sup>-2</sup>	—
CHS-EPOXY 530	1·10 <sup>-2</sup>	—

С ростом  $D_T$  агрегаты разрушаются и частицы образуют новую структурную сетку с более высокими прочностью и сопротивлением сдвигу.

Введение в эмульсию водной дисперсии Plextol 510 изменяет вид кривой течения — отсутству-

ет эффект дилатансии (рис. 9, кривая 4). Величина начальной вязкости эмульсии при  $D_T = 1 \text{ с}^{-1}$  составляет 0.78 Па·с, конечной — 0.073 Па·с. Высокая вязкость эмульсии при низкой скорости сдвига обеспечивает хорошую ее устойчивость к седиментации.

**Таблица 9**  
Гранулометрический состав и устойчивость эмульсий ЭД-20

Водная дисперсия полимера	Неионное поверхностно-активное вещество	Размер капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мкм	Содержание капель эпоксидной смолы в эмульсиях, мас%	Характеристика эмульсий
Plextol 510	Emulsogen LCN-287	0.1–3	79	Проявление признаков коалесценции после 12 мес хранения
		3–7	21	
Rhodorsil 878	Emulsogen LCN-287	0.1–3	72	Проявление признаков коалесценции после 4 мес хранения
		3–20	28	
Lipaton X 6030	Emulsogen LCN-287	0.1–3	60	Проявление признаков коалесценции после 1 мес хранения
		5–40	40	
DL 950	Emulsogen LCN-287	0.1–3	18	Проявление признаков коалесценции после 14 сут хранения
		3–40	73	
		40–80	9	
Plextol 510	OC-20	0.1–3	68	Проявление признаков коалесценции после 6 мес хранения
		3–7	32	
Rhodorsil 878	OC-20	0.1–3	60	Проявление признаков коалесценции после 3 мес хранения
		3–20	40	
Lipaton X 6030	OC-20	0.1–3	52	Проявление признаков коалесценции после 14 сут хранения
		5–40	48	
DL 950	OC-20	0.1–3	10	Проявление признаков коалесценции после 7 сут хранения
		3–40	64	
		40–80	26	
—	Emulsogen LCN-287	0.1–5	77	Устойчива в течение 7 сут, время полного оседания 14 сут
		5–40	18	
		40–250	5	
—	OC-20	0.1–5	65	Устойчива в течение 6 сут, время полного оседания 12 сут
		5–40	32	
		40–250	3	



Стабилизация эпоксидных эмульсий смол импортного производства водной дисперсией Plextol 510 также способствует получению мелкодисперсных систем (табл. 11).

Эмульсия CHS-EPOXY 520, стабилизированная Plextol 510, устойчива при хранении в течение 2 мес после ее получения, по истечении которых наблюдается расслоение эмульсии.

В процессе хранения происходит слияние капель смолы и уменьшение дисперсности эмульсии (рис. 5). Можно предположить, что склонность к кристаллизации эпоксидной смолы марки CHS-EPOXY 520 является наиболее вероятной причиной снижения устойчивости эмульсии на ее основе.

Эмульсии, полученные на основе эпоксидных смол марок NPEL 127, NPEL 128, CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530, в отличие от индивидуальных смол (рис. 3, б, в) являются структурированными жидкообразными системами, относящимися к неньютоновским жидкостям со значительной зависимостью вязкости от скорости сдвига. Эмульсия, полученная на основе смолы CHS-EPOXY 530, при  $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$  характеризуется относительной максимальной вязкостью ( $\eta_{\text{отн. max}}$ ) неразрушенной структуры, равной 5 Па·с (рис. 3, д, кривая 4). Эмульсии других смол

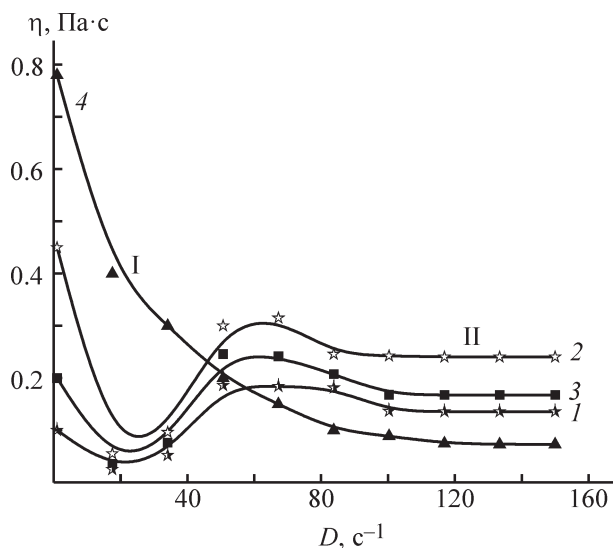


Рис. 9. Зависимость вязкости эмульсий на основе ЭД-20 при содержании смолы 60 мас% от скорости сдвига. Концентрация Emulsogen LCN-287: 1 —  $5 \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $1 \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $5 \cdot 10^{-3}$ , 4 —  $1 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>; содержание Plextol 510 — 1 мас% (4).

