



В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро

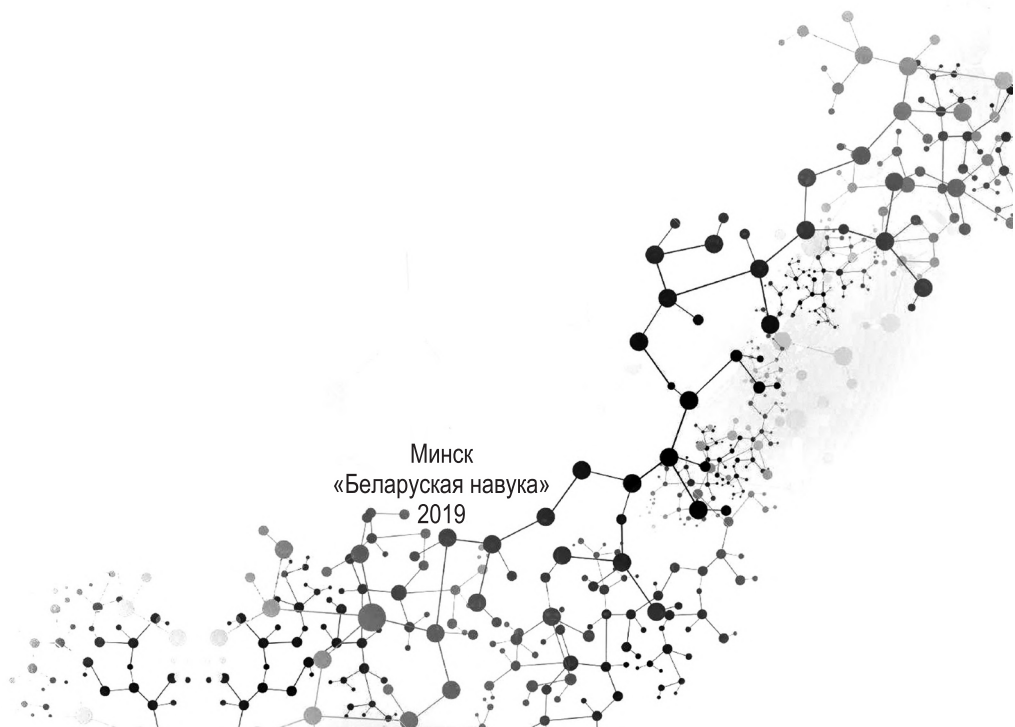
КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ
Институт общей и неорганической химии

В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Минск
«Беларуская навука»
2019



УДК 678.031:544.77

Кошевар, В. Д. Коллоидно-химические свойства латексов и их применение / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро. – Минск : Беларуская навука, 2019. – 271 с. – ISBN 978-985-08-2464-6.

В монографии представлены результаты исследований коллоидно-химических свойств широкого круга водных дисперсий полимеров (латексов) и композиций на их основе, а также механизмы их регулирования под влиянием различных воздействий.

Центральное место в книге занимает обсуждение проведенного ее авторами систематического исследования поведения латексов в присутствии иностранных микроповерхностей – минеральных порошков различного химического состава, размеров и морфологии. Дается обстоятельная оценка возможности применения для описания кривых течения концентрированных пигментированных латексов классических реологических моделей и уравнений. Продемонстрированы направления практического использования полученных за последние годы собственных экспериментальных и теоретических результатов.

Рассчитана на научных работников и инженеров-технологов промышленности синтетических латексов, а также может представлять интерес для преподавателей, аспирантов и студентов химико-технологических вузов.

Табл. 55. Ил. 114. Библиогр.: 315 назв.

Р е ц е н з е н т ы :

член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук,
профессор Н. Р. Прокопчук;
доктор химических наук, профессор Л. П. Круль

ISBN 978-985-08-2464-6

© Кошевар В. Д., Кажуро И. П., 2019
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое промышленное применение латексов в процессах пропитки или проклейки различных материалов (волокон, бумаги, тканей) при получении водно-дисперсионных композиций, наполненных минеральными порошками (грунты, краски, клеи), для синтеза органо-минеральных структур «ядро-оболочка», при регулировании химии поверхности дисперсных фаз и т. д. всегда сопряжено с взаимодействием полимерных микроглобул с инородными микро- и макроповерхностями (гетероадагуляция, гетерокоагуляция, гетеростабилизация). Гетероадагуляция представляется как результат адсорбционного взаимодействия дисперсных частиц с инородными поверхностями, значительно превышающими их по размеру. Взаимодействие разнородных частиц, например, может приводить либо к потере агрегативной (АУ) и седиментационной устойчивости (гетерокоагуляция), либо к приданию смешанной дисперсной системе более высокой устойчивости (гетеростабилизация). Потеря АУ при контакте высокодисперсной системы с посторонними микро- или макрофазами происходит, как правило, самопроизвольно. Главные закономерности, выявленные при исследовании процесса взаимной коагуляции коллоидов, представлены в работах [1–20]. Анализ их позволяет выделить следующие основополагающие факторы, влияющие на поведение таких систем: химическая природа полимера и инородной поверхности, размеры и электрокинетический потенциал частиц дисперсной фазы (ДФ), относительные концентрации разнородных фаз и др.

Теория гетерокоагуляции разноприродных частиц в жидких средах разработана Б. В. Дерягиным. Она учитывает баланс

электростатических и молекулярных сил, проявляющихся при сближении частиц на те расстояния, на которых происходит перекрытие их ионных сфер. Другими словами при исследовании АУ таких систем используется энергетический подход, сформулированный в физической теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (ДЛФО).

Теория ДЛФО рассматривает два предельных случая нарушения АУ:

1) нейтрализационная коагуляция слабо заряженных золь, наступающая вследствие понижения потенциала поверхности частиц;

2) концентрационная коагуляция сильно заряженных золь при постоянном потенциале поверхности, связанная со сжатием двойного электрического слоя (ДЭС) частиц и зависящая от природы и концентрации фоновых электролитов.

В ходе развития этой теории были установлены критерии АУ дисперсий слабо заряженных коллоидных частиц для случаев, когда радиус частиц намного меньше толщины ионных оболочек и когда радиус частиц больше толщины последних [8–13].

Форма электростатической стабилизации в случае, когда поверхность твердых частиц несет определенный заряд, благодаря которому формируется ДЭС, присуща полярным средам (вода, спирты, кетоны). Согласно теории ДЛФО, наличие ДЭС на поверхности частиц создает барьер электростатического отталкивания между сближающимися частицами [14, 18]. Однако этот вид стабилизации не очень сильный и обеспечивает устойчивость только разбавленных коллоидных систем.

Наряду с электростатическим барьером существует другой, более сильный вид стабилизации. Он достигается наличием на поверхности частиц ДФ развитого адсорбционного слоя больших молекул, имеющих цепочечную структуру, в частности, молекул низкомолекулярного поверхностно-активного вещества (ПАВ) или высокомолекулярного соединения. Оболочки из них предотвращают сближение частиц, так как при их перекрытии возникают силы отталкивания. Этот вид стабилизации обеспечивает значительный стерический барьер отталкивания

[18, 19]. Барьер может быть оценен по реологическим свойствам и тогда он носит название структурно-механического фактора устойчивости [21, 22].

Для лиофобных или слабо лиофилизированных коллоидных систем (латексы), составляющих основу, например, водно-дисперсионных строительных материалов, характерно сравнительно слабое взаимодействие ДФ со средой (по П. А. Ребиндеру). Вследствие этого такие системы обладают большой поверхностной энергией, термодинамически неустойчивы и их АУ носит кинетический характер. Для них характерны автокоагуляция (гомокоагуляция), медленно протекающая во времени без введения посторонних агентов, и коагуляция частиц агрегативно неустойчивой системы, вызываемая рядом внешних воздействий.

Своеобразны закономерности агрегирования и седиментации в системах, содержащих одновременно взвеси разных по природе веществ (краски, полимерцементные смеси и т. д.). В этих системах наряду с процессами гомокоагуляции может протекать и гетерокоагуляция – сцепление частиц различной природы. Гетерокоагуляция (взаимная коагуляция) разнородных зольей лежит в основе почвообразования, в процессах водоочистки, пропитки или проклейки дисперсных или волокнистых материалов с применением латексов.

Развитие теории гетерокоагуляции Б. В. Дерягина в дальнейшем [11, 12] способствовало установлению критерия устойчивости гетерогенных систем, обладающих положительной константой Гамакера ($A^* > 0$) для случаев, когда потенциалы поверхностей частиц высоки (больше 100 мВ), низки (менее 25 мВ) и неравны между собой. Хотя теория гетерокоагуляции нашла свое некоторое подтверждение в работах по изучению гетерокоагуляции металлических частиц на волокнах, смешанных лиофобных и лиофильных зольей (латексов и зольей коллоидного кремнезема), однако публикации, посвященные исследованиям смешанных дисперсий полимеров и минеральных порошков крайне редки и не носят системного характера. В частности, практически отсутствуют работы, посвященные исследованию агрегативной и седиментационной устойчивости смешанных дисперсий

латексов и более крупных по размеру минеральных частиц. Использование таких систем для технических нужд в последние годы было столь стремительным, что наметилось некоторое отставание теории от практики. Особенно мало изучены коллоидно-химические свойства смешанных дисперсий, частицы которых имеют различную химическую природу, но однотипный заряд поверхности. Это явилось причиной отсутствия научного толкования таких явлений, как несовместимость латексов и некоторых пигментов и наполнителей («пигментный шок») при их диспергировании, сопровождающаяся мгновенной гетерокоагуляцией, или, наоборот, наблюдаемая гетероадагуляционная стабилизация систем, что может служить серьезным препятствием для достижения прогресса в области разработки новых водно-дисперсионных материалов на основе латексов.

Природа устойчивости смешанных дисперсий латексов и минеральных частиц будет изменяться при увеличении концентрации ДФ или введении в их состав структурообразующих добавок. Важную роль в данном случае начинает играть фактор устойчивости, обусловленный наличием структурно-механического барьера и удерживания частиц в узлах образующейся структурной сетки. С точек зрения науки и практики важно выяснить, каков характер реологического поведения таких концентрированных смешанных дисперсий при механическом воздействии, которому они подвергаются, например, при перемешивании, диспергировании, транспортировке или нанесении на поверхность.

Однако систематические исследования в этой области до настоящего времени не были проведены. Очень мало данных, содержащих информацию о виде реологических кривых латексосодержащих водно-дисперсионных композиций и о возможности применения для их описания классических реологических уравнений.

В связи со сказанным выше в первых главах работы осуществлен анализ результатов многочисленных исследований, проведенных представителями всемирно известных школ, в области коллоидной химии широкого круга водных дисперсий (ВД)

полимеров. Особое внимание при этом уделяется проблеме АУ и гомотоагуляции латексов с различной химической природой поверхности частиц ДФ, их размеров и заряда, природы стабилизирующих ПАВ, степени насыщенности ими поверхности глобул и т. п.

Делается акцент на то, что при теоретическом рассмотрении вопроса устойчивости синтетических латексов, а также при химико-технологической переработке их необходимо строго разграничивать виды воздействий, способные привести к преодолению потенциального барьера и нарушению стабильности таких коллоидных систем. К ним относятся следующие: старение при длительном хранении, нагревание в герметичной упаковке, испарение воды с открытой поверхности, введение электролитов и изменение pH водной фазы, механическое воздействие (в особенности, на высококонцентрированные композиции), замораживание и последующее оттаивание, введение высокодисперсных наполнителей и органических жидкостей, контактирование с инородными макроповерхностями и т. д.

Проведен анализ механизма влияния всех этих сложных и разнохарактерных астабилизирующих латексные системы факторов, которые по сути дела и затрудняют в значительной степени создание единой количественной теории агрегативной устойчивости этих широко применяемых материалов.

Проанализированы имеющиеся в литературе сведения, касающиеся поведения латексов на инородных поверхностях, представлен обширный экспериментальный материал, полученный авторами книги в результате системного изучения коллоидно-химических свойств латексов, содержащих инородные микроповерхности (минеральные порошки различного химического состава, размеров и морфологии), а также изменения их в процессах, связанных с технологической переработкой таких смешанных систем. Все это будет способствовать формированию научно-обоснованного подхода к разработке широкого круга пигментированных водно-дисперсионных композиций, отвечающих современным требованиям практики.

ФАКТОРЫ, ОБУСЛАВЛИВАЮЩИЕ УСТОЙЧИВОСТЬ И ГОМОКОАГУЛЯЦИЮ ЛАТЕКСОВ

Понимание механизма взаимодействия дисперсных частиц разной химической природы и размеров имеет важнейшее значение при проведении большого количества химико-технологических процессов [1–3]. Современная теория гетерокоагуляции, предложенная Б. В. Дерягиным [4], рассматривающая процессы взаимодействия различных по природе частиц ДФ, нашла свое подтверждение в исследованиях устойчивости смешанных зелей кремнезема и микроглобул латексов, гетерокоагуляции латексов и высокодисперсных металлов на органических и минеральных волокнах и т. п. [5–9].

М. А. Луниной и А. А. Хачатуряном введен параметр, характеризующий индивидуальную способность (гетероадагуляционную активность) лиофобных микрочастиц к выходу на межфазную поверхность [1]. Этот безразмерный параметр представлен авторами в виде:

$$Q_a = - (d(\Delta\mu/RT)/dq) = - (d(\ln(C_k/C_0))/dq,$$

где $\Delta\mu$ – изменение химического потенциала моля частиц; R – газовая постоянная; T – температура; q – отношение поверхностей взаимодействующих фаз; C_0 , C_k – начальная и равновесная концентрация лиофобных частиц (мономеров) в единице объема.

Гетерокоагуляция в системах с разнородными частицами является сложным и малоизученным процессом, и для выяснения его механизма необходимо полное понимание особенностей протекания коагуляции в соответствующих более простых гомосистемах.

Синтетические латексы как гомосистемы представляют собой типичный пример коллоидного состояния полимеров. Коллоидная химия этих систем включает научные основы технологических процессов их переработки, которые базируются на решении проблем их АУ и коагуляции. В отличие от растворов полимеров их дисперсии термодинамически неустойчивы, так как для значительной части таких систем присуща высокоразвитая межфазная поверхность. Чтобы добиться приемлемой АУ латексов, необходимо обеспечить образование энергетического барьера, препятствующего сближению частиц и снижению эффективности их соударений, практически исключив возможность образования контактов. К рассмотрению причин устойчивости латексов необходимо подходить с разных позиций, учитывая тот факт, что в одних случаях они стабилизированы ионогенными ПАВ, в других – неионогенными эмульгаторами, в третьих – водорастворимыми полимерами, и, наконец, – функциональными (например, гидроксильными группами), присутствующими в составе самих полимеров, из которых состоит ДФ.

При теоретическом рассмотрении вопроса устойчивости синтетических латексов необходимо строго разграничивать следующие виды воздействий, способные привести к преодолению потенциального барьера и нарушению стабильности коллоидной системы: старение при длительном хранении (срок хранения не более 0,5 года), воздействие температурного фактора, введение электролитов и изменение рН водной фазы, механическое воздействие (в особенности на высококонцентрированные композиции), введение высокодисперсных наполнителей и органических жидкостей [5–9]. Следует заметить, что некоторые из перечисленных воздействий широко используются для агломерации частиц при переработке композиций на основе латексов. Сложность и разнохарактерность всех этих астабилизирующих латексные системы факторов затрудняет в значительной степени создание единой количественной теории АУ этих широко применяемых материалов, различающихся прежде всего природой полимера и стабилизирующих агентов. Теория ДЛФО, успешно

используемая для описания более простых коллоидов, неверно трактует роль гидратированных адсорбционных слоев, применяемых при эмульгировании ПАВ. Она не позволяет учитывать энтропийного члена энергии отталкивания, вызывающего дополнительное осмотическое расклинивающее давление и ограничивается рассмотрением АУ таких коллоидных систем лишь к действию электролитов. Строгой количественной теории астабилизации при других воздействиях пока не существует.

1.1. Особенности гомокоагуляции латексов с различной степенью насыщенности поверхности в присутствии электролитов

В результате исследований многочисленных авторов было найдено, что пороги коагуляции электролитами латексов, стабилизированных ионогенными эмульгаторами, в общем и целом подчиняются правилу Шульце – Гарди (табл. 1).

Таблица 1. Пороги коагуляции латексов (ммоль/л) электролитами [10–13]

Латексы	NaCl	CaCl ₂	AlCl ₃
Полярные производные дивинила	440	6,7	1,8
Полистирольные	470	8,8	6,6
Дивинилстирольные:			
СКС-30 ШХП	395	6,5	—
СКС-30 АРК	295	5,75	—
СКС 34 А	315	4,1	

Данные, приведенные в табл. 1, указывают на существование определенной связи АУ латексов с зарядом частиц и диффузным ДЭС. Такое заключение согласуется с результатами исследования влияния рН на заряд латексных глобул [14]. В этой работе С. С. Воюцкий с коллегами наблюдали перезарядку латекса в зоне рН, близкой к изоэлектрической точке, и потерю АУ. По мнению авторов [15], при наблюдаемой коагуляции происходят два процесса: 1) сжатие диффузных ионных атмосфер ДЭС; 2) снижение степени диссоциации кислотных групп эмульгаторов или переход их в нерастворимое состояние.

Весьма важные сведения о механизме нарушения стабильности латексов (коагуляции) можно получить, исследуя кинетику коагуляции электролитами большого числа различных латексов и влияние на нее как можно большего количества факторов. Этому были посвящены систематические исследования Р. Э. Неймана и его сотрудников [15–25], а также других ученых [26–34]. В частности, было установлено на основании сходства кинетических кривых разбавленных и неразбавленных латексов общность основных закономерностей их коагуляции. В одной из работ, например, исследовался вопрос, в какой мере сохраняют значения найденные закономерности при переходе к достаточно концентрированным латексам, коагуляция которых осуществляется в промышленных процессах [35]. Было показано, что коагуляция концентрированных латексов также, как и разбавленных, проходит в две стадии, разделенные индукционным периодом. Однако с увеличением концентрации ДФ длительность первой стадии коагуляции и индукционного периода закономерно уменьшается. При достаточном увеличении концентрации латекса индукционный период вообще может исчезнуть. Длительность первой стадии коагуляции концентрированных латексов резко убывает с увеличением концентрации электролита. При концентрации полистирольных латексов, превышающей 5 %, коагуляционный процесс после первой ее стадии завершался пространственным структурообразованием (латекс переходил в пастообразное состояние). По характеру коагуляционного процесса латексы, стабилизированные ионогенными ПАВ, можно разделить на две категории: адсорбционно ненасыщенные и адсорбционно насыщенные. Было определено, что коагуляция ненасыщенных латексов протекает в две стадии, разделенные индукционным периодом, в течение которого коагуляция резко затормаживается. При гомокоагуляции адсорбционно насыщенного латекса первая стадия не наблюдается, а началу процесса предшествует длительный индукционный период. Присутствие данной стадийности при гомокоагуляции было подтверждено электронно-микроскопическими данными. Установленные механизмы коагуляции свидетельствуют о возможном существо-

вании как минимум двух различных факторов АУ латексных систем. Так, первая стадия коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов контролируется энергетическим барьером электростатического отталкивания: пороги быстрой коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов подчиняются правилу Шульце – Гарди. Следовательно, теория ДЛФО может быть распространена на первую стадию коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов. В то же время индукционные периоды, наблюдаемые при коагуляции адсорбционно насыщенных и между первой и второй стадиями коагуляции адсорбционно ненасыщенных латексов, нельзя объяснить, пользуясь только теорией ДЛФО. Коагуляция в последних двух случаях связана со структурой и свойствами адсорбционных слоев и контролируется неэлектролитическими факторами АУ. Только неэлектростатической природой стабилизации может объясняться отмечающаяся в литературе высокая устойчивость к электролитам некоторых латексов, синтезированных с использованием неионогенных ПАВ. В работе [36] в результате испытаний водно-дисперсионной краски на основе стирол-акрилового сополимера установлено, что для получения качественного покрытия адсорбционная насыщенность дисперсии должна приближаться к 95 %, что достигается введением ОП-10, занимающего на поверхности полимерной глобулы площадь больше, чем у молекулы используемого анионного эмульгатора. Применение ОП-10 позволяет таким образом повысить адсорбционную насыщенность до нужной величины при минимально возможной дозировке эмульгатора (не менее 2 мас.%).

К латексам, стабилизированным неионными ПАВ, теория ДЛФО практически вообще не применима по причине отсутствия в них существенного заряда частиц на межфазной поверхности и наличия толстых адсорбционно-гидратных оболочек. Этим объясняется и весьма высокая устойчивость таких латексов к действию электролитов.

К сожалению, при количественной проверке применимости основных уравнений теории ДЛФО к латексам встречаются серьезные затруднения в связи с практической невозможностью доста-

точно точного экспериментального определения ряда параметров в указанных уравнениях: потенциала диффузной части ДЭС, константы Гамакера (дисперсионного взаимодействия), скорректированной с учетом наличия гидратированных адсорбционных слоев.

Механизм стабилизации латексом ионогенными ПАВ нефелометрическим и электронно-микроскопическим методами изучали в работах [36, 37]. В них предложен двухстадийный механизм стабилизации/коагуляции в случае латексов с насыщенными адсорбционными слоями ПАВ-эмульгатора на поверхности частиц. Первая стадия контролируется остаточным электростатическим барьером отталкивания, вторая – связана с формированием насыщенного слоя эмульгатора на поверхности образующихся первичных агрегатов и возникновением при этом еще дополнительно сильного защитного фактора адсорбционно-сольватной природы, определяющего кинетику дальнейшего протекания процесса [38–41].

Во многих работах, посвященных исследованию устойчивости и коагуляции синтетических латексов, к сожалению, недостаточно внимания оказывалось изучению характера агрегации частиц. В большинстве случаев была изучена необратимая коагуляция латексов, тогда как при определенных условиях при сближении частиц возможны контакты и по наружным границам адсорбционных оболочек. В этом случае может происходить обратимая коагуляция системы, обусловленная образованием коагуляционных структур [42–46]. Электронно-микроскопические и нефелометрические исследования показали, что размеры пептизированных частиц соответствовали диаметрам полимерных глобул в латексе до коагуляции. Характер агрегации латексов существенно зависит от размеров частиц и плотности упаковки адсорбционных слоев. И. Ф. Ефремовым и А. Г. Усъяровым [47] было изучено взаимодействие полимерных частиц одной и той же природы, но разного размера. Выполненные расчеты показали, что при определенных отношениях размеров и концентраций частиц возможна коагуляция мелких частиц вокруг крупных на дальних расстояниях, при этом происходит стаби-

лизация дисперсной системы в целом. Систематическим исследованиям этой проблемы посвящены также материалы статьи [48]. Таким образом, из вышесказанного следует, что латексные системы способны коагулировать как необратимо, так и с сохранением прослоек дисперсионной среды между частицами, что является причиной обратимости устойчивости систем. В качестве объектов изучения в [48] были выбраны полистирольные латексы с размерами глобул от 350 до 3700 Å, стабилизированные анионными ПАВ. Применяли латексы с примерно одинаковыми степенями адсорбционной насыщенности ПАВ и ζ -потенциалами. Исследования показали, что при постоянном весовом содержании полистирола наблюдается экстремальная зависимость критических концентраций коагуляции от диаметра частиц. При небольших степенях адсорбционной насыщенности ПАВ латексы наиболее устойчивы при наличии частиц размером 100–1050 Å и они подчиняются правилу Шульце – Гарди. Для латексов частиц больших размеров наблюдается отклонение от этого правила. Так, для частиц диаметром 1600 и 1960 Å значения показателя ν в равенстве:

$$n_c z \nu = \text{const},$$

где n_c – критическая концентрация коагуляции; z – валентность противоиона, соответственно, равны 3,49 и 3,40. А. Г. Усъяровым и И. Ф. Ефремовым [49, 50] ранее также было установлено, что по величине ν можно судить о характере коагуляции системы. Было найдено, что если $\nu = 2,5$ –3,5, то фиксация частиц происходит на дальних расстояниях (т. е. агрегация латекса происходит во вторичном энергетическом минимуме). Коагуляты, образованные из частиц больших размеров во вторичном минимуме, при уменьшении концентрации электролита легко распадались. Электронно-микроскопические и нефелометрические исследования показали, что размеры пептизированных частиц соответствовали диаметрам полимерных глобул в латексе до коагуляции (обратимая коагуляция). В работе было отмечено, что латексы, содержащие частицы с диаметром свыше 1000 Å, способны агре-

гировать и в первичном минимуме при введении достаточно больших количеств электролитов. Следовательно, для крупных частиц характерно наличие двух критических концентраций n_c обратимой и необратимой коагуляции. В работах [48, 51] установлено, что коагуляции адсорбционно насыщенных латексов предшествует длительный индукционный период скрытых изменений, продолжительность которого увеличивается с возрастанием избыточного содержания эмульгатора. Причины существования такого периода авторы объясняют изменением состояния устойчивых граничных полимолекулярных пленок жидкости, образующихся у поверхности глобул, покрытых ПАВ. Толщина граничных слоев убывает с ростом концентрации электролитов крайне медленно. Лишь после завершения этого процесса становится возможным прорыв более тонких оболочек и агломерация глобул.

Авторами работы [52] была исследована коагуляция концентрированных латексов, наблюдаемая в промышленности. Как и в случае лабораторных исследований, коагуляция протекает в две стадии, разделенные индукционным периодом, причем их длительность закономерно снижается, а при очень высоких концентрациях индукционный период исчезает вообще. Такая же картина наблюдается с возрастанием концентрации электролитов.

Таким образом, имеющиеся к настоящему времени данные о закономерностях коагуляции синтетических латексов приводят к выводу о том, что не существует единственной причины их АУ. Устойчивость определяется совместным действием нескольких различных факторов электростатической и неэлектростатической природы. Относительная роль каждого из них может изменяться в зависимости от ряда обстоятельств: типа эмульгатора, степени насыщенности адсорбционных слоев на поверхности частиц, их концентрации, размера и др. Неэлектрические факторы связаны со структурой и гидратацией насыщенных адсорбционных слоев эмульгаторов, расположенных на поверхности латексных частиц, приводящих в некоторых случаях к их

гидрофобизации. В одной из работ было продемонстрировано, что отрицательный по знаку ζ -потенциал уменьшается при разбавлении латекса. Это становится понятным, если принимать во внимание тот факт, что возможна десорбция с поверхности потенциалоопределяющих ионов, например, анионов стабилизатора, находящихся в подвижном равновесии с мицеллами.

При введении электролитов (чаще с поливалентными катионами) в состав латексов помимо сжатия диффузного слоя происходит образование нерастворимых мыл, сопровождаемое снижением общего потенциала поверхности частиц и дегидратацией защитных слоев (астабилизацию по первому механизму называют концентрационной, а по второму – нейтрализационной). При исследовании устойчивости к электролитам смесей различных латексов было установлено, что она определяется порогом коагуляции менее стабильного компонента, который и образует первичные центры коагуляции. В результате оценки раздельной роли действия концентрационного и нейтрализационного механизмов коагуляции можно сделать вывод, что образование нерастворимых мыл может происходить после достаточного сжатия ДЭС. Таким образом, в настоящее время большинство исследователей, занимающихся этой проблемой, считают, что первая стадия гомотокоагуляции ионостабилизированных латексов протекает по дисперсионно-электростатическому механизму и ее можно описать уточненной теорией ДЛФО. Единого мнения по второй стадии пока не выработано из-за существования большого множества влияющих на процесс факторов, действие которых еще не до конца исследовано.

Влияние pH на кинетику медленной коагуляции дивинилстирольных латексов исследовали в работе [51]. В частности, установлено, что начиная с pH близких к 5, происходило резкое возрастание скорости коагуляции по мере дальнейшего перехода в более кислую область независимо от природы анионного ПАВ. Следует заметить, что при изменении pH в данном интервале такая же картина наблюдалась и в отсутствии коагулирующего электролита (хлористых натрия и кальция). В нейтральной и щелочной среде скорость коагуляции практически не зави-

сит от pH. Закономерности влияния pH на кинетику первой стадии медленной коагуляции разбавленных латексов, стабилизированных анион-активными эмульгаторами типа мыл, необходимо связывать, по мнению авторов, с гидролизом последних, усиливающимся со снижением pH. Накопление при этом свободной кислоты в дисперсионной среде приводит к падению заряда глобул и электростатического потенциального барьера, препятствующего агломерации.

В [53] изучена коагулирующая способность хлоридов лития, натрия и калия при выделении каучуков при различных температурах из бутадиен-стирольного (БС) латекса, но о степени насыщения их адсорбционных слоев в работе не сообщается. Установлено, что коагулирующая способность возрастает от хлорида лития к хлориду калия, что, по-видимому, связано с размерами гидратированных ионов. Оценка электрокинетических потенциалов латексов с различными добавками всех трех электролитов позволила авторам утверждать, что одним из определяющих факторов процесса коагуляции при введении этих электролитов является сжатие диффузной части ДЭС на поверхности латексных глобул, что приводит к падению АУ систем. В латексах с концентрацией 18 % и менее эффективность коагулирующего действия электролитов мало зависит от изменения температуры в интервале 20–60 °С.

Оценка АУ БС латекса в присутствии неорганических электролитов произведена также методом электрофореза [54]. Установлены различия АУ БС и натурального (НЛ) латексов с адсорбционно ненасыщенной поверхностью в присутствии неорганических электролитов (NaCl , CaCl_2 , MgCl_2 , AlCl_3 , SnCl_4) в зависимости от pH дисперсионной среды, которые обусловлены молекулярной природой адсорбционных слоев латексов и зарядом коагулирующего катиона электролита [55]. Коагулирующая способность электролитов на БС латекс уменьшается в ряду $\text{SnCl}_4 > \text{AlCl}_3 > \text{CaCl}_2$, а для НЛ увеличивается в том же ряду.

При этом установлено, что при введении CaCl_2 , MgCl_2 протекает нейтрализационная, а в присутствии AlCl_3 , SnCl_4 – концентриционная коагуляция. Увеличение радиуса катиона металла

от 68 у лития до 132 нм для калия способствует заметному расходу коагулянта, т. е. приводит к возрастанию коагулирующей способности. Радиус гидратированных ионов в этом лиотропном ряду наибольший в случае маленьких ионов (ион лития), поэтому наилучшее вхождение в ДЭС будет наблюдаться для менее гидратированного иона калия, что и приведет к самому большому сжатию его диффузной части.

1.2. Гомокоагуляция латексов под действием ПАВ, водорастворимых полимеров, рН-среды, органических низкомолекулярных жидкостей и внешних воздействий

К объяснению причин устойчивости синтетических латексов следует всегда подходить с разных позиций, в зависимости от того, каким путем она достигается: 1) за счет стабилизации ионогенными эмульгаторами (при этом при различных степенях адсорбционного насыщения полимерных глобул); 2) неионными ПАВ; 3) водорастворимыми полимерами; 4) гидрофильными группами в макромолекулах самой ДФ. С другой стороны, и при теоретическом рассмотрении этих систем, и при их применении на практике важно строго разграничивать виды воздействий, которые могут приводить к преодолению потенциального барьера. Главными из возможных воздействий являются:

- 1) старение латексов при хранении;
- 2) механическое воздействие (создание градиента скорости течения, которое в ряде случаев приводит к утончению и разрыву защитных оболочек);
- 3) нагревание в отсутствие развитой открытой поверхности;
- 4) испарение растворителя (воды) с открытой поверхности латекса;
- 5) введение электролитов и изменение рН водной фазы;
- 6) замораживание–оттаивание (приводит к перераспределению гидратной воды, степень связывания которой зависит от химического состава полимера и рН водной среды);

7) взаимодействие с инородными макроповерхностями и введение твердых наполнителей;

8) введение органических жидкостей, в том числе коалесцентов, сопровождающееся дегидратацией защитных слоев, сжатием ДЭС за счет снижения диэлектрической постоянной дисперсионной среды;

9) возможная частичная десорбция эмульгатора с поверхности полимерных глобул.

Гомокоагуляция латексов под действием ПАВ. В работах [56, 57] представлены латексные системы, полученные с использованием непереломных ПАВ. Так, автором [57] применен новый тип неионогенного ПАВ (диэтоксикалмалеината) на основе высших спиртов малеинового ангидрида и диэтиленгликолей (эмульгатор-сомономер), позволяющий не только улучшить свойства латексов, в частности, повысить устойчивость к действию электролитов, но и исключить стадию пластификации латексов низкомолекулярными пластификаторами. Получены самостабилизирующиеся латексы на основе стирола и винилацетата и определены их коллоидно-химические характеристики и термодинамические параметры. Установлено, что основную роль в стабилизации винилацетат-малеинатных латексов играет гидратирование химически локализованных гидрофильных групп эмульгатора-сомомера. Изучена АУ латексов и проведен анализ кинетических кривых коагуляции электролитами, свидетельствующий о том, что индукционный период, а также скорости агрегации и коагуляции зависят от степени насыщенности поверхности глобул гидрофильными группами и концентрации коагулирующего электролита. Получена эмпирическая зависимость длительности индукционного периода коагуляции от величины гидратной оболочки латексных частиц.

В настоящее время известно некоторое количество органических коагулянтов различной природы [58–60]. Значительный интерес в этом отношении представляют полимерные четвертичные аммониевые соли, обладающие высокой реакционной способностью, относительной доступностью и дешевизной [61]. Приведены результаты исследований флокулирующей активности поли- N,N^1 -диметил- N -2-гидроксипропиламмоний хлорида

в процессе выделения эмульсионных бутадиен-(альфа)-метилстирольных каучуков в широком интервале концентраций ДФ синтетического латекса, значений рН серума и температур. Показано, что флокулирующее действие полимера обусловлено реакцией образования ионных комплексов структурными звеньями макромолекул полиэлектrolита с лейканолом, входящего в адсорбционный слой латексной частицы. Эффективность флокуляции данного латекса повышается при увеличении кислотности среды серума, что связано с дополнительным сжатием ДЭС латексных частиц. Содержание лейканола в серуме при выделении каучука с помощью этого полимерного полиэлектrolита снижается в 10 раз и демонстрирует ценное свойство исследованного реагента – связывать в нерастворимый комплекс бионеразлагаемый лейканол, препятствуя попаданию его в сточные воды.

Большой интерес представляют случаи взаимодействия латексных частиц с противоположно заряженными субстратами, как это имеет место, например, при модифицировании целлюлозных волокон бумажной массы или натуральных и синтетических волокон катионными ПАВ [62–64].

В [65] исследовано взаимодействие двух латексов, полученных сополимеризацией ионогенных мономеров N-диметиламиноэтилметакрилата и метакриловой кислоты со стиролом и имеющих соответственно положительные и отрицательные заряженные частицы. Ставилась задача выяснить характер влияния на эффективность взаимной коагуляции латексов величины рН-среды, а также природы и концентрации неорганических солей. В частности, установлено, что эффективность процесса гетерокоагуляции наиболее высока в сильнокислой и сильнощелочной средах. При введении электrolитов наблюдается подавление гетерокоагуляции, причем этот эффект усиливается при увеличении размера коагулирующих ионов и их заряда, что может свидетельствовать об обращении правила Шульце – Гарди [65].

Гомокоагуляция латексов под действием водорастворимых и водоразбавляемых полимеров. Данные о влиянии водоразбавляемых и водорастворимых полимеров на устойчивость латексов, например, поливинилметилового эфира, полиэтилен-

полиамин и др., в том числе к действию электролитов рассматривались в [66]. Однако этот метод регулирования устойчивости имеет существенный недостаток – длительное последствие. В более поздней работе В. Н. Вережников с сотрудниками предложили в качестве агломерирующего агента латекс карбоксилсодержащего сополимера и провели систематические исследования закономерностей и механизма химической агломерации с его помощью [67]. Рассматриваемый процесс агломерации имеет сходство с первой стадией коагуляции адсорбционно насыщенных латексов под действием электролитов. В обоих случаях он приводит к повышению адсорбционной насыщенности агломератов, о чем свидетельствует понижение поверхностного натяжения системы, наблюдаемое как при коагуляции, так и при агломерации. В первом случае укрупнение частиц приостанавливается в связи с формированием на поверхности первичных агрегатов плотно упакованного насыщенного адсорбционно-гидратного слоя ПАВ-эмульгатора и появлением неэлектростатического фактора устойчивости. Подобное, как считают авторы, происходит и во втором случае, однако, по их мнению, возможен и другой механизм формирования дополнительного защитного барьера. В частности, глобулы введенного полимерного флокулянта становятся центрами агломерации, на которых происходит закрепление частиц основного латекса и образование композитных агломератов. Благодаря высокой молекулярной подвижности коротких полимерных цепей высококарбоксилированного соединения и сильного сродства к водной фазе протекает самопроизвольное перераспределение звеньев этих цепей по объему агломератов с выходом на поверхность раздела фаз. Таким образом, на межфазной поверхности формируется тонкая оболочка из макромолекул карбоксилированного полимера (толщина 0,4–0,6 нм), сообщающая поверхности гидрофильность и дополнительный заряд – важнейших факторов, затормаживающих дальнейшую агломерацию. Р. Г. Оттевил с коллегами [8] объясняли астабилизацию латекса метилцеллюлозой частичной нейтрализацией отрицательного заряда его глобул за счет взаимодействия с макромолекулами этого полимера, имеющих положительный

заряд. В то же время Д. Е. Фишер, анализируя результаты своих исследований по влиянию различных водорастворимых полимеров на устойчивость полистирольного латекса к действию электролитов считает, что эффект сенсibilизации (астабиллизации–стабилизации) имеет общий характер независимо от заряда вводимых полимеров. Максимум сенсibilизирующего действия не связан с концентрацией полистирола и добавками, а определяется соотношением полимер–поверхность полистирольных глобул. На основании полученного им выражения для энергии взаимного отталкивания двух частиц вычислена энтропийная компонента потенциального барьера, на 1–2 порядка превышающая электростатическую.

Установлено также, что при невысокой растворимости полимеров в воде астабиллизация ими латексов в присутствии электролитов может происходить по другому механизму. В работе [67] описаны исследования взаимодействия додецилсульфата натрия и лейконола (натриевые соли продукта конденсации β -нафталинсульфокислоты и формальдегида), входящих в состав защитной оболочки латексных частиц, с катионным полиэлектролитом (гидрохлоридом полидиметиламиноэтилметакрилата). Установлено, что в эквивалентном отношении этих веществ происходит полное связывание додецилсульфата натрия, приводящее к коагуляции латекса. В случае присутствия лейконола в системе для флокуляции требуется более высокое содержание гидрохлорида полидиметиламиноэтилметакрилата (в 1,5 раза превышающее стехиометрическое). Подтверждаются данные, полученные ранее другими исследователями [68], о том, что при выделении каучука из латекса методом флокуляции катионными полиэлектролитами значительную роль играет нейтрализационный фактор дестабилизации – химическое связывание анионов ПАВ-стабилизаторов катионными группами макромолекул. В результате такого взаимодействия образуются нерастворимые недиссоциируемые ионно-солевые комплексы. При этом происходит снижение заряда и уменьшение барьера электростатического отталкивания частиц. Максимум флокуляции достигается при полной нейтрализации всех отрицательных зарядов на поверх-

ности частиц. При избытке же катионного полиэлектrolита возможна перезарядка частиц и повторная стабилизация системы.

Влияние неионогенного ПАВ (моноалкилфениловый эфир полиэтиленгликоля на основе полимердистилата – ОП-10) на свойства стирол-акриловой дисперсии с концентрацией 50 мас. % исследовали в работе [36]. 30 %-ный раствор препарата ОП-10 вводили в охлажденную и $\text{pH} = 8,5\text{--}9$ стирол-акриловую дисперсию и исследовали изменения ее свойств. В частности, установлено, что при введении 2 мас. % 30 %-ного ОП-10 происходит увеличение адсорбционной насыщенности с 47 до 95 % и полное отсутствие образования коагулюма в стирол-акриловом латексе. При значении pH более 7 полимерные частицы стабилизируются ионизированными полярными группами находящимися на поверхности метакриловой кислоты. Следовательно, введение ОП-10 в данный латекс не вызывает снижения его устойчивости. Дисперсии с таким количеством добавки неионогенного ПАВ обеспечили более высокие показатели полученных на их основе лакокрасочных материалов (ЛКМ) по сравнению с бездобавочной стирол-акриловой дисперсией.

Изучены коллоидно-химические свойства и дисперсный состав стирольных и метилметакрилатных эмульсий, полученных в присутствии олигомерных пероксиэфиров – продуктов поликонденсации полиэтиленгликолей (ППЭГ). Действие ППЭГ обусловлено их строением: возможностью создания структурно-механического барьера на границе фаз, предотвращающего коалесценцию частиц с различной степенью оксиэтилирования и содержания дитретбутилпероксипиломеллитинового кислоты. Полученные данные свидетельствуют о том, что полимерно-мономерные частицы образуются из капель мономера. Диаметр частиц полистирольных суспензий существенно зависит от длины оксиэтилированной цепи ППЭГ. Большинство частиц имеют диаметр 0,45 мкм с достаточно узким их распределением. Для полиметилметакрилатных суспензий, полученных в присутствии ППЭГ, также характерно узкое распределение частиц по размерам (их средний диаметр составлял 0,2 мкм и не зависел от степени оксиэтилирования ППЭГ) [69].

Гомокоагуляция латексов при изменении их концентрации и рН-среды. Исследование седиментационной устойчивости смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков и связи ее с коагуляционными процессами требует создания условий свободного оседания частиц ДФ (исключающего их заметное взаимодействие). Этого можно достичь в случае получения таких дисперсий в условиях низкой концентрации частиц. Но существенное разбавление латексов может вызвать нарушение их АУ как в результате возможной десорбции ПАВ с поверхности глобул, так и при изменении ζ -потенциала системы, что существенным образом может повлиять на агрегативную и кинетическую устойчивость композиций. Следует учитывать также тот факт, что и изменение рН системы может быть вызвано не только введением электролитов, но и введением в латексы минеральных порошков с различной химической природой поверхности.

С учетом этого в работах [70–72] была изучена АУ индивидуальных латексов в зависимости от указанных факторов (их концентрации и изменения рН-среды). С этой целью использовали наиболее широко практикуемые в качестве пленкообразующих систем для изготовления водно-дисперсионных материалов промышленные латексы различного химического строения:

акриловый (АК) марки «Finndisp RSD 20» (Forcit, Финляндия);

акрилат-стирольный (АС) марки «Lipaton AE 4620» (Polymer Latex, Германия);

стирол-бутадиеновый (СБ) латекс «Lipaton SB 5521» (Polymer Latex, Германия).


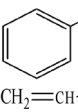
Все указанные латексы, полученные эмульсионной полимеризацией в присутствии анионоактивных ПАВ, относятся к латексам с адсорбционно-ненасыщенной эмульгатором поверхностью. Основные характеристики их приведены в табл. 2.

На рис. 1 показано изменение оптической плотности латексов различной химической природы от длины волны падающего света при их разбавлении водой в объемном отношении 1:1000 (концентрация полимера при таком разбавлении составляет 0,05 мас.%). Все системы при таком разбавлении имеют макси-

мум поглощения при длине волны падающего света $\lambda = 395$ нм. Оптическую плотность латексов поэтому регистрировали при этой длине волны (рис. 1).

Латексы при таком разбавлении имеют приемлемую для турбидиметрического измерения оптическую плотность в течение всего периода исследования (табл. 3). Из табл. 3 видно, что изменение pH этих разбавленных латексов в широком интервале значений существенно не влияет на оптическую плотность, а значит и на их устойчивость.

Таблица 2. Физико-химические свойства применяемых латексов

Показатель	Вид латекса		
	АК	АС	СБ
Формулы мономерных звеньев	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$ 	
Плотность, г/см ³	1,03	1,04	1,01
pH	8,5±0,5	7,5±0,5	8,5±0,5
Минимальная температура пленкообразования, °C	20–22	18	0
Средний размер частиц, мкм	0,08	0,10	0,20
Вязкость, Брукфилд, мПа·с	200–800	650±250	100±50
Тип эмульгатора	Анионный	Анионный	Анионный
ζ-потенциал, мВ, при			
pH = 3,5	–26,2	–16,0	–14,8
pH = 6,8	–29,3	–18,6	–27,7
pH = 9,5	–35,3	–22,4	–29,8

Аналогичные опыты были проведены для латексов с разбавлением в 500 и 2000 раз (концентрация полимера соответственно 0,1 и 0,025 %). Оптическая плотность их при этом в течение 120 сут возрастала не более чем на 0,02 отн. ед.

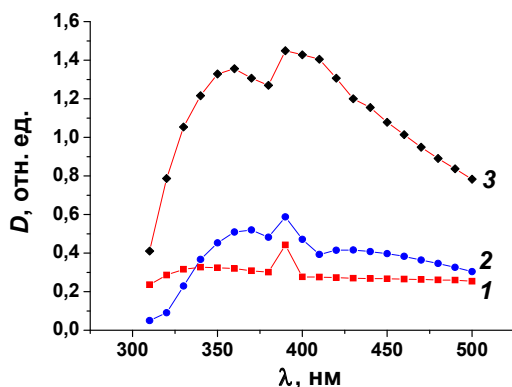


Рис. 1. Зависимость оптической плотности разбавленных латексов от длины волны: 1 – АК; 2 – СА; 3 – СБ

Таблица 3. Изменение оптической плотности латексов в зависимости от времени и рН

рН	Оптическая плотность					
	АК		СА		СБ	
	1 сут	120 сут	1 сут	120 сут	1 сут	120 сут
3,5	0,65	0,63	0,66	0,64	1,29	1,29
6,8	0,69	0,68	0,67	0,65	1,32	1,31
9,5	0,71	0,70	0,69	0,68	1,29	1,28

При смещении рН дисперсионной среды из щелочной в кислую область сохраняются отрицательные значения ζ -потенциала (рис. 2). При снижении рН от 9,5 до 3,5 у акрилового латекса ζ -потенциал уменьшается на 9 мВ, у АС – на 6,5 мВ, у СБ – на 15 мВ. Тем не менее, несмотря на такое снижение ζ -потенциала, латексы не теряют АУ, что может указывать на существование факторов их устойчивости неэлектрической природы, например, адсорбционно-сольватного, возникающего за счет образования водородных связей между эфирными и карбоксильными группами полимерных глобул и гидроксильными группами воды. Таким образом, эксперименты показали, что для исследуемых индивидуальных латексов АУ остается высокой при их суще-

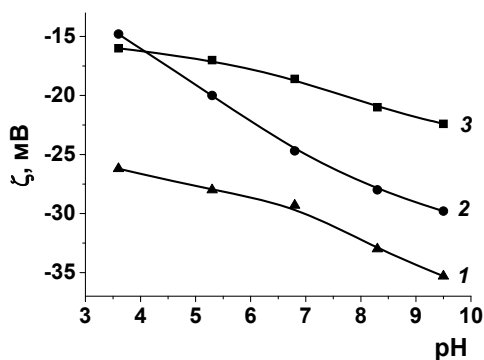


Рис. 2. Зависимость ζ -потенциала латексов от pH-среды:
1 – АК; 2 – СБ; 3 – СА

ственном разбавлении водой и в определенном диапазоне изменений pH-среды.

Дестабилизация латексов, как показывает практика, может наступить при введении высокодисперсных пигментов и наполнителей, что в некоторых случаях наблюдается при изготовлении ВД ЛКМ путем их интенсивного перемешивания при высоких сдвиговых напряжениях. Исходя из приведенного выше примера, изучение причин нарушения устойчивости подобных систем при их пигментировании представляет научный и практический интерес. Этому будут посвящены следующие главы.

Влияние органических низкомолекулярных жидкостей на устойчивость латексов. Снижение АУ при добавлении в латексы органических жидкостей, смешивающихся с водой, например, этилового спирта, ацетона или больших доз, так называемых коалесцентов, авторы [73] объясняют дегидратацией защитных слоев, а также сжатием ДЭС в результате снижения диэлектрической постоянной дисперсионной среды. Возможно также частичная десорбция эмульгатора с поверхности частиц, вызванная повышением его молекулярной растворимости в непрерывной фазе. При относительно низких или умеренных концентрациях латексов (объемных долей полимера) введение в них органического растворителя вызывает лишь локальную агломе-

рацию частиц без коагуляции (образования коагулюма). Указанная некоторая астабилизация системы может быть вызвана как в результате прямой коалесценции полимерных глобул с крупными каплями, так и за счет снижения их адсорбционной насыщенности ПАВ. В результате всего этого при достаточном уменьшении суммарной межфазной энергии система способна самостабилизироваться. Набуханию латексных глобул в совместимом с полимером органическом растворителе при высокой их концентрации способствует рост межфазного натяжения увеличивающихся в объеме частиц. Но даже это ограниченное набухание частиц может оказывать сильное астабилизирующее влияние на латексы. При этом в результате диффузии органической жидкости через водную фазу в глобулы происходит постепенное возрастание вязкости системы. По мнению Д. Блэкли, механизм данной астабилизации можно объяснить обращением фаз, вызванным соприкосновением набухших глобул с образованием гелеобразной сетки, что имеет место только в концентрированных латексах.

Гомокоагуляция латексов при внешних воздействиях. Под внешними воздействиями понимают прежде всего действие физических полей, повышенных температур, замораживания—оттаивания, введения твердых наполнителей и т. п. До сих пор классическая динамика [37] рассматривала механическую коагуляцию коллоидных систем только под одним углом зрения: какова вероятность столкновения частиц в ламинарном и турбулентном течении по сравнению с таковой для частиц, находящихся в покое (при одном только броуновском движении). Латексы как представители коллоидных систем в отсутствие астабилизирующих факторов могут храниться долгое время без заметных изменений устойчивости. Это следует расценивать как отсутствие в таких условиях эффективных соударений глобул, так как классическая гидродинамика полагает, что все соударения эффективны, что, по-видимому, далеко не так. Такую гипотезу высказывает в своей книге Р. Э. Нейман [74], вводя в кинетическом уравнении коэффициент эффективности соударений. Благодаря наличию у глобул синтетических латексов гидратированных

защитных оболочек далеко не все соударения будут эффективны. Иностранцами исследователями эта проблема рассматривается еще более упрощенно: при механических воздействиях частицам придается дополнительная кинетическая энергия и вероятность столкновений пропорционально повышается. В [75, 76] было исследовано влияние адсорбционной насыщенности на отношение латексов к сдвиговому механическому воздействию. В результате этого было выявлено сильное возрастание устойчивости латексов к механическому воздействию по мере насыщения адсорбционных оболочек эмульгатором, особенно при более чем 50 %-ной насыщенности. О необходимости учитывать наличие защитных слоев, сопротивляющихся механическому воздействию, свидетельствует установленный факт ухудшения механической устойчивости латексов при снижении pH, что равноценно уменьшению их адсорбционной насыщенности [77, 78]. На примере полистирольного латекса, стабилизированного анионоактивными ПАВ, было показано, что введение небольших количеств неионогенных ПАВ в его состав понижает устойчивость к механическим воздействиям. Авторы [56] объясняют это снижением адсорбционной насыщенности латексов в результате уменьшения молекулярных площадок ионных ПАВ при совместном присутствии их в адсорбционных слоях с введенными неионогенными эмульгаторами. Добавление же в существенных количествах неионных ПАВ, наоборот, повышает механическую устойчивость латексов [12]. Аналогичные явления были обнаружены при введении поливинилового спирта и карбоксиметилцеллюлозы [79], а также высококарбоксилатных сополимеров бутадиена и стирола в БС латексы [58], но механизм действия последних, по всей видимости, будет другим. Дестабилизация латексов защитными коллоидами может происходить как за счет образования ассоциатов между их молекулами и эмульгатором с десорбцией последнего, так и без нее, а их стабилизация – за счет образования толстых слоев из полимерных молекул на латексных глобулах. Если эффективная вязкость таких слоев заметно выше 1 дн.см/м^2 , то за время соударения сблизившиеся частицы имеют большую вероятность разойтись даже при дей-

ствии высоких напряжений сдвига [80]. Аномальный характер зависимости механической устойчивости латексов от гидрофобно-лиофильного баланса эмульгаторов, а также широко известная высокая устойчивость к механическим воздействиям карбоксилатных латексов, в которых защитные солевые группы химически связаны с поверхностью полимерных частиц, может подтверждать, выраженную ранее С. С. Воюцким, гипотезу о десорбционной астабилизации латексов. Перспективным направлением в изучении влияния механической энергии на латексы является разработка способов предкоагуляционного воздействия их в различных физических полях с целью снижения удельного расхода коагулянта. Так, в работе [81] была поставлена цель – изучить влияние механической обработки на агрегативную устойчивость БСЛ марки СКС-30 АРК при действии реагентов коагулянтов (хлорида натрия, бетаинов) и подтвердить существующую гипотезу Д. Блэкли «о возможном влиянии различной интенсивности механической обработки на состояние адсорбционно-гидратных защитных оболочек эмульгатора на поверхности латексных частиц». Предкоагуляционную обработку осуществляли в поле сдвиговых напряжений при помощи прибора с коаксиальными цилиндрами. Авторами установлено, что при проведении механической обработки латекса (с ростом ее интенсивности) наблюдается увеличение выхода коагулюма. Аналогичное явление фиксировали ранее при воздействии других видов физических полей (электрического, магнитного, ультразвукового). Основной причиной выявленной зависимости, как показали исследования, является уменьшение степени гидратации латексных частиц (снижение толщины гидратной оболочки и гидродинамического радиуса частиц), вызванное сдвиговым напряжением, что согласуется с данными, полученными ранее для полистирольного латекса [82]. При этом наблюдается также уменьшение величины порога быстрой коагуляции латекса.

Действие повышенных температур на латексы может привести к следующим изменениям: 1) коагуляции, вызванной ускорением протекания возможных химических реакций; 2) коагуляции по мере обезвоживания поверхностного слоя за счет

испарения воды; 3) коагуляции в тех случаях, когда защитные агенты характеризуются малыми теплотами гидратации [83]. Особенно сильно тепловой эффект гомокоагуляции проявляется в латексах, стабилизированных неионогенными ПАВ. Р. Э. Нейманом и С. И. Тарановской, изучающими кинетику коагуляции полистирольных и полибутадиеновых латексов, синтезированных в присутствии оксиэтилированных алкилфенолов [84], показано, что пороговая температура быстрой коагуляции их коррелирует с уменьшением гидрофильности ПАВ (степени их оксиэтилирования), а также с увеличением концентрации электролитов. Таким образом, если не учитывать варианта возможных химических реакций, приводящих к разрушению защитных оболочек глобул, то механизм астабилизации при их нагревании заключается в дегидратации межфазных слоев. Указанный механизм может несколько усложняться, если происходит свободное испарение воды с поверхности латекса [85, 86]. Авторами предложен следующий механизм астабилизации латексов при свободном испарении воды с поверхности: в начале процесса из-за малых значений коэффициента диффузии глобул полимера в водной фазе повышается их концентрация в поверхностном слое до тех пор, пока в образующихся сливках частицы не приобретут определенную упаковку; по мере нарастания слоя сливок сопротивление их переносу влаги усиливается, и при некоторой критической толщине слоя происходит самопроизвольное их уплотнение, препятствующее дальнейшему переносу влаги, испаряемой с поверхности; после полного обезвоживания верхнего слоя образуется коагулум. Показано, что устойчивость латексов при испарении воды с их поверхности сильно зависит от химической природы полимера.

Влияние замораживания–оттаивания латексов изучали с целью решения следующих важных практических задач: 1) обеспечение АУ латексов и композиций на их основе при хранении и транспортировке в зимних условиях; 2) проведение агломерации частиц (по возможности без коагуляции) для улучшения их концентрируемости; 3) стимуляция быстрой и полной коагуляции латекса методом замораживания при умеренно низких температурах без электролитного выделения каучука.

Несмотря на всю сложность сравнения результатов исследования воздействия замораживания–оттаивания на латексные системы, имеющие различия в природе ПАВ и полимеров, все же некоторые факты можно считать твердо установленными с общим характером, независимо от определенных деталей используемых методик эксперимента. В частности, морозостойкость латексов и способность к агломерации существенно зависят от природы полимера (полярности, температуры стеклования и концентрации). Так, в работах [87, 88] показано, что увеличение в БС содержания стирола (выше 60 %) приводит к резкому снижению устойчивости его к низким температурам. Латексы полярных полимеров (полихлорпреновые, бутадиен-нитрильные, акриловые) обычно менее морозоустойчивые, чем, например, БС, содержащие функциональные группы с меньшей полярностью [89]. Выяснилось также, что отношение латексов к замораживанию–оттаиванию сильно зависит от природы стабилизирующего агента (эмульгатора). Большое число весьма гидрофильных веществ (белки, соединения с полиоксиэтильными или полиоксипропильными звеньями в молекулах) способны предотвращать астабилизацию латексов. Интересное решение предложено [90] – защищать латексы от коагуляции при низких температурах путем эмульсионной привитой полимеризации мономеров на поверхности латексных частиц, растворимых в воде, но совершенно нерастворимых в дисперсной фазе (соли непредельных кислот). Еще одним установленным фактом является рост устойчивости латексов к замораживанию с повышением их адсорбционной насыщенности [91]. Добавление в латексы небольшого количества солей, многоатомных спиртов (гликоля, глицерина) по причине изменения условий кристаллизации воды, являющейся дисперсионной средой, также позволяет несколько повысить их устойчивость к замораживанию–оттаиванию [92].

В работе [93] был изучен процесс коалесценции латексов СКС-65 и полистирола при их замораживании и возможности повышения его морозостойкости с использованием различных добавок в виде водных растворов. Установлено, что повышение

стойкости латексов к замораживанию при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ можно добиться при введении в состав системы аммиака, солей аммония и некоторых амидов. Авторы объясняли это осмотическим эффектом. В присутствии казеината аммония латекс СКС-65 можно сделать морозостойким при температурах $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$, что связано с образованием высокопрочной структурированной прослойки между сближающимися глобулами латекса.

1.3. Поведение латексов в присутствии инородных микрофаз

Введение в латексы наполнителей в дозах, рекомендованных рецептурами многих строительных смесей и лакокрасочных композиций, широко применяемых в народно-хозяйственном комплексе, может вызвать снижение их АУ. В одном случае это может произойти, если наполнитель способен выделить в водную фазу катионы водорода (канальная сажа, отдельные сорта каолина) или поливалентные катионы (химически осажденный мел), в другом – введенный наполнитель настолько тонкодисперсен, что межфазные поверхности наполнитель–вода и полимер–вода соизмеримы по величине. Коагуляция синтетических латексов под действием, например, каолина изучалась параллельно с другими воздействиями [94, 95]. Было показано, что перераспределение эмульгатора, происходящее при введении каолина в количествах, достаточных для астабилизации латекса, само по себе не могло бы привести к коагуляции системы, поскольку латексы с устанавливающейся при этом адсорбционной насыщенностью достаточно стабильны. Методом электронной микроскопии установлено, что в данном случае коагуляция протекает через промежуточную стадию – взаимную адсорбцию частиц каолина и каучука (гетероадагуляция). На основании проведенных исследований авторы сделали также предположение, что помимо десорбции эмульгатора, дополнительными дестабилизирующими факторами латексов могут быть дегидратация их защитных слоев, а также влияние катионов, выде-

ляемых минералом, в прилегающие к ним слои водной фазы. При этом латексы с более высоким значением ζ -потенциала являются несколько более устойчивыми к действию введенного минерала.

В работе [96] исследовано влияние кислотно-основных свойств поверхности твердых порошков на устойчивость низкоконцентрированных смешанных дисперсий «минеральный порошок–латекс». В качестве латексов использовали акриловые сополимеры бутилакрилата, винилацетата с метакриловой кислотой и этилакрилата, диметилакрилового эфира, этиленгликоля и метилолметакриламида, а в качестве порошков – каолин (кислота) и оксид цинка (основание). Введение латексов в низкоустойчивые суспензии порошков приводит к заметному возрастанию АУ, что связано с иммобилизацией глобул полимеров вблизи поверхности порошков, приводящей к росту абсолютной величины ζ -потенциала таких композитных частиц. Причем стабилизирующее действие возрастает с повышением концентрации латекса. По мере увеличения содержания порошков при фиксированной концентрации латекса седиментационная устойчивость систем снижается, что, по мнению автора, может быть вызвано повышением вероятности столкновения частиц с образованием более крупных гетероагрегатов, а также частичным переходом ПАВ (эмульгаторов латекса) с поверхности полимерных глобул на поверхность минеральных частиц (переедсорбция эмульгаторов). Последний факт подтверждается образованием нередиспергируемого хлопьевидного осадка в смешанной суспензии латекс–каолин при введении последнего выше 5 %, обусловленного предшествующей «гибелью» латексной системы. Суспензии обоих порошков в латексе ведут себя по-разному в зависимости от pH дисперсионной среды. Устойчивость суспензий каолина растет с изменением pH в диапазоне 2–9, а стабильность суспензий оксида цинка уменьшается, но не столь резко. Более подробно поведение латексов в присутствии минеральных порошков различной природы будет рассмотрено далее.

1.4. Гетероадагуляция латексов на инородных макрофазах

Введение в коллоидную систему латекса какой-либо посторонней макрофазы может привести к его коагуляции. В отличие от обычной гомокоагуляции индивидуального латекса в объеме этот процесс назван гетерокоагуляцией (коагуляция латекса происходит при контакте его с этой инородной поверхностью и десорбции стабилизирующих агентов с поверхности полимерных глобул, которые в последствии могут адсорбироваться на вводимой макрофазе). Проводя исследования над процессами дубления и крашения, Н. П. Песков пришел к выводу о возможном существовании особого вида устойчивости, которая была названа им «сорбционной». Сорбироваться могут частицы тех коллоидных систем, которые не обладают достаточно высокой устойчивостью. Введенные им термины «агрегативная» и «сорбционная устойчивость» оказались весьма ценными при коллоидно-химической трактовке процессов проклейки волокнистых материалов различными латексами [97, 98]. В работе [99] описана сорбция полистирольного латекса на обеззоленном фильтре. Первые же опыты, проведенные авторами, убедительно показали справедливость выводов Н. П. Пескова: для сорбции глобул латекса на бумаге требуется ввести определенное количество электролита с целью некоторого снижения АУ коллоидной системы. Оказалось, что для этого вполне достаточно добавления слабодействующих коагулянтов. В то же время увеличение содержания ДФ латекса вовсе не способствует росту сорбции, особенно, если это приводит к повышению его АУ. Изучали также сорбцию глобул полистирольного латекса при различных значениях его рН. Показано, что наиболее заметная сорбция наблюдалась в интервале рН от 2 до 3, при котором латекс имеет невысокую АУ и некоторую склонность к агрегации. Сопоставляя результаты исследования величин сорбции латексов на обеззоленном фильтре с данными электрофоретических измерений, авторы сделали вывод о том, что область наиболее интенсивной сорбции совпадает с областью наиболее низких значений

ζ -потенциала. Отмечено также, что при контакте латекса с бумагой в виде обеззоленного фильтра происходит десорбция стабилизатора и переход его с полимерных глобул на бумагу.

Одной из важнейших задач защиты человека от вредных воздействий среды обитания является создание защитной одежды, способной предотвращать проникновение токсичных веществ и вступать в контакт с телом. С этой целью проводится модификация волокон ткани, в результате которой ткань перестает смачиваться вредными веществами (отталкивает их). Поверхностная модификация основана на снижении межфазного натяжения волокон до величины 6–8 мДж/м². С этой целью широко используют фторсодержащие соединения. Однако в [100] приводится критика приемов защиты тканей путем формирования на ней пленки из частиц осажденных латексов на основе фторполимеров с применением определенной доли когулянтов, в качестве которых использовали неорганические соли. Частичная дестабилизация латекса в этом случае приводит к образованию коагулюма осаждаемого на деталях оборудования, вызывая необратимые потери дорогого полимера. Кроме того, этим способом не удавалось получить регулярное покрытие поверхности волокон в виде пленки, т. е. оно было фрагментарным. Модификация ткани сопровождается таким существенным недостатком, как низкая устойчивость модифицирующих веществ на поверхности волокон ткани при неоднократной ее стирке. Часть ткани закрывается молекулами гидрофильного ПАВ – стабилизаторов латекса, что существенно снижает модифицирующее действие фторсодержащих латексов. Авторы предложили еще один подход для объяснения этого явления: формирование в растворах нанок комплексов катионоактивных фторсодержащих ПАВ. Было установлено, что такой способ модификации тканей более эффективен, чем модификация при предварительной перезарядке волокон и последующем осаждении фторсодержащего ПАВ, так как при этом требуется меньшее количество модификатора.

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ
ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ
НИЗКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЛАТЕКСОВ
ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ИХ С ИНОРОДНЫМИ
МИКРОПОВЕРХНОСТЯМИ**

В различных отраслях народного хозяйства (строительная индустрия, лакокрасочная промышленность и пр.) широкое применение нашли ВД полимеров, в том числе содержащие диспергированные в них минеральные порошки (иные микроповерхности). В связи с этим усилился научный интерес к экспериментальным исследованиям систем, представляющих собой смешанные дисперсии лиофобных органических и лиофильных неорганических веществ в водных растворах, с целью установления истинного механизма гетерокоагуляции.

Получение и переработка наполненных дисперсий полимеров практически всегда сопряжены с взаимодействием полимерных глобул и минеральными микроповерхностями (гетероадагуляция, гетерокоагуляция). Большой интерес представляют случаи взаимодействия латексных частиц с противоположно заряженными полимерными коллоидами, как это имеет место, например, при модифицировании натуральных и синтетических волокон катионными латексами.

В настоящее время определенное внимание в мировой научной литературе уделяется нанокompозитным органо-неорганическим материалам. Гетерокоагуляция является одним из перспективных и активно исследуемых способов получения подобных материалов и, в частности, гибридных наночастиц различного вида («ядро-оболочка», малиноподобные, полые и др.). В этих случаях она направленно проводится в смешанных (бинарных) дисперсных системах с сильно различающимися по размеру (в 10 и более раз) частицами органической и неорганической природы, напри-

мер синтетического латекса и гидрозоля кремнезема [101–103]. В результате на поверхности более крупных частиц одного вида формируется слой из более мелких частиц другого вида. Ключевым моментом регулирования свойств таких смешанных дисперсных систем является АУ, определяемая балансом сил притяжения и отталкивания между частицами ДФ [104–109].

Наряду с необходимостью сохранения на требуемом уровне АУ латексов при длительном хранении, транспортировке, нагревании, замораживании–оттаивании, механических воздействиях, важно на определенном этапе сохранить ее устойчивость при введении минеральных порошков различной дисперсности и химической природы. К сожалению, количество работ, затрагивающих эту проблему, ограничено.

Механизм коагуляции латексов в присутствии минеральных коллоидных или более грубодисперсных частиц может существенно отличаться от механизма их гомокоагуляции. Так, в работе [109] рассмотрен случай взаимодействия частиц полистирольного латекса с размером глобул 400–900 нм и золя кремнезема с размером частиц 5–7 нм. Золи кремнезема с варьируемым содержанием ДФ рассматривались в качестве модели раствора «неадсорбирующегося полиэлектролита». Полиэлектролиты, введенные в устойчивый латекс в количестве 2–7 % по отношению к объему латексных частиц, дестабилизировали его. Дальнейший же рост содержания кремнезема вызывал редиспергирование системы.

В смешанной системе латексов, TiO_2 [110], золью оксида кремния [111] электролитная коагуляция в щелочной области приводит к образованию хлопьевидной взвеси, аналогично наблюдаемой при гомокоагуляции латексов, а при рН, близких к нейтральному или в слабокислой среде для этого процесса характерно лишь помутнение (подобно вызываемого коагуляцией исходного золя кремнезема). Для смешанной дисперсии кривая зависимости ζ -потенциала от рН находится между соответствующими зависимостями для золя кремнезема и латекса. Иными словами, введение глобул полистирола в коллоидный кремнезем способствует некоторому росту отрицательных значений элек-

трокинетического потенциала частиц. В то же время характерная для кремнезема перезарядка поверхности сохраняется и в смешанной дисперсии. Предполагается, что в смешанной дисперсии происходит гетероадагуляция более мелких частиц кремнезема на поверхности глобул полистирола, приводящая к изменению АУ дисперсной системы. В кислой области АУ коллоидного кремнезема обеспечивается силами отталкивания неэлектростатической природы (структурные силы), поэтому фиксация частиц кремнезема на поверхности глобул полимера приводит к их гидрофилизации и замедляет процесс коагуляции.

Гетероадагуляция увеличивает стабильность этой дисперсной системы, коагуляция которой в кислой области не происходит даже в присутствии хлорида бария. Примечательно, что гетерокоагуляция в кислой области сопровождается уменьшением оптической плотности исследуемых смешанных дисперсий, причем при введении хлорида бария этот эффект более заметен по сравнению с влиянием хлорида натрия. Уменьшение оптической плотности авторы объясняют изменением оптических характеристик бинарной дисперсии, так как образующиеся гетероадагуляционные агрегаты могут быть достаточно рыхлыми в силу того, что фиксация более мелких частиц кремнезема на некотором расстоянии от поверхности латексных глобул происходит через прослойки дисперсионной среды. В щелочной области АУ смешанной дисперсии в присутствии электролитов заметно уменьшается, так как в этих условиях гетероадагуляции сопутствуют коагуляционные процессы.

Коагуляция синтетических латексов под действием каолина изучалась в [70]. Было показано, что перераспределение эмульгатора, происходящее при введении каолина в количествах, достаточных для астабилизации латекса, само по себе не могло бы привести к коагуляции системы, поскольку латексы с устанавливающейся при этом адсорбционной насыщенностью достаточно стабильны. Электронная микроскопия показала, что коагуляция в данном случае протекает через промежуточную стадию – взаимную адсорбцию частиц каолина и полимера (гетероадагуля-

ция). Латексы с повышенным значением ζ -потенциала (в частности, бутадиен-нитрильные) оказались несколько более устойчивыми к наполнению каолином.

В ряде работ исследовались кинетика и механизм флокуляции катионными полиэлектролитами отрицательно заряженных золей, в том числе латексов [112, 113]. В результате изучения кинетики флокуляции катионными полиэлектролитами с высокой молекулярной массой ($>50\ 000$) отрицательно заряженных гидрофобных золей (йодида серебра и латекса полистирола) и их электроповерхностных свойств, а также анализа потенциальных кривых взаимодействия частиц при различных значениях поверхностного потенциала авторы пришли к заключению, что объяснить нарушение устойчивости золя действием только электростатического фактора (снижением эффективного потенциала частиц) невозможно. Наиболее вероятной причиной дестабилизации золей противоположно заряженными полимерами является образование мостиковых связей между частицами с адсорбированными макроионами. На это указывают данные о росте степени флокуляции по мере увеличения молекулярной массы полимера и концентрации ДФ, потере устойчивости золями, содержащими полимер, при значениях потенциала частиц, еще обеспечивающих высокий электростатический барьер отталкивания. Электрический фактор дестабилизации может доминировать при флокуляции сильно заряженными полиэлектролитами не очень высокой молекулярной массы и небольшой величине адсорбции, когда толщина адсорбционного слоя невелика, и в разбавленных дисперсиях. С ростом молекулярной массы и снижением заряда макромолекул вклад в механизм флокуляции электростатического фактора должен уменьшаться.

Как правило, синтетические латексы отличаются от искусственных (и от других коллоидных дисперсий, стабилизированных ПАВ) большей разреженностью адсорбционных оболочек частиц ДФ и меньшими размерами этих частиц [114]. Это отличие связано с уникальным механизмом образования синтетических латексов в процессе эмульсионной полимеризации, при которой межфазная поверхность постепенно самопроизвольно возрастает

за счет диффузии мономеров из одной ДФ (капли) в другую (полимер-мономерные частицы, возникшие в мицеллах эмульгатора и/или в водной фазе эмульсии).

Работа [115] посвящена изучению АУ смесей золя коллоидного кремнезема и полистирольного латекса, отличающихся не только размерами частиц, но и природой ДФ. Показано, что с ростом концентрации полистирольного латекса его влияние на АУ коллоидного кремнезема усиливается. При переходе из кислой области в щелочную устойчивость системы в присутствии электролитов падает. В работе [1] проведен анализ экспериментальных данных о гетероадагуляции высокодисперсных частиц металлов (Fe, Zn, Cu) на поверхности полимерных волокон и минеральных оксидов в различных жидких средах.

Свойства бинарных систем, частицы которых имеют одинаково отрицательный заряд поверхности (кремнезем–латекс акрилового ряда или кремнезем–полистирольный латекс), исследованы недостаточно. В работе [116] продемонстрировано, что смешанная коллоидная система, содержащая отрицательно заряженные частицы полистирольного латекса и гидрозоля кремнезема, в которой средний радиус глобул полистирола превышал средний радиус частиц кремнезема в 5–15 раз, устойчива. На начальных стадиях смешивание является результатом двух процессов – гомокоагуляции частиц латекса и гетерокоагуляции частиц латекса и кремнезема, причем гетерокоагуляция может сопровождаться образованием агрегатов неправильной формы, состоящих из частиц латекса со сформированными на их поверхности участками из ультрамикрочастиц кремнезема и образованием слоев частиц кремнезема на частицах латекса. Подобная же работа проведена на примере поливинилацетатной дисперсии с частицами кремнезема [105]. Изучалась также АУ одинаково отрицательно заряженных частиц кремнезема и полистирольного латекса сопоставимых размеров [117], где отмечается близкая устойчивость смешанной системы по сравнению с индивидуальным латексом. В области величин pH и концентрации NaCl, соответствующей быстрой коагуляции частиц SiO₂, устойчивость смешанной системы резко падает.

Исследование систем, в которых частицы латекса меньше размеров частиц ДФ, состоящих из минеральных порошков, ограничивается, пожалуй, единственной работой [118]. В ней показано, что механизм окружения ореолом наночастиц полистирола микросферами из незаряженных частиц кремнезема для коллоидной стабилизации потенциально может быть применим ко многим классам систем. Результаты исследования химической агломерации частиц адсорбционно ненасыщенных латексов отражены также в [37, 66, 119, 120].

Равномерное распределение компонентов в конечном материале, получаемом при переработке смешанных дисперсий, возможно лишь в том случае, если в ней не происходит агрегация частиц одной химической природы и гетерокоагуляция частиц разных компонентов. Рассмотрение процессов гетерокоагуляции и управление ими возможно лишь после того, как будет ясна природа устойчивости суспензий каждого из индивидуальных компонентов, присутствующих в сложной системе.

Таким образом, анализ имеющихся работ, посвященных исследованию устойчивости индивидуальных систем (дисперсий полимеров и суспензий минеральных порошков), свидетельствует о существенных различиях в механизмах стабилизации и коагуляции этих систем.

2.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость модельных низкоконтцентрированных смешанных дисперсных систем на основе синтетических латексов и минеральных порошков

Синтетические латексы являются почти идеальными объектами с точки зрения теории седиментации: сферическая форма частиц, высокая вязкость и ровная поверхность глобул. В подавляющем большинстве случаев стабилизация частиц латекса осуществляется межфазным защитным слоем эмульгатора. На протяжении всего времени обсуждается вопрос, какими структурой и свойствами должен обладать стабилизирующий межфазный слой, чтобы эффективно защищать глобулы латекса от потери устойчивости [113, 121, 122].

Например, исследована кинетика флокуляции ряда полистирольных латексов с размером частиц 80–2100 нм, различающихся плотностью отрицательного поверхностного заряда, хитозанами с различной молекулярной массой [123]. В работе отмечено, что во всех случаях флокуляция имеет нейтрализационный характер, причем в латексах с размерами 85–400 нм наблюдается эффект «мозаичности заряда». АУ синтетических латексов во многом определяет также структурное отталкивание, обусловленное свойствами граничных гидратных прослоек [124, 125].

Механическое воздействие на устойчивость коллоидных систем рассматривается лишь в единичных работах [126, 127] на примере суспензий полистирола и композиций полистирола с магнетитом. При этом экспериментально не определены границы такого сдвигового воздействия и влияние на них концентраций латексов.

Анализ влияния основных факторов на устойчивость ВД полимеров показывает, что не существует единственной причины их АУ. Она определяется совокупным действием факторов стабилизации, различных по физической природе. Относительная роль каждого из них зависит от молекулярного строения поверхности полимерных частиц и модифицирующих ее адсорбционных слоев эмульгаторов, сил механического воздействия на системы, наличия или отсутствия контакта полимерных глобул с инородными поверхностями. В частности, механизм стабилизации латексов эмульгаторами определяется их молекулярным строением, способностью к ионизации, гидрофобно-гидрофильным балансом и гидратацией, структурой и плотностью упаковки адсорбционных слоев, образуемых ими на поверхности латексных глобул и т. д.

При изучении процессов флокуляции–стабилизации в реальных дисперсных системах возникают дополнительные осложнения, связанные с трудностью учета влияния конкретных параметров на стабилизирующие или флокулирующие показатели полимеров [128]. Корректная оценка таких показателей существенно улучшается при переходе от реальных к модельным дисперсным системам. В странах СНГ в качестве «стандартных»

модельных дисперсных систем для проведения сопоставительных оценок используются наряду с частицами полимера такие порошки, как охра, каолин, оксид меди [129–134], карбонат кальция [135–141].

За рубежом широкое распространение в качестве модельной системы получила суспензия диоксида титана с более высокой плотностью поверхностного заряда и более стабильными характеристиками и амфотерным характером поверхности [142–162]. В [163] показано, что устойчивость суспензий диоксида титана рутильной модификации достигается путем введения присадок неорганической природы – Al_2O_3 и SiO_2 , причем лучшие результаты дает использование такой смеси с отношением $Si:Al = 3:5$.

Большое число факторов, влияющих на поведение смешанных водных суспензий латексов и минеральных порошков, малая изученность таких систем указывают на сложность проблемы регулирования их свойств, поэтому исследование межчастичных взаимодействий в этих дисперсиях является актуальной задачей как с теоретической точки зрения (для познания механизма взаимодействия разнородных частиц [164, 165] в жидких средах), так и с практической стороны (оптимизация свойств материалов, которые изготавливаются при переработке указанных композиций).

2.1.1. Устойчивость смешанных дисперсий латексов и каолина

Одним из основных свойств суспензий является их способность сохранять постоянство размеров частиц ДФ и концентрации их в дисперсионной среде (агрегативная и седиментационная устойчивость). Введение в суспензии частиц иной природы может привести к существенным изменениям стабильности системы как в сторону ее уменьшения, так и увеличения (гетерокоагуляция и гетеростабилизация) [164]. Изучение взаимодействия между полимерными глобулами и минеральными частицами поэтому имеет первостепенное значение.

В настоящее время нет четких представлений о влиянии характера взаимодействий на межфазной границе наполнитель–

латекс на устойчивость композиции. Вследствие этого не всегда можно предсказать к чему приведут протекающие в смешанных системах гетероадагуляционные процессы: к их гетерокоагуляции или стабилизации. Особенно ощущается дефицит экспериментальных данных по влиянию различных факторов на формирование защитных оболочек на межфазных границах из микрочастиц (глобул), имеющих мозаичную структуру.

В данном разделе рассматриваются результаты собственных исследований авторов монографии: влияния различных факторов на агрегативную и седиментационную устойчивость смешанных композиций, состоящих из дисперсий латексов и природного минерала каолина. Каолин широко используется при изготовлении лакокрасочных и других водно-дисперсионных материалов как наполнитель или функциональная добавка для придания покрытиям специфических свойств (огнестойкость, химическая стойкость, повышение физико-механических свойств и т. п.). Дисперсии каолина в водных средах нередко применяют в качестве модельных систем при изучении их коллоидно-химических свойств. Этот минерал обладает также выраженными кислотными свойствами, что позволяет оценить влияние химии поверхности частиц минеральной ДФ на поведение дисперсных систем.

Исследование седиментационной устойчивости смешанных дисперсий латексов, содержащих каолин, проводили в режиме свободного оседания (содержание каолина – $0,5 \div 1$ мас.%).

На рис. 3 показаны седиментационные кривые индивидуальной 0,5 %-ной дисперсии каолина в воде и смешанных дисперсиях латекс–каолин в зависимости от природы полимера при $pH = 9,5$ (где Q – отношение массы накопленного осадка на чашке торсионных весов к максимальной (теоретической) массе осадка, %). Смешанные дисперсии каолина и латексов при этом pH более устойчивы, чем суспензии самого этого минерала в воде. Наибольшее стабилизирующее действие на дисперсии каолина оказывают АК и СА латексы, что может быть вызвано наличием в них гидратированных карбоксильных групп.

При проведении седиментационного анализа с применением торсионных весов обнаружилось, что масса осадка на чашке

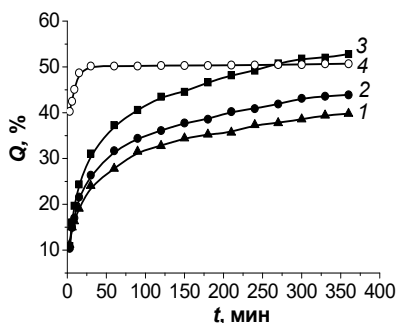


Рис. 3. Седиментационные кривые суспензий латекс–каолин (0,5 %) при pH = 9,5: 1 – АС; 2 – АК; 3 – СБ; 4 – в воде; концентрация латекса 0,05 %

весов отличается от массы ДФ, содержащейся над чашкой в столбе суспензии на высоте погружения чашки и площади сечения, равной площади чашки (дефицит составил около 40 %). Это говорит о непропорциональности массы осадка на чашке и скорости его накопления, что может влиять на точность седиментационного анализа. В работе [166] подобное явление связывают с неравномерным распределением частиц ДФ в пространстве и вызванным этим принципиально иным спо-

собом их перемещения (конвекционное перемещение), что послужило причиной того, что в последующих опытах для исследования устойчивости данных дисперсных систем наряду с весовым методом применяли турбидиметрию и гранулометрический анализ.

В табл. 4 приведен гранулометрический состав (ГС) дисперсий каолина с различной их концентрацией в воде и в латексах, содержащих 0,05 и 0,1 % полимера (при pH = 9,5). Максимальное содержание фракций частиц в диапазоне 0,1–5,0 мкм наблюдали для суспензии с концентрацией каолина 0,5 мас.%. Повышение же концентрации минерала до 3 мас.% сопровождается заметным уменьшением содержания этой наиболее мелкой фракции, что может быть вызвано как нарушением оптимального соотношения частиц минерала и латекса, от которого может зависеть устойчивость смешанных дисперсий [167], так и переходом условий оседания от свободного к стесненному режиму с усилением взаимодействия между частицами ДФ. С другой стороны, двукратное увеличение концентрации латексов с 0,05 до 0,1 мас.% (при фиксируемом содержании каолина 1–3 мас.%) приводит к повышению доли мелкой фракции ДФ в сравнении

с его суспензиями в чистой воде, что свидетельствует об улучшении диспергирования этого минерала в латексной среде.

На рис. 4 в качестве примера представлена диаграмма содержания фракции ДФ (0,1–5,0 мкм) в смешанных дисперсиях с различной концентрацией СБ латекса и каолина. Так, если 0,5 %-ная чисто ВД каолина содержит 70,8 % частиц с размером менее 5 мкм, а в присутствии СБ латекса происходит незначительное увеличение этой фракции, то в смешанных системах СБ – каолин (при 3 % каолина) количество частиц данной фракции выросло в 5 раз (СБ – 0,05 мас.%) и в 8 раз (СБ – 0,8 мас.%) по сравнению с аналогичными ВД.

Таблица 4. ГС дисперсий каолина в латексах с различной концентрацией при pH = 9,5

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм					
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100	более 100
0,5 %-ная дисперсия						
Вода	70,8	29,2	–	–	–	–
0,05 % АК	47,6	52,2	–	–	–	–
0,1 % АК	87,7	12,3	–	–	–	–
0,05 % СБ	83,1	16,9	–	–	–	–
0,1 % СБ	89,5	10,5	–	–	–	–
1,0 %-ная дисперсия						
Вода	14,4	38,1	13,5	8,9	13,8	11,3
0,05 % АК	82,7	5,8	1,0	1,3	2,8	6,4
0,1 % АК	71,1	3,1	3,9	6,1	11,5	4,3
0,05 % СБ	88,4	2,3	2,3	2,8	4,2	–
0,1 % СБ	48,0	6,6	8,7	12,6	19,5	4,6
3,0 %-ная дисперсия						
Вода	7,9	1,5	3,3	6,7	36,6	44,0
0,05 % АК	33,9	3,4	5,4	10,3	31,4	15,8
0,1 % АК	16,9	4,6	11,9	66,7	–	–
0,05 % СБ	44,9	6,0	7,4	10,2	18,9	12,6
0,1 % СБ	65,3	3,4	4,2	6,5	14,4	6,2

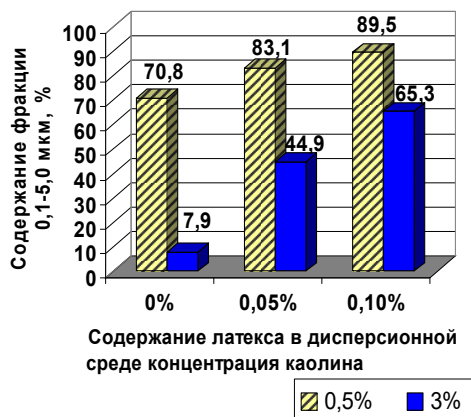


Рис. 4. Содержание фракции частиц каолина размером 0,1–5,0 мкм от концентрации СБ латекса при рН = 9,5

Несколько по-другому ведут себя смешанные дисперсии в среде, близкой к нейтральной ($\text{pH} = 6,8$) (рис. 5, табл. 5).

В смешанных дисперсиях каолина и латексов (рис. 5) стабилизационный эффект зафиксирован для всех трех латексов, но только лишь для наиболее крупных фракций частиц каолина, оседающих в первые 2–3 ч эксперимента. В дальнейшем их седиментационная устойчивость (исключение составляет система АК–каолин (кривая 1)) близка к устойчивости суспензий индивидуального каолина в воде.

ГС (табл. 5) указывает на более высокое содержание мелкой фракции в смешанных системах по сравнению с суспензией индивидуального каолина в воде. С повышением концентрации латекса во всех случаях наблюдали рост содержания наиболее мелкой фракции, в то же время рост концентрации каолина ускоряет агрегирование частиц. Например, при увеличении концентрации каолина с 0,5 до 3,0 мас.% в 0,1 %-ном АК содержание фракции 0–5 мкм уменьшается с 78,9 до 26,1 % и наблюдаются частицы размером более 100 мкм (23,1 %). Такой же характер зависимости свойственен для 0,05 %-ного СБ. Для 0,1 %-ной дисперсии СБ однозначной зависимости между ГС и концентрацией каолина не установлено.

При кислом $pH = 3,5$ дисперсий каолина в воде и латексах во всех случаях независимо от химической природы полимерных частиц латекса и их концентрации наблюдали очень низкую седиментационную устойчивость, а в некоторых случаях и быструю коагуляцию с образованием хлопьевидного осадка, не подлежащего редиспергированию, что может указывать на предшествующую гетерокоагуляции гомокоагуляцию латекса. Это подтверждается данными табл. 6. Действительно наблюдается существенное укрупнение частиц как в ВД индивидуального каолина, так и в смешанных дисперсиях (появляется преобладающее количество агрегатов размером более 40–100 мкм).

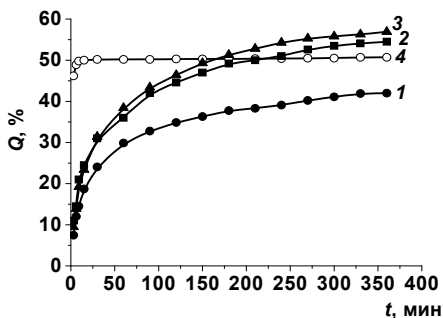


Рис. 5. Седиментационные кривые суспензий каолина (0,5 мас.%) при $pH = 6,8$: 1 – АК; 2 – СБ; 3 – АС; 4 – вода; концентрация латексов – 0,05 %

Таблица 5. ГС дисперсий каолина при $pH = 6,8$ в латексах с различной концентрацией

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм					
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100	более 100
0,5 %-ная дисперсия						
Вода	24,8	19,4	55,8	—	—	—
0,05 % АК	67,4	3,3	7,2	15,8	6,3	—
0,1 % АК	78,9	1,5	3,0	6,3	10,3	—
0,05 % СБ	48,8	2,9	6,5	14,9	26,9	—
0,1 % СБ	53,5	5,1	41,4	—	—	—
1,0 %-ная дисперсия						
Вода	42,3	2,2	4,2	8,7	28,1	14,5
0,05 % АК	46,0	2,7	4,6	8,6	24,9	13,2
0,1 % АК	62,7	5,1	6,3	9,1	13,5	3,3

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм					
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100	более 100
0,05 % СБ	40,0	3,3	5,1	9,7	28,2	13,7
0,1 % СБ	76,9	15,0	1,0	0,7	2,1	4,3
3,0 %-ная дисперсия						
Вода	12,9	1,4	4,0	13,6	68,1	–
0,05 % АК	69,8	2,7	3,4	5,5	12,8	5,8
0,1 % АК	26,1	2,2	4,5	9,9	34,2	23,1
0,05 % СБ	24,6	3,1	5,5	11,8	36,1	18,9
0,1 % СБ	45,8	10,0	24,4	19,8	–	–

Таблица 6. ГС смешанных дисперсий каолина с разным содержанием ингредиентов при pH = 3,5

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм					
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100	более 100
0,5 %-ная дисперсия						
Вода	14,8	8,8	2,9	4,4	9,1	60,0
0,05 % АК	56,2	5,4	13,4	25,0	–	–
0,1 % АК	20,7	1,4	0,1	0,6	5,6	71,6
0,05 % СБ	22,8	2,0	4,8	11,9	50,4	8,1
0,1 % СБ	51,4	10,5	36,5	1,6	–	–
1,0 %-ная дисперсия						
Вода	13,8	16,9	21,8	4,5	16,7	26,3
0,05 % АК	53,9	8,3	23,4	14,4	–	–
0,1 % АК	40,6	8,1	51,3	–	–	–
0,05 % СБ	22,8	2,9	5,5	11,4	37,4	20,0
0,1 % СБ	10,1	1,1	4,1	11,8	72,9	–
3,0 %-ная дисперсия						
Вода	9,1	2,3	63,2	7,4	7,0	11,0
0,05 % АК	2,6	0,3	0,8	2,6	44,2	49,5
0,1 % АК	35,4	3,4	5,7	11,2	29,3	15,0
0,05 % СБ	1,6	0,5	1,4	3,9	25,0	67,6
0,1 % СБ	13,1	4,1	7,1	15,5	42,9	17,3

Резкое снижение седиментационной устойчивости исследуемых систем, сопровождающееся разрушением латекса АС при $\text{pH} = 3,5$, приводит, в частности, к существенному падению (рис. 6) оптической плотности (D_{395}) смешанных дисперсий с 1,59 ($\text{pH} = 9,5$) до 0,2 для системы АС–каолин, с 1,6 ($\text{pH} = 9,5$) до 0,9 ($\text{pH} = 3,5$) для системы АК–каолин. Такое поведение смешанных дисперсий при изменении pH может быть обусловлено несколькими причинами.

Одной из них является снижение ζ -потенциалов дисперсий, что подтверждается нашими исследованиями (рис. 7). Известно, что возникновение зарядов на частицах каолина происходит за счет избирательной адсорбции ионов частицами глины из растворов, либо за счет диссоциации функциональных групп (ОН-групп), расположенных на поверхности. Глинистые частицы несут на себе во внутренних обкладках ДЭС одновременно положительные и отрицательные заряды. Знак и величина электрокинетического потенциала являются лишь суммированным результатом наличия отрицательных и положительных зарядов на частицах.

В кислых, нейтральных и слабощелочных средах у частиц каолина преобладает отрицательный заряд, но ζ -потенциал его ВД возрастает по абсолютной величине с повышением pH (рис. 7, кривая 1).

При изменении pH в диапазоне $9,5 \div 3,5$ происходит падение заряда не только частиц каолина, но и латексных глобул (рис. 7, кривые 2–4), вызванное, по-видимому, уменьшением степени диссоциации кислотных групп анионных эмульгаторов и степени их гидратации молекулами растворителя. Это приводит также к снижению отрицательного заряда композитных частиц ДФ и их ζ -потенциала, что сопровождается уменьшением величины энергии электростатического отталкивания частиц. В таком случае силы притяжения частиц, обусловленные ван-дер-ваальсовым (универсальным) и специфическим взаимодействием, могут превалировать над силами электростатического отталкивания.

Второй возможной причиной быстрой коагуляции смешанных систем и «гибели» латексной системы при низких pH может

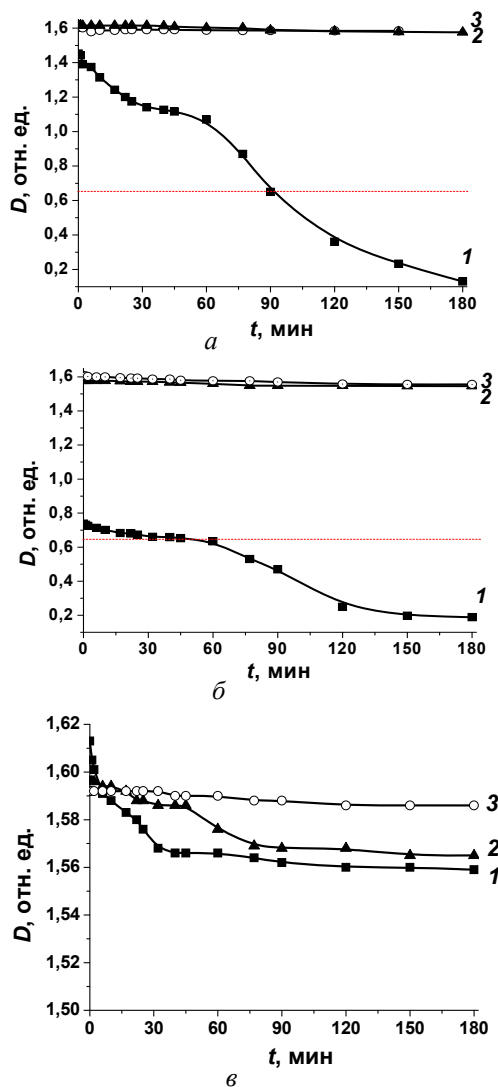


Рис. 6. Изменение оптической плотности (D) смешанных дисперсий 0,5 %-ного каолина и латексов от времени (t). Штриховой линией указана оптическая плотность дисперсии латекса: 1 – при $pH = 3,5$; 2 – при $pH = 6,8$; 3 – при $pH = 9,5$. Концентрация латексов – 0,05 мас.%, минеральной ДФ – 0,5 мас.%; а – АК; б – СА; в – СБ

быть десорбция ПАВ (эмульгаторов) с поверхности глобул латекса и возможная передсорбция их на поверхность частиц глинистого минерала. Микрофотографии (рис. 8) свидетельствуют о том, что седиментационные осадки, формирующиеся при щелочном и нейтральном pH содержат только частицы или агрегаты каолина, без каких-либо заметных инородных включений (рис. 8 а, б).

В то же время в седиментационном осадке, который образуется при $\text{pH} = 3,5$ на частицах каолина просматриваются сгустки коагулюма (рис. 8, в). Этот факт позволяет предположить,

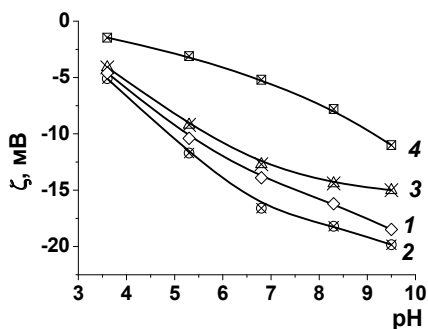


Рис. 7. Зависимость электрокинетического потенциала дисперсий от pH-среды: 1 – каолин; 2 – СБ-каолин; 3 – АК-каолин; 4 – АС-каолин

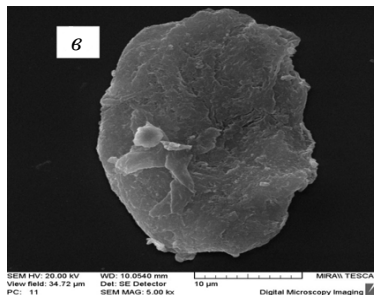
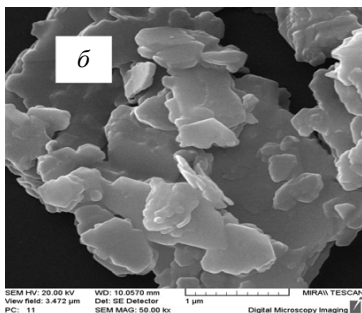
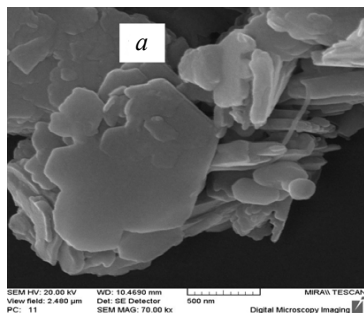


Рис. 8. Микрофотографии поверхности осадков, полученных из смешанных дисперсий АК-каолин при $\text{pH} = 9,5$ (а), $\text{pH} = 6,8$ (б) и частиц коагулюма АК в осадке, образующихся при $\text{pH} = 3,5$ (в)

что для системы АК–каолин образованию композитного осадка предшествовала стадия гомотоагуляции латекса, связанная, возможно, с десорбцией эмульгатора с поверхности полимерных глобул.

Третьей причиной резкого снижения седиментационной устойчивости смешанных дисперсий латекс–каолин является, по-видимому, гетероадагуляция глобул латекса на поверхности каолина и повышение размеров и массы композиционных агрегатов частиц ДФ, что в значительной мере подтверждается данными дифференциально термического анализа (ДТА). Так, проведенная идентификация дериватограмм, размещенных на рис. 9, позволила установить наличие определенных изменений в ДТА-кривых седиментационных осадков смешанных дисперсий по отношению к индивидуальным веществам, которые могут быть вызваны взаимодействием разнородных частиц ДФ. В частности, наблюдается смещение экзотермических эффектов, связанных с терморазложением индивидуального АК латекса и карбонизацией разложившейся массы (285 и 330 °C) в более низкотемпературную область от 330 к 310 °C. В то же время pH дисперсионной среды не оказывает столь существенного влияния на изменения в дериватограммах.

На рис. 10 представлены инфракрасные спектры (ИК-спектры) седиментационного осадка дисперсий АК–каолин при различных pH. В спектрах композитного седиментационного осадка, образовавшегося при pH = 3,5 имеются небольшой интенсивности пики при 2958 и 1729 см⁻¹, характерные для валентных колебаний СН-групп латекса, что свидетельствует о его возможном присутствии в осадке. Осадок, образовавшийся при седиментации системы АК–каолин при pH = 9,5, не содержит таких характерных для АК пиков.

Следовательно, данные, полученные с применением ДТА-анализа и ИК-спектроскопии, подтверждают предположения о причинах весьма низкой стабильности смешанных дисперсий каолина в кислой среде.

Таким образом, установлено, что седиментационная устойчивость смешанных дисперсий латекс–каолин существенно зависит

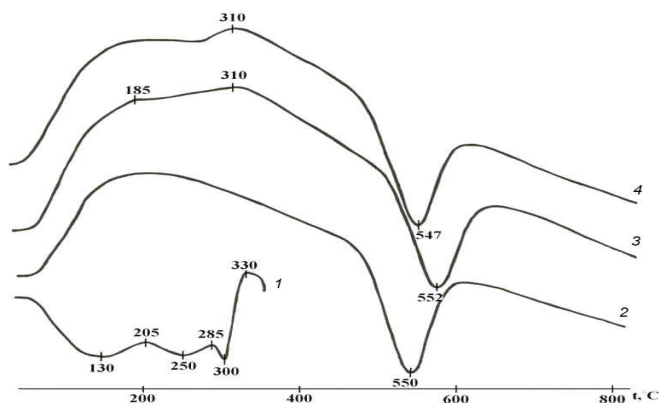


Рис. 9. Дифференциальные кривые термического анализа: 1 – латекс; 2 – осадок каолина в воде; 3 – седиментационный осадок латекс–каолин при pH = 3,5; 4 – седиментационный осадок латекс–каолин при pH = 9,5

от химической природы глобул, ζ -потенциалов композитных частиц ДФ, pH дисперсионной среды и, вероятно, соотношения частичных концентраций компонентов ДФ. Так, при pH = 6,8÷9,5 наблюдали заметное увеличение содержания наиболее мелкой фракции композитных частиц и стабилизацию смешанных дисперсий по сравнению с дисперсиями индивидуального минерала в водной среде. При pH = 3,5 смешанные дисперсии седиментационно неустойчивы, а в системах АК, АС–каолин седimentация сопровождается гетерокоагуляцией латексов, что может быть обусловлено одновременно несколькими причинами: снижением заряда частиц и их ζ -потенциалов, десорбцией эмульгатора с по-

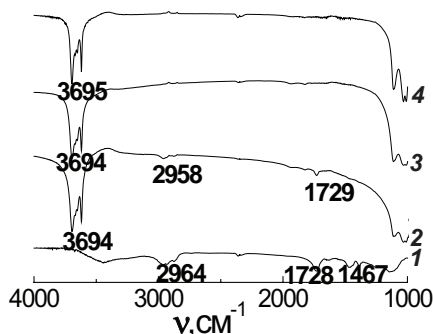


Рис. 10. ИК-спектры осадка дисперсных систем АК–каолин при различном pH: 1 – АК; 2 – смешанный осадок каолин–АК при pH = 3,5; 3 – смешанный осадок АК–каолин при pH = 9,5; 4 – осадок каолина в воде

верхности латексных глобул и переходом на более высоко-энергетическую поверхность минерала, а также гетероадагуляцией глобул латекса на поверхность более крупных частиц каолина.

2.1.2. Смешанные дисперсии латексов и диоксида титана

Диоксид титана нашел широкое применение в качестве пигмента для композиционных, керамических, ЛКМ, покрытий для фотокаталитических ячеек и т. п. Исследованию электроповерхностных свойств и устойчивости дисперсий этого оксида посвящены работы [168–177].

Для получения вышеперечисленных изделий и материалов часто применяют ВД TiO_2 , стабилизированные полимерами в различной физической форме (в виде истинного раствора макромолекул или их дисперсий). TiO_2 является амфотерным соединением. Его частицы подвержены перезарядке в результате изменения рН-среды [156]. Систематического исследования коллоидно-химических свойств смешанных дисперсий латексов и диоксида титана ранее не проводилось.

На рис. 11, *а, б* отражены седиментационные кривые (кинетические кривые накопления осадка при седиментации) индивидуальной 0,5 %-ной суспензии TiO_2 в воде и в латексах при различных рН.

Анализ рис. 11, *а* свидетельствует о повышении устойчивости смешанных дисперсий, имеющих $\text{pH} = 6,8$, по отношению к дисперсиям индивидуального TiO_2 в воде (кривые 1–3). Исключение составляет система СБ– TiO_2 (кривая 4), которая менее устойчива, чем TiO_2 –вода. Наблюдаемое повышение седиментационной устойчивости может быть вызвано усилением электростатического отталкивания композитных частиц ДФ из-за роста их одноименного заряда. Тот факт, что увеличение стабилизирующего действия латексов при $\text{pH}=6,8$ коррелирует с ростом содержания активных COOH -групп в составе полимеров в ряду СБ<СА<АК, может указывать на гетероадагуляцию глобул латекса на поверхность TiO_2 с образованием либо непосред-

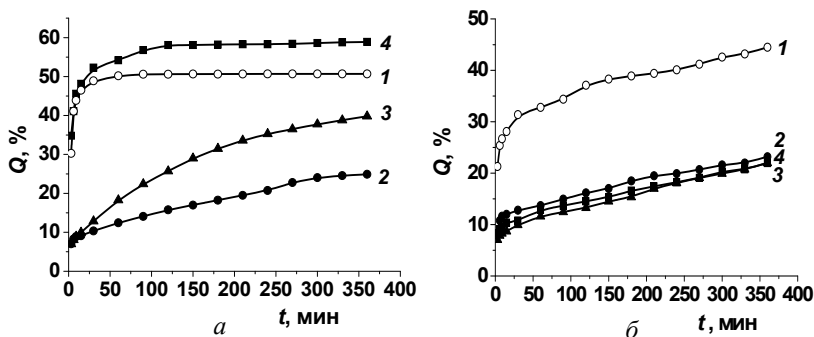


Рис. 11. Седиментационные кривые суспензий TiO_2 в воде и латекс- TiO_2 .
 Концентрация латекса 0,05 %, TiO_2 – 0,5 %: а – $\text{pH} = 6,8$; б – $\text{pH} = 9,5$:
 1 – в воде; в латексах; 2 – АК; 3 – СА; 4 – СБ

ственных с ней контактов, либо фиксации их на некотором расстоянии от поверхности порошка и их взаимодействием через прослойки дисперсионной среды. И то и другое приводит, по-видимому, к возникновению структурно-механического барьера. Глобулы СБ сополимера почти не содержат на поверхности полярных групп, поэтому их взаимодействие с частицами TiO_2 при данном pH будет, по-видимому, незначительным.

Как следует из рис. 11, б, увеличение pH от 6,8 до 9,5 несколько нивелирует разницу во влиянии различных типов латексов, но все они оказывают более высокое стабилизирующее действие, чем при $\text{pH} = 6,8$.

При исследовании ГС (табл. 7, 8) ВД TiO_2 и дисперсий TiO_2 такой же концентрации, полученных в среде латексов (концентрация TiO_2 0,3÷1,0 %) при $\text{pH} = 6,8$ и 9,5, было обнаружено, что для всех дисперсий преобладающей является фракция частиц размером 0,1–5,0 мкм. Обращает на себя внимание заметное влияние латексов на диспергируемость TiO_2 . Как правило, она растет с повышением концентрации латексов, pH -среды и мало зависит от концентрации TiO_2 в рассматриваемом интервале значений.

Устойчивость дисперсий латекс- TiO_2 при $\text{pH} = 6,8$ и 9,5 по сравнению с системами латекс-каолин в меньшей степени зависит от природы и концентрации латекса, и они, как правило, имеют более высокую дисперсность.

Таблица 7. ГС дисперсий TiO_2 при pH = 6,8 в воде и в латексах

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,3 %-ная дисперсия					
Вода	69,2	3,7	26,0	1,1	–
0,05 % АК	77,6	21,9	0,5	–	–
0,1 % АК	82,2	11,0	6,8	–	–
0,05 % СБ	86,7	5,9	7,4	–	–
0,1 % СБ	88,9	10,0	0,1	–	–
0,5 %-ная дисперсия					
Вода	78,0	21,5	0,5	–	–
0,05 % АК	82,2	7,2	10,6	–	–
0,1 % АК	86,5	7,5	6,0	–	–
0,05 % СБ	86,3	11,9	1,8	–	–
0,1 % СБ	87,3	6,0	6,7	–	–
1,0 %-ная дисперсия					
Вода	61,3	12,9	6,1	4,7	15,0
0,05 % АК	83,7	4,1	9,1	3,1	–
0,1 % АК	84,8	2,0	4,3	8,9	–
0,05 % СБ	74,9	2,0	4,0	8,3	10,8
0,1 % СБ	88,6	1,2	2,5	4,5	3,2

Таблица 8. ГС дисперсий TiO_2 при pH = 9,5 в воде и латексах

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,3 %-ная дисперсия					
Вода	73,9	2,0	10,4	13,7	–
0,05 % АК	82,7	1,8	4,0	8,3	3,2
0,1 % АК	86,2	7,8	3,5	2,5	–
0,05 % СБ	76,4	10,2	3,5	7,1	2,8
0,1 % СБ	78,7	9,4	5,1	4,8	2,0
0,5 %-ная дисперсия					
Вода	85,2	3,0	3,7	5,8	2,3

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,05 % АК	86,4	3,1	3,5	5,0	2,0
0,1 % АК	92,9	1,2	2,3	3,6	–
0,05 % СБ	85,7	1,6	3,3	6,8	2,6
0,1 % СБ	89,0	2,5	2,9	4,6	1,0
0,7 %-ная дисперсия					
Вода	77,4	8,7	8,9	5,0	–
0,05 % АК	91,0	2,6	6,4	–	–
0,1 % АК	92,1	5,1	2,8	–	–
0,05 % СБ	91,8	8,2		–	–
0,1 % СБ	92,8	5,2	2,0	–	–
1,0 %-ная дисперсия					
Вода	71,1	6,9	14,0	8,0	–
0,05 % АК	73,1	8,9	11,3	6,7	–
0,1 % АК	83,4	6,6	8,5	2,5	–
0,05 % СБ	78,3	8,1	9,6	4,0	–
0,1 % СБ	82,4	6,8	6,0	5,0	–

ГС смешанных дисперсий латекс– TiO_2 в кислой дисперсионной среде ($\text{pH} = 3,5$) характеризуется по сравнению с ГС водных суспензий TiO_2 заметным снижением содержания мелкой фракций 0,1–5,0 мкм и увеличением фракций частиц с размером 10–20 и 20–40 мкм, а также появлением крупных частиц с размером 40–100 мкм и более. Например, как видно из табл. 9, для 1,0 %-ной дисперсии диоксида титана в присутствии 0,1 %-ного АК доля частиц с размером более 100 мкм составляет уже 58,4 %. При увеличении концентрации TiO_2 в СБ латексе содержание фракции 0–5 мкм уменьшается с 89 % для 0,3 %-ной дисперсии оксида титана до 34,7 % для 1,0 %-ной дисперсии; увеличивается содержание фракции 10–20 мкм с 6,5 % (0,3 %-ного TiO_2) до 26,8 % (1,0 %-ного) и образуется фракция 20–40 мкм с содержанием 32,1 % для 1,0 %-ной дисперсии TiO_2 .

Таблица 9. ГС дисперсий TiO_2 при $\text{pH} = 3,5$ в воде и в латексах

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм					
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100	более 100
0,3 %-ная дисперсия						
Вода	70,0	25,0	5,0	–	–	–
0,05 % АК	47,8	5,8	15,2	31,2	–	–
0,1 % АК	23,5	14,0	62,5	–	–	–
0,05 % СБ	79,2	4,3	6,5	4,0	2,0	–
0,1 % СБ	80,1	4,0	4,5	9,6	1,8	–
0,5 %-ная дисперсия						
Вода	70,7	11,9	17,4	–	–	–
0,05 % АК	60,0	5,3	13,1	21,6	–	–
0,1 % АК	58,7	5,5	35,8	–	–	–
0,05 СБ	66,7	4,6	10,5	18,2	–	–
0,1 % СБ	54,3	26,9	18,8	–	–	–
0,7 %-ная дисперсия						
Вода	90,9	5,9	3,2	–	–	–
0,05 % АК	50,8	4,0	9,3	22,3	13,6	–
0,1 % АК	41,9	3,1	19,5	35,5	–	–
0,05 % СБ	54,0	38,7	7,3	–	–	–
0,1 % СБ	20,0	9,2	20,8	30,0	20,0	–
1,0 %-ная дисперсия						
Вода	84,9	1,2	2,3	4,8	6,8	–
0,05 % АК	34,3	3,6	3,0	11,0	48,1	–
0,1 % АК	20,5	1,2	8,4	0,7	10,9	58,4
0,05 % СБ	34,7	6,4	26,8	32,1	–	–
0,1 % СБ	27,6	10,5	22,5	39,4	–	–

Данные ГС в основном согласуются с характером изменения оптической плотности (D) дисперсий оксида титана в воде и латексах (рис. 12). Так, для всех дисперсий латекс– TiO_2 при $\text{pH} = 6,8$ и $9,5$ в течение данного времени наблюдений D существенно не изменяется, что свидетельствует об относительно высокой стабильности этих систем. При $\text{pH} = 3,5$ наоборот наблюдали

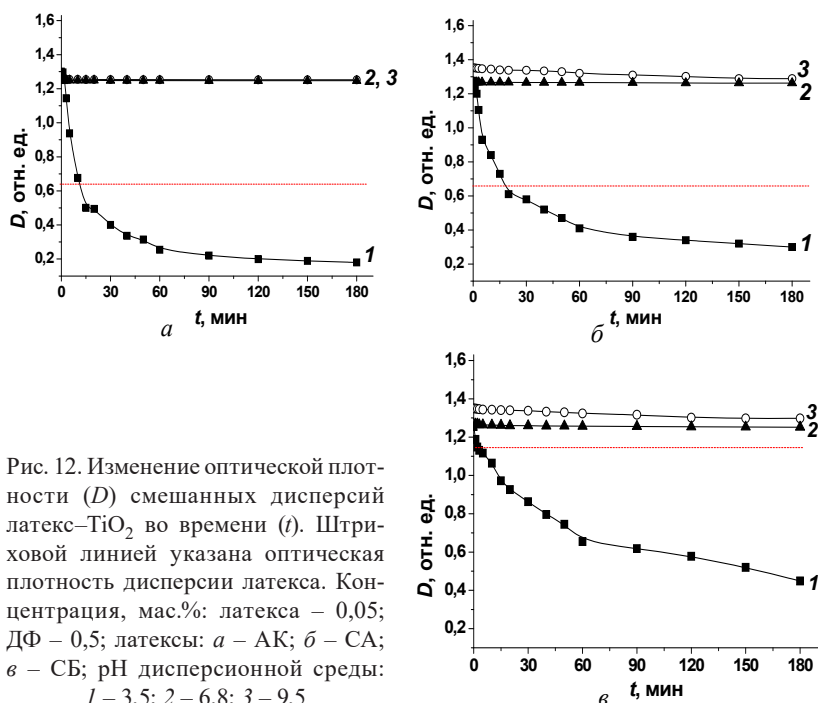


Рис. 12. Изменение оптической плотности (D) смешанных дисперсий латекс- TiO_2 во времени (t). Штриховой линией указана оптическая плотность дисперсии латекса. Концентрация, мас.‰: латекса – 0,05; ДФ – 0,5; латексы: *a* – АК; *б* – СА; *в* – СБ; pH дисперсионной среды: 1 – 3,5; 2 – 6,8; 3 – 9,5

быстрое снижение D в некоторых случаях до значений, близких к D водной среды. Такой характер зависимости D от времени при $\text{pH} = 3,5$ свидетельствует о протекании гетерокоагуляции в этих композициях.

На микрофотографиях седиментационного осадка, полученного из смешанных дисперсий АК- TiO_2 при $\text{pH} = 9,5$ (рис. 13, *a*), наблюдаются лишь единичные частицы сферической формы на поверхности агрегатов TiO_2 размером около 100 нм, соответствующие по форме и размерам глобулам латекса.

С целью выявления причин ухудшения диспергируемости и устойчивости дисперсий латекс- TiO_2 со снижением pH дисперсионной среды до 3,5 исследовали также изменение оптической плотности фильтрата после завершения седиментации в системах СБ- TiO_2 и АК- TiO_2 , содержащих различное количество

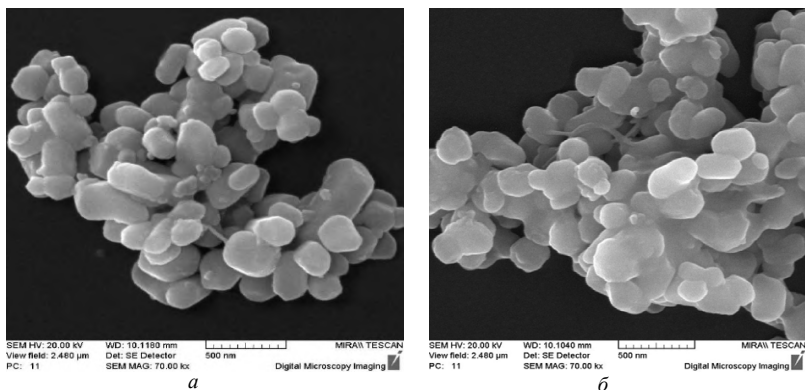


Рис. 13. Микрофотографии осадков, полученных из смешанных дисперсий АК- TiO_2 : *a* – $\text{pH} = 9,5$; *б* – $\text{pH} = 3,5$

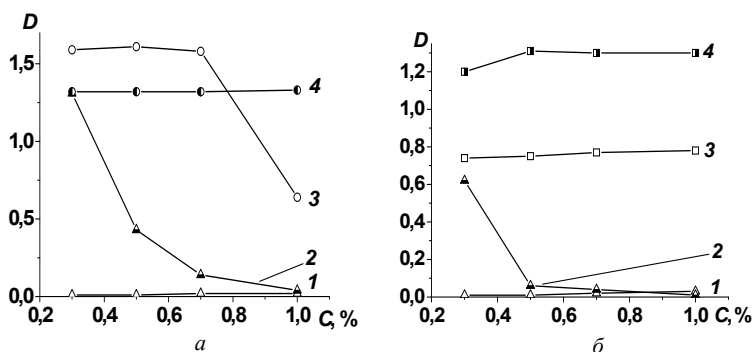


Рис. 14. Изменение оптической плотности (D) фильтрата дисперсий латекс- TiO_2 от содержания в них TiO_2 (C): *a* – СБ- TiO_2 ; *б* – АК- TiO_2 ; pH дисперсии: 1, 2 – $\text{pH} = 3,5$; 3, 4 – $\text{pH} = 6,8$; содержание латекса, мас.‰: кривые 1, 3 – 0,05; 2, 4 – 0,1

TiO_2 и латекса (рис. 14). Из рис. 14, *a* видно, что при $\text{pH} = 6,8$ оптическая плотность фильтрата дисперсий СБ- TiO_2 постоянна и имеет значения, близкие к оптической плотности индивидуального латекса той же концентрации. Она снижается только при содержании TiO_2 более 0,7 % в 0,05 %-ном латексе СБ. Это может говорить о том, что при $\text{pH} = 6,8$ в данной системе седиментировала в основном только минеральная фаза. При резком сниже-

нии D фильтратов, полученных из дисперсий с увеличением содержания TiO_2 (выше 0,7 %), можно говорить о вовлечении в осадок также глобул латекса и формировании композитного осадка. Известно, например, что оптическая плотность латексных систем может возрастать при их флокуляции или падать при гомокоагуляции частиц латекса с образованием нередиспергируемого хлопьевидного осадка [37].

При $\text{pH} = 3,5$ (рис. 14, *a*, кривые 1, 2) наблюдали резкое падение D фильтрата с увеличением первоначальной концентрации TiO_2 в смешанных дисперсиях, независимо от содержания в них латекса. Такой же эффект наблюдается и в кислой среде для системы АК– TiO_2 (рис. 14, *б*), что может указывать на гетерокоагуляцию латекса.

В результате измерения ζ -потенциала (рис. 15) таких систем в интервале изменения $\text{pH} = 9,5\text{--}3,5$ установлено, что с уменьшением pH наблюдается заметное снижение отрицательных значений ζ -потенциала для глобул индивидуальных латексов, частиц суспензий TiO_2 в воде и частиц в смешанной дисперсии латекс– TiO_2 . Для последних двух систем зафиксирована перезарядка частиц и низкое положительное значение ζ -потенциала дисперсий (около 5 мВ), что, по-видимому, и явилось одной из причин существенного снижения их агрегативной и седиментационной устойчивости.

Причины изменения ζ -потенциалов индивидуальных и смешанных дисперсий латекс– TiO_2 , вызванного понижением pH до 3,5, по-видимому, являются теми же, что и для систем латекс–каолин, а имеющиеся различия вызваны амфотерностью TiO_2 .

Для получения информации о характере взаимодействия частиц ДФ в смешанных дисперсиях проанализируем

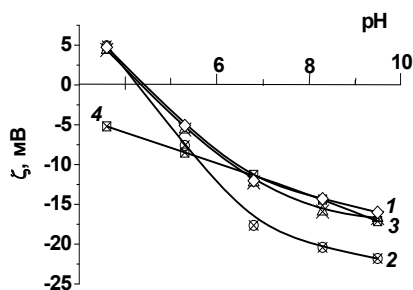


Рис. 15. Зависимость электрокинетического потенциала от pH -среды индивидуальных частиц TiO_2 и смешанных дисперсий латекс– TiO_2 : 1 – TiO_2 ; смеси; 2 – СБ– TiO_2 ; 3 – АК– TiO_2 ; 4 – СА– TiO_2

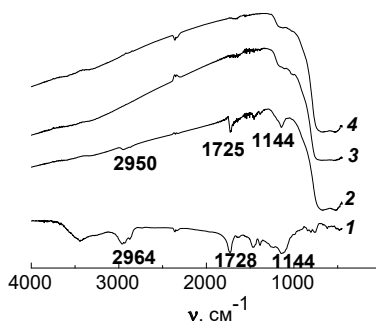


Рис. 16. ИК-спектры индивидуальных веществ и седиментационного осадка системы АК–TiO₂ при различном pH: 1 – АК латекс; 2 – осадок смешанной дисперсии АК–TiO₂ при pH = 3,5; 3 – смешанной дисперсии АК–TiO₂ при pH = 9,5; 4 – осадок TiO₂ в воде

представленные на рис. 16 ИК-спектры осадков, полученных в ходе седиментации наиболее устойчивых (в щелочных средах) и неустойчивых (в кислой среде) дисперсных систем АК–TiO₂.

Спектр поглощения осадка, образованного при седиментации системы АК–TiO₂ (pH = 9,5) (рис. 16, кривая 3), почти полностью идентичен спектру индивидуального TiO₂ (кривая 4). На нем отсутствуют полосы, характерные для АК (кривая 1), например, 2964 см⁻¹ – валентные колебания СН-связей, 1728 см⁻¹ – валентные колебания карбок-

сильного аниона и 1144 см⁻¹ – валентные колебания сульфатных групп (образуются при распаде инициатора полимеризации). Таким образом, эти данные свидетельствуют об отсутствии гетероадагуляции глобул полимера на поверхности частиц TiO₂.

Следовательно, наблюдаемое увеличение стабильности смешанных дисперсий в этом случае может быть вызвано электростатическим отталкиванием полимерных и минеральных частиц, имеющих отрицательный заряд и относительно высокий ζ-потенциал композитных частиц.

ИК-спектры седиментационных осадков, полученных при pH = 3,5 (рис. 16, кривая 2) характеризуются наличием полос поглощения в области 2950–2960 и 1728 см⁻¹, характерных для индивидуального АК латекса, что свидетельствует о гетерокоагуляционных процессах, приводящих к наблюдаемому снижению устойчивости смешанных дисперсий.

Данные дифференциально-термического анализа осадков (рис. 17) смешанных дисперсий порошков с АК, полученных при pH = 9,5, указывают на незначительные изменения их термограмм по сравнению с индивидуальными веществами. Зато на

термограммах осадков, полученных при $\text{pH} = 3,5$, зафиксированы эндо- и экзоэффекты в области $200\text{--}460^\circ\text{C}$, вызванные терморазложением латекса и окислением продуктов его термораспада, причем термопроцесс сопровождается смещением экзоэффектов и разветвлением пиков, а также заметной потерей массы образца. Следовательно, результаты ДТА-анализа полностью согласуются с данными ИК-спектроскопии и свидетельствуют о присутствии органических веществ в седиментационных осадках, связанных с ними достаточно прочной связью.

Таким образом, установлено, что седиментационная устойчивость смешанных дисперсий (АК, СБ- TiO_2) при $6,8\text{--}9,5$ зависит от химической природы поверхности полимерных глобул, заряда частиц и соотношения концентраций компонентов ДФ.

В кислой среде ($\text{pH} = 3,5$), несмотря на различную химическую природу латекса, смешанные дисперсии коагулируют по причинам аналогичным при гетерокоагуляции систем латекс-каолин.

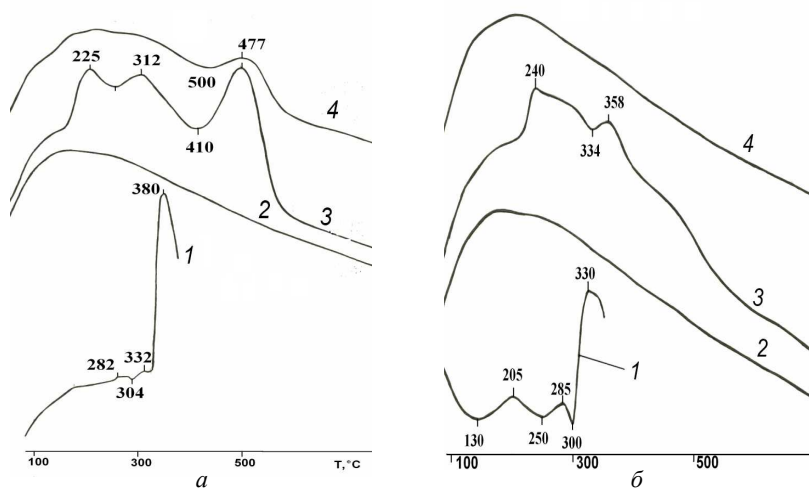


Рис. 17. Дифференциальные кривые термического анализа: 1 – индивидуальный латекс (а – СБ; б – АК); 2 – индивидуальный TiO_2 ; 3 – осадки смешанных дисперсий при $\text{pH} = 3,5$; 4 – осадки смешанных дисперсий при $\text{pH} = 9,5$

2.1.3. Дисперсии карбоната кальция (кальцита) в латексах

Наиболее известными наполнителями электродонорного типа различных композиционных материалов являются разновидности карбонатов кальция (мел, известняк, мрамор). Благодаря широкому распространению в природе, малой стоимости и доступности карбонаты кальция широко применяются в производстве бумаги, пластмасс, резины, керамики, красок, стекла и т. д.

Обычные сорта карбоната кальция имеют высокую химическую активность в карбоксилсодержащих пленкообразующих системах (алкидных и пр.) и благодаря этому существенно могут повышать защитные свойства покрытий (водо- и коррозионная стойкость, механическая прочность и т. п.). Наполнители на основе карбоната кальция особенно широко применяются для получения ВД ЛКМ. Кроме основного достоинства мела – способности понижать внутренние напряжения в покрытиях, он обладает высокой химической активностью (в кислых средах), которая в ряде случаев является нежелательной.

Из кристаллического светлого мрамора получают специальные сорта карбоната кальция (кальциты), имеющие высокий коэффициент отражения, малую маслосъемность, и которые значительно менее гидрофильны и химически активны, чем мел.

Измельченный мрамор (микрокальцит) применяется для получения светлых атмосферостойких покрытий, но особенно рекомендуется в материалах, в которых требуется повышенная прочность и твердость (маркировочные покрытия, дорожная разметка и пр.). Его также используют в антикоррозионных грунтовках, эксплуатируемых в атмосфере кислых сред.

Таким образом, из группы карбонатов представляют интерес как с научной, так и с практической точки зрения оба вида карбоната: и мел, и кальцит. Однако, учитывая высокую химическую активность (растворимость) мела в кислых средах, в работе проведены исследования АУ и седиментационной устойчивости в зависимости от рН среды только для систем латекс–микрокальцит.

В ВД кальцита при $pH = 9,5$ распределение частиц по массам зависит от концентрации суспензий. Однако эта зависимость неоднозначна. Наименее полидисперсная суспензия со значительным преобладанием фракции $0,1-5,0$ мкм характерна для содержания кальцита в интервале $0,3 \div 0,5$ %. С увеличением концентрации в его ВД и в смешанных системах указанных выше пределов содержание этой фракции заметно падает, а их полидисперсность возрастает (табл. 10).

*Таблица 10. ГС дисперсий кальцита при $pH = 9,5$
с содержанием латекса $0,05$ мас.%*

Дисперсионная среда	Распределение масс частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,3 %-ная дисперсия					
Вода	84,5	3,6	7,8	4,0	–
АК	56,0	17,3	21,9	4,8	–
СБ	75,7	10,0	14,3	–	–
0,5 %-ная дисперсия					
Вода	80,6	6,3	13,1	–	–
АК	66,2	6,8	16,8	10,2	–
СБ	72,1	1,8	4,0	8,3	13,8
0,7 %-ная дисперсия					
Вода	35,8	64,2	–	–	–
АК	65,2	17,0	17,8	–	–
СБ	59,9	5,2	12,3	22,6	–
1,0 %-ная дисперсия					
Вода	49,8	3,9	46,3	–	–
АК	85,0	4,5	3,5	7,0	–
СБ	93,9	2,1	4,0	–	–

На основании анализа ГС, проведенного с использованием программного обеспечения фотоседиментометра ФСХ-4, были рассчитаны через различные промежутки времени удельные поверхности частиц ($S_{уд}$) ДФ смешанных дисперсий. На рис. 18–20

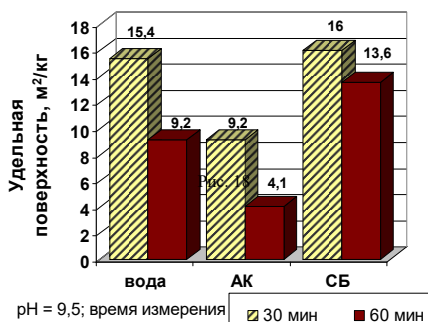


Рис. 18. Удельная поверхность частиц ДФ в ВД кальцита и в системах АК–кальцит и СБ–кальцит: содержание наполнителя – 0,3 мас.%; латекса – 0,05 мас.%

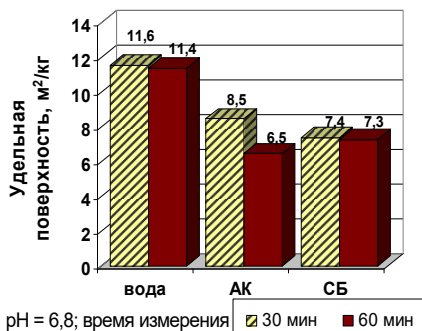


Рис. 19. Изменение удельной поверхности ($S_{уд}$) кальцита в его ВД и латексах с течением времени при pH = 6,8: содержание наполнителя – 0,3 мас.%; латекса – 0,05 мас.%

демонстрируется изменение удельной поверхности частиц в 0,3 %-ных водных и латексных дисперсиях с концентрацией латекса 0,05 мас.%.

Из рис. 18, в частности, видно, что система СБ–кальцит имеет в начальный момент времени близкие значения удельной поверхности частиц (16 м²/кг) к ВД кальцита (15,4 м²/кг), но с течением времени она снижается менее заметно (до 13,6 м²/кг) по сравнению с водной (9,2 м²/кг), что может свидетельствовать о более высокой АУ смешанной дисперсии СБ–кальцит. Диспергируемость кальцита в АК ниже, чем в воде, уменьшается устойчивость смешанной дисперсии АК–кальцит.

При снижении pH дисперсий до нейтрального значения (pH = 6,8) ГС дисперсий заметно ухудшается, обнаруживаются частицы размером 40–100 мкм и более

100 мкм. Соответственно, снижается удельная поверхность частиц ДФ при диспергировании кальцита в дисперсиях латексов: в 2 раза с 16 м²/кг при pH = 9,5 (рис. 18) до 7,4 м²/кг при pH = 6,8 (рис. 19) для системы СБ–кальцит и с 9,2 до 8,5 м²/кг для АК–кальцит. Но с течением времени смешанные дисперсии, полученные при pH = 6,8, более стабильны, чем при pH = 9,5.

В табл. 11 приведен ГС водных и смешанных дисперсий кальцита в латексах при pH = 3,5. Диспергируемость кальцита, судя

по содержанию наиболее мелкой фракции ДФ в воде выше, чем в латексных средах. Наиболее высокая диспергируемость кальцита характерна для системы АК–кальцит.

Из рис. 20 видно, что в дисперсиях АК–кальцит при указанных концентрациях ингредиентов частицы смешанной ДФ имеют $S_{уд} = 6,3 \text{ м}^2/\text{кг}$, что в 2–3 раза меньше, чем в водной и СБ среде (16 и 13 $\text{м}^2/\text{кг}$ соответственно). Диспергируемость кальцита в ВД латексов при $\text{pH} = 3,5$ ниже, чем в воде, и мало изменяется со временем в системе АК–кальцит. За этот же промежуток времени $S_{уд}$ частиц ДФ систем вода–латекс и СБ–кальцит значительно снижается, что говорит о более низкой их АУ.

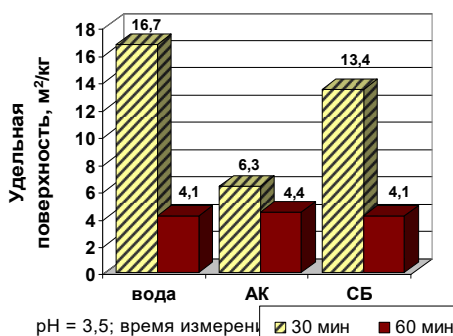


Рис. 20. Изменение удельной поверхности ($S_{уд}$) кальцита во времени в его дисперсиях в воде и латексах при $\text{pH} = 3$, мас. %: содержание наполнителя – 0,3; латекса – 0,05

Таблица 11. ГС дисперсий кальцита при $\text{pH} = 3,5$ в воде и в дисперсиях латексов

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,5 %-ная дисперсия					
Вода	84,0	13,9	2,1	–	–
0,05 % АК	46,8	11,5	41,7	–	–
0,1 % АК	28,0	8,5	8,1	12,9	42,6
0,05 % СБ	65,8	2,6	4,8	9,8	16,9
0,1 % СБ	74,5	15,5	10,0	–	–
0,7 %-ная дисперсия					
Вода	80,9	11,2	7,9	–	–
0,05 % АК	67,8	3,3	6,9	13,1	8,9

Дисперсионная среда	Распределение частиц по размерам, мкм				
	0,1–5,0	5–10	10–20	20–40	40–100
0,1 % АК	55,7	3,4	7,9	19,0	14,0
0,05 % СБ	72,8	27,3	—	—	—
0,1 % СБ	75,1	4,4	20,5	—	—
1,0 %-ная дисперсия					
Вода	79,3	3,1	7,9	10,9	—
0,05 % АК	74,1	2,0	4,0	5,4	2,5
0,1 % АК	57,1	2,5	5,6	12,5	22,2
0,05 % СБ	64,0	9,2	26,8	—	—
0,1 % СБ	66,1	4,1	1,3	2,8	5,6

На рис. 21 показаны кинетические кривые оптической плотности смешанных дисперсий латекс–кальцит. Так, D системы СБ–кальцит на протяжении опыта практически не изменяется (рис. 21, в). При этом влияние рН дисперсионной среды на устой-

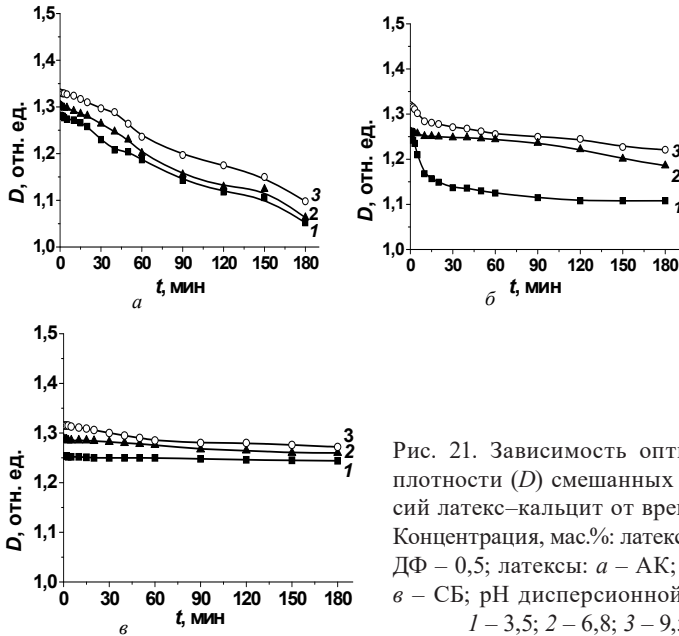


Рис. 21. Зависимость оптической плотности (D) смешанных дисперсий латекс–кальцит от времени (t). Концентрация, мас. %: латекса – 0,05; ДФ – 0,5; латексы: а – АК; б – СА; в – СБ; рН дисперсионной среды: 1 – 3,5; 2 – 6,8; 3 – 9,5

чивость не существенно. Менее устойчивы смешанные дисперсии АК–кальцит: их D падает от 1,35 до 1,05 отн. ед., причем снижение рН дисперсионной среды от 9,5 до 3,5 лишь незначительно влияет на их агрегативную и седиментационную устойчивость.

Высокая устойчивость смешанных систем СБ–кальцит в сравнении с системами АК–кальцит и СА–кальцит и малая зависимость всех систем латекс–кальцит от рН-среды объясняется величиной и характером изменения электрокинетического потенциала частиц (рис. 22). Частицы ДФ в системе СБ–кальцит имеют более высокие по абсолютной величине значения электрокинетических потенциалов. В то же время для всех этих систем их значения слабо зависят от рН.

Анализ дериватограмм седиментационных осадков латекс–кальцит при рН = 3,5 и 9,5, приведенных на рис. 23, позволил установить наличие определенных изменений их (рис. 23, а, б) по отношению к индивидуальным веществам (кривые 1) – смещение экзoeffекта для АК–кальцит при 205 °С, связанного с терморазложением латекса, в более высокотемпературную область (232 °С), а для СБ–кальцит (рис. 23, б, кривая 4) смещение экзoeffектов 282–380 °С, связанных с терморазложением и окислением продуктов терморазложения, в область 310–425 °С. При этом потеря массы образцов незначительна и составила для системы АК–кальцит при рН = 9,5 и 6,8 – 1 %, а при рН = 3,5 – 2 %; для системы СБ–кальцит при рН = 9,5 и 6,8 – 1 %, при рН = 3,5 – 4 %. Все это может указывать на имеющееся присутствие латекса в седиментационных осадках, связанного в результате гетероадагуляции в прочный комплекс частицами кальцита.

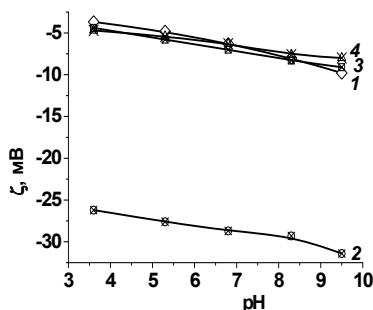


Рис. 22. Зависимость электрокинетического потенциала частиц дисперсной фазы от рН среды в его ВД и в латексах: 1 – кальцит в воде; в латексах: 2 – СБ–кальцит; 3 – АК–кальцит; 4 – СА–кальцит

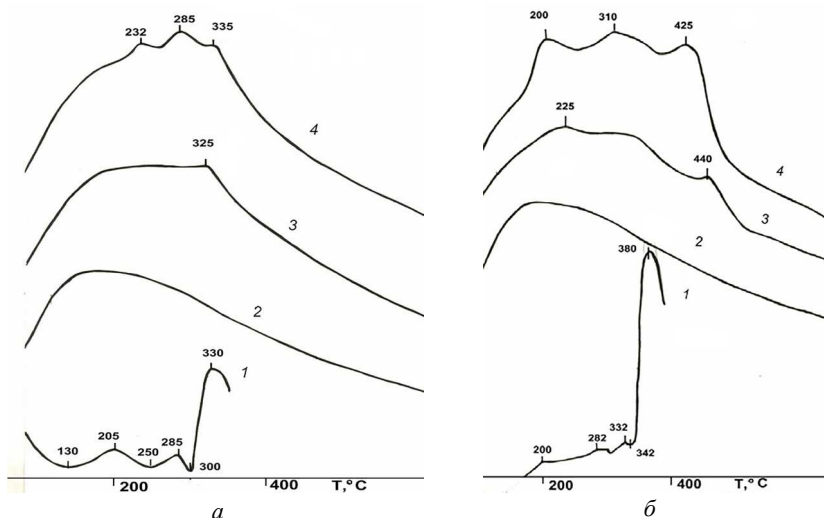


Рис. 23. Дифференциальные кривые термического анализа: 1 – латекс: а – АК; б – СБ; 2 – кальцит; 3 – латекс–кальцит при pH = 9,5; 4 – латекс–кальцит при pH = 3,5

В отличие от ранее рассмотренных систем латекс–каолин и латекс– TiO_2 устойчивость смешанных дисперсий латекс–кальцит является достаточно высокой во всем исследуемом интервале pH = 3,5–9,5.

2.2. Свойства суспензий некоторых промышленных минеральных наполнителей, получаемых диспергированием в латексных средах

Исследовали устойчивость смешанных дисперсий латексов и широко применяемых в промышленности наполнителей и пигментов, которые, например, особенно часто используются в производстве ВД строительных композиций, в том числе ЛКМ.

Во всех исследованиях, результаты которых приведены в данном подразделе, в качестве дисперсионной среды применяли СБ латекс, pH = 6,8. Концентрации пигментов или наполнителей варьировались в диапазоне 1÷5 мас. %.

На рис. 24 показаны зависимости оптической плотности дисперсий порошков с пластинчатой формой частиц (сланцевая мука, слюда), диспергированных в 0,25 мас.% СБ, от времени хранения дисперсии. Дисперсии сланцевой муки в СБ латексе относительно седиментационно устойчивы (в течение 200 мин D изменяется незначительно, снижаясь от 1,64 до 1,61 усл. ед.). Смешанные дисперсии слюды и СБ латекса ведут себя почти аналогично. По мере увеличения содержания этих минеральных порошков в смешанной дисперсии от 1,0 до 5,0 мас.% характер зависимости оптической плотности от времени практически не изменяется и даже наблюдается некоторое повышение их устойчивости, на что указывает снижение оптической плотности.

Дисперсии 1 %-ного моногидрата метабората бария в СБ латексах также седиментационно устойчивы (рис. 25), но с увеличением концентрации этого компонента значения оптической плотности падают, что свидетельствует о снижении их кинетической стабильности.

Это происходит, по-видимому, за счет повышения вероятности столкновения частиц и глобул латекса с образованием композитных агрегатов, увеличения их размеров и масс.

В системе, содержащей антикоррозионный ферритный пигмент марки «ЖК» (ТУ РБ 100205847.013-2001), полученный по

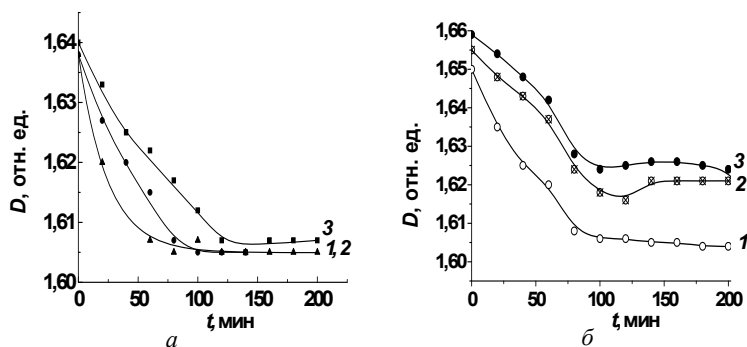


Рис. 24. Зависимость оптической плотности (D) дисперсий от времени (t) в 0,25 %-ном СБ латексе: дисперсии сланцевой муки (a) и слюды (b); концентрация порошка, мас.-%: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

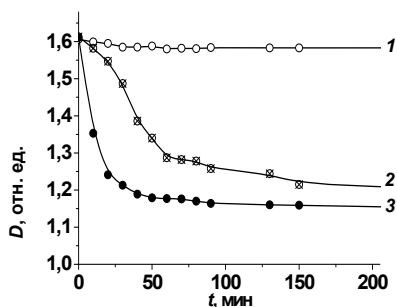


Рис. 25. Зависимость оптической плотности (D) дисперсии от времени (t) в 0,25 %-ном СБ латексе: концентрация моногидрата метабората бария, мас.‰: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

разработке одного из авторов данной монографии, в количестве 1 мас.% оптическая плотность в течение 370 мин почти не изменяется (рис. 26), но с ростом концентрации до 3 мас.% уже в первые минуты наблюдения отмечается резкое снижение D , что свидетельствует о значительной дестабилизации системы, сопровождающейся «гибелью» латексной системы. В 5 %-ной суспензии ферритсодержащего пигмента процесс мгновенной коагуляции про-

исходит уже на стадии диспергирования с образованием хлопьевидного осадка и существенным осветлением системы («пигментный шок»).

В связи с тем что в реальных лакокрасочных системах содержание пленкообразователя может быть значительным (до 25 % химически чистого полимера), то одновременно исследовали также

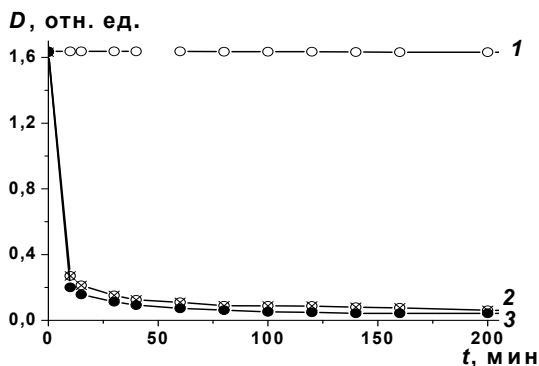


Рис. 26. Зависимость оптической плотности (D) от времени (t) дисперсии ферритного пигмента в 0,25 %-ном СБ латексе: концентрация порошка, мас.‰: 1 – 1; 2 – 3; 3 – 5

седиментационную устойчивость дисперсий, получаемых диспергированием указанных порошков в СБ латексе указанной концентрации. Скорость седиментации в данном случае регистрировали по движению границы между двумя зонами дисперсии, помещенной в мерный цилиндр: верхняя зона представляет собой стабильную дисперсию, содержащую ультрачастицы латекса, либо растворитель (вода) а нижняя – менее стабильную дисперсию композитных частиц более крупных размеров. Продолжительность оседания до того момента времени, когда объемная доля нижней зоны стабилизируется, считали временем полного оседания дисперсии (ВПО). Значения ВПО некоторых исследуемых систем приводятся в табл. 12.

Как следует из табл. 12, ВПО смешанных дисперсий, образующихся при диспергировании порошков в 25 %-ном СБ латексе, увеличивается (кроме системы СБ–слиуда). В большинстве случаев данные табл. 12 коррелируют с рис. 24–26. Исключение составляет система СБ–ферритный пигмент с содержанием последнего 3–5 мас.%. При диспергировании пигмента, введенного в таком количестве, наблюдали мгновенную потерю АУ (рис. 26).

Таблица 12. Время полного оседания (сут) смешанных дисперсий порошков и 25 %-ного СБ латекса

Наименование порошка	Концентрация порошка, %			
	5,0	7,5	10,0	12,5
ВПО, сут				
Ферритный пигмент	—	2	3	7
Слиуда	8	6	6	6
Сланцевая мука	1	1	3	3
Метаборат бария	—	1	2	2

Для понимания механизма процессов, происходящих в смешанных дисперсиях и влияющих на их устойчивость, проводили измерение рН и величины и знака ζ -потенциала частиц ДФ. Результаты измерений представлены в табл. 13.

**Таблица 13. pH водной вытяжки 10 %-ной водной суспензий порошков
и ζ -потенциалы их частиц**

Наименование порошка	pH водной суспензии	ζ -потенциал, мВ
Микрослюда	6,46	-14,85
Метаборат бария	6,44	-8,43
Сланцевая мука	6,46	-21,27
Пигмент ферритный	8,85	+16,5

Данные ζ -форометрии, как следует из табл. 13, позволили объяснить быструю седиментацию, сопровождающуюся «гибелью» латексной системы, содержащей ферритный пигмент, электростатическим притяжением отрицательно заряженных частиц латекса и положительно заряженных частиц ферритного пигмента с образованием в изоэлектрической точке гетерокоагулята. При дальнейшем росте концентрации ферритного пигмента происходит перезарядка композитных частиц с приобретением достаточно высокого положительного заряда, чем можно объяснить увеличение седиментационной устойчивости такой системы.

Таким образом, проведенные в данном разделе исследования позволили установить некоторые закономерности изменения агрегативной и седиментационной устойчивости смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков в зависимости от химической природы частиц ДФ, их концентраций и pH дисперсионной среды, заключающиеся:

а) в повышении агрегативной и седиментационной устойчивости смешанных систем в щелочной среде ($\text{pH} = 9,5$), обусловленном ростом фракции частиц минимального размера 0,1–5,0 мкм от 14 до 88 % для дисперсий, содержащих каолин, от 70 до 99 %, содержащих диоксид титана в АК, СА, СБ латексах по сравнению с суспензиями этих же порошков в воде;

б) в усилении агрегирования частиц композитной ДФ в дисперсии латекс– TiO_2 в нейтральной среде ($\text{pH} = 6,8$), но не сопровождающегося быстрой коагуляцией, на что указывает снижение содержания фракции 0,1–5,0 мкм для дисперсий TiO_2 в АК и СБ латексах (от 81 до 75 %) и удельной поверхности частиц кальцита в этих же латексах (от 11,6 до 7,3 м²/кг);

в) в наступающей гетерокоагуляции, сопровождающейся «гибелью» латексов при $\text{pH} = 3,5$, приводящей к значительному снижению оптической плотности дисперсий каолина в АК (от 1,4 до 0,1 отн. ед.) и СА латексе (от 0,7 до 0,1 отн. ед.), а дисперсий TiO_2 во всех используемых латексах (от 1,2 до 0,3 отн. ед.).

Показано, что устойчивость исследуемых дисперсных систем возрастает по мере повышения и, наоборот, падает со снижением их ζ -потенциалов. Быстрая коагуляция смешанных дисперсий обусловлена заметным снижением ζ -потенциалов композиционных частиц или с их перезарядкой (латекс– TiO_2 , латекс–ферритный пигмент), гетероадагуляцией глобул латекса на более крупных частицах минералов с возможно предшествующей также десорбцией потенциалопределяющих ионов с поверхности глобул в дисперсионную среду и последующей переадсорбцией на поверхность минеральных порошков, что подтверждается методами ДТА-анализа, ИК-Фурье-спектроскопии, обнаружившими, что гетероадагуляция разнородных частиц в смешанных дисперсиях приводит к образованию нескольких типов гетероадагуляционных комплексов.

Для всех исследуемых низкоконцентрированных смешанных систем не установлено однозначной зависимости их агрегативной и седиментационной устойчивости от концентрации минеральной ДФ при ее изменении в интервале 0,3÷3,0 мас. %.

Выявлено преобладание электростатического фактора в обеспечении устойчивости смешанных дисперсий, включающих глобулы СБ латекса и частицы промышленных пигментов-наполнителей: моногидрата метабората бария, ферритного пигмента, микро-слюды и сланцевой муки, широко используемых для разработки рецептур водно-дисперсионных ЛКМ.

2.3. Микрочастицы латексов – стабилизаторы водных дисперсий промышленных полимеров

Новым поколением водно-дисперсионных пленкообразователей в мировой практике являются водные эмульсии (дисперсии) промышленных полимеров (эпоксидных, полиуретановых, алкидных и т. д.), образующие покрытия с уникальными защитными

свойствами (искусственные латексы). Известны некоторые технические решения, позволяющие получать кинетически устойчивые искусственные латексы с применением в качестве эмульгаторов различного типа ПАВ. Однако устойчивость таких систем в ряде случаев недостаточно высокая. Нами запатентован способ сильной стабилизации концентрированных ВД эпоксидных олигомеров (ЭО) при совместном действии мицеллярных ПАВ и коллоидного размера глобул латексов [178–195], механизм которой трудно объяснить с точки зрения современной физической теории устойчивости ДЛФО и требовал специального исследования.

ВД получали путем эмульгирования ЭО в присутствии ПАВ на лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-ЗМПР при скорости вращения мешалки $20 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ и времени диспергирования 20 мин. В качестве олигомеров применяли жидкие диановые смолы, полученные на основе бисфенола-А марок: ЭД-20 с содержанием эпоксидных групп 21,3 % и эпоксиэквивалентом $202 \text{ г} \cdot \text{экв}^{-1}$ (ГОСТ 10587-84); CHS-EPOXY 520 (аналог ЭД-22 по ГОСТ 10587-84) (массовая доля эпоксидных групп 23,5 %) и CHS-EPOXY 530 (аналог ЭД-24 по ГОСТ 10587-84) (массовая доля эпоксидных групп 23,9 %), соответствующие номенклатуре Чешской компании «Spolchemie». Эмульгатором служил неионогенный ПАВ (НПАВ) Emulsogen LCN-287 (алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 оксиэтиленовыми группами – Clariant, Германия).

Полученные ВД во всех случаях имели следующий состав (мас.%): ДФ – 60, эмульгатор – 4, вода – остальное.

Седиментационную устойчивость ВД определяли методом коллективного оседания [193] и с использованием автоматического фотометрического седиментометра ФСХ-4 (Россия). На основании