при малых скоростях сдвига характеризуются более высокой  $\eta_{\text{отн. max}}$ . Так, при  $D_r = 1 \text{ с}^{-1}$  для эмульсии, содержащей смолу CHS-EPOXY 520, характерно уве-

Таблица 10

Электрокинетические характеристики исследуемых водных дисперсий полимеров и эмульсий  
Содержание в эмульсиях водной дисперсии полимера составляет 1 мас%

Объект исследования	Электрокинетический $\zeta$ -потенциал, мВ
Исходные водные дисперсии полимеров	
Plextol 510	-35.3
Rhodorsil 878	-29.8
Lipaton X 6030	-22.5
DL 950	-14.8
60%-ные водные эмульсии без стабилизации	
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H <sub>2</sub> O	-32.1
ЭД-20-OC-20-H <sub>2</sub> O	-31.8
60%-ные водные эмульсии, стабилизированные водными дисперсиями полимеров	
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H <sub>2</sub> O-Plextol 510	-38.6
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H <sub>2</sub> O-Rhodorsil 878	-37.32
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H <sub>2</sub> O-Lipaton X 6030	-35.25
ЭД-20-Emulsogen LCN-287-H <sub>2</sub> O-DL 950	-34.24
ЭД-20-OC-20-H <sub>2</sub> O-Plextol 510	-36.42
ЭД-20-OC-20-H <sub>2</sub> O-Rhodorsil 878	-34.12
ЭД-20-OC-20-H <sub>2</sub> O-Lipaton X 6030	-32.45
ЭД-20-OC-20-H <sub>2</sub> O-DL 950	-30.87

**Таблица 11**  
Гранулометрический состав и устойчивость эмульсий смол импортного производства

Смола в водной эмульсии	До стабилизации		После стабилизации Plextol 510	
	гранулометрический состав водных эмульсий, мкм	устойчивость, сут	гранулометрический состав водных эмульсий, мкм	устойчивость, мес
CHS-EPOXY 520	0.1–15 (67%) 15–250 (33%)	7	0.1–3 (88%) 3–7 (12%)	2
NPEL 127	0.1–5 (80%) 5–250 (20%)	8	0.1–3 (92%) 3–7 (8%)	не менее 12
NPEL 128	0.1–5 (78%) 5–250 (22%)	7	0.1–3 (90%) 3–7 (10%)	не менее 12
CHS-EPOXY 530	0.1–5 (82%) 5–250 (18%)	10	0.1–3 (89%) 3–7 (11%)	не менее 12

Примечание. Содержание в эмульсиях Plextol 510 составляет 1 мас%, смолы — 60 мас%.

личение этой характеристики до 8 Па·с (рис. 3, д, кривая 3), NPEL 127 — 4000 (рис. 3, з, кривая 2), NPEL 128 — 7000 (рис. 3, з, кривая 1). Для всех исследованных эмульсий данных смол характерно смещение кривых вязкости в сторону больших скоростей сдвига. При этом максимальное разрушение и переход к ньютоновскому течению для водных эмульсий CHS-EPOXY 530 наблюдается при скорости сдвига  $67.22 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3, д, кривая 4), CHS-EPOXY 520 — при  $133.4 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3, д, кривая 3), NPEL 127 — при  $83.78 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3, з, кривая 2), NPEL 128 — при  $103.4 \text{ с}^{-1}$  (рис. 3, з, кривая 1).

### Выводы

Показано, что индивидуальная смола ЭД-20 способна образовывать малоустойчивые эмульсии в воде 2-го рода в отличие от ее импортных аналогов.

Смолы ЭД-20 при 20°C, NPEL 127 при 40°C и CHS-EPOXY 520 при 50°C хорошо эмульгируются как прямым методом, так и методом инверсии фаз, остальные смолы эмульгируются исключительно методом инверсии фаз при 40°C. Чем выше по абсолютной величине  $\zeta$ -потенциал эмульсий, тем более они устойчивы. В присутствии Emulsogen LCN-287 в широком диапазоне концентраций всех исследуемых смол (15–90 мас%) образуются эмульсии только «масло в воде»; ОС-20 при содержании ЭД-20 85 и 90 мас% — эмульсии «вода в масле», 75 мас% — «масло в воде» и «вода в масле», 15–60 мас% — «масло в воде». Высококонцентрированные эмульсии, содержащие 85 и 90 мас% эпоксидной смолы, являются полиэдрическими и неустойчивыми, малоконцентрированные — содержащие менее 40 мас% смолы — также неустойчивыми.

Увеличение в системе  $\text{H}_2\text{O}$ –ЭС-Emulsogen LCN-287 концентрации смолы до 90 мас% приводит к усилению аномальных явлений, тем самым способствуя ухудшению эмульгирования и повышению энергетических затрат на него, а также усилению коалесценции системы. Эмульсии, полученные с применением ОС-20, содержащие 40 и 60 мас% эпоксидной смолы, являются менее структурированными, более подвижными по сравнению с эмульсиями, содержащими 75–90 мас%. Дилатантные явления в данных эмульсиях отсутствуют. Исследуемые жидкие смолы импортного производства являются ньютоновскими жидкостями, а эмульсии на их основе — неньютоновскими.

Установлено, что полученные водные эмульсии всех исследуемых смол в присутствии неионных поверхностно-активных веществ полидисперсны (0.1–250 мкм, преобладающая фракция 0.1–5 мкм) и характеризуются относительно малой устойчивостью (не более 7–12 сут), время их полного оседания 10–20 сут.

Обнаружен эффект стабилизации водных эмульсий системы  $\text{H}_2\text{O}$ –эпоксидная смола–неионное поверхностно-активное вещество твердыми микрочастицами диаметром 0.12–0.15 мкм органической природы (синтетическими водными дисперсиями полимеров). Он зависит от химической природы микрочастиц, их  $\zeta$ -потенциала,  $\zeta$ -потенциала эмульсий. По влиянию на прочность структуры эпоксидных эмульсий и их устойчивости водные дисперсии полимеров могут быть расположены в ряд Plextol 510 > Rhodorsil 878 > Lipaton X 6030 > DL 950. Стабилизация эпоксидных эмульсий Plextol 510 способствует снижению дисперсности частиц смолы, получению мелкодисперсных систем с преобладающей фракцией 0.1–

3 мкм и повышению их стабильности в процессе хранения.

Присутствие водных дисперсий полимеров снимает дилатантные явления в эмульсиях, способствуя тем самым улучшению эмульгирования, снижению энергетических затрат на него, а также повышению пленкообразующих свойств.

#### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Государственного научного учреждения «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси».

#### Конфликт интересов

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

#### Информация об авторах

*Шинкарева Елена Владимировна*, к.т.н., зав. отраслевой лабораторией лакокрасочных материалов, Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси»,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2832-4982>

#### Список литературы

- [1] *Dinissen T.* Водные эпоксидные связующие системы // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2008. № 1–2. С. 58–62.
- [2] *Мангушева Т. А., Верхованцев В. В., Хозин В. Г.* Выбор эмульгатора для противокоррозионных эпоксидных водно-дисперсионных красок // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1984. № 3. С. 5–8.
- [3] *Нуштаева А. В., Шумкина А. А.* Свойства эмульсий и свободных эмульсионных (водных) пленок, стабилизированных кремнеземом, модифицированным гексиламином // Коллоид. журн. 2013. Т. 75. № 3. С. 359–365 [*Nushtaeva A. V., Shumkina A. A.* Properties of emulsions and free emulsion (aqueous) films stabilized with hexylamine modified silica // COLLOID J+. 2013. V. 75. N 3. P. 326–332. <https://doi.org/10.1134/S1061933X13020129>].
- [4] *Верхоланцев В.* Малые добавки (аддитивы). Теория и практика. Часть III. Эмульгаторы // Лакокрасоч. материалы и их применение. 1998. № 7. С. 8–10.
- [5] *Шинкарева Е. В., Кошевар В. Д., Пликус О. А.* Стабилизация водных эмульсий эпоксидного олигомера синтетическими латексами различной химической природы // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 8. С. 1348–1355 [*Shinkareva E. V., Koshevar V. D., Plikus O. A.* Effect of adsorption of nonionic surfactants on the stabilizing ability of latexes in preparation of epoxy emulsions // Russ. J. Appl. Chem. 2012. V. 85. N 8. P. 1282–1288. <https://doi.org/10.1134/S1070427212080241>].
- [6] *Шинкарева Е. В., Шикунова Ю. В.* Влияние модификаторов на свойства и процесс отверждения водных эмульсий эпоксидной смолы ЭД-20 в присутствии сшивающего агента Epilink 701 // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 3. С. 363–374 [*Shinkareva E. V., Shikunova Yu. V.* Effect of modifiers on properties and curing of aqueous emulsions of ED-20 epoxy resin in the presence of Epilink 701 cross-linking agent // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 3. P. 426–437. <https://doi.org/10.1134/S1070427217030156>].
- [7] *Дерягин Б. В., Чураев М. В., Муллер В. М.* Поверхностные силы. М.: Наука, 1985. С. 167.
- [8] *Малкин А. Я., Куличихин В. Г.* Дилатансия и динамическое стеклование концентрированных суспензий: состояние проблемы // Коллоид. журн. 2016. Т. 78. № 1. С. 3–10 [*Malkin A. Y., Kulichikhin V. G.* Shear thickening and dynamic glass transition of concentrated suspensions state of the problem // COLLOID J+. 2016. V. 78. N 1. С. 1–8. <https://doi.org/10.1134/S1061933X16010105>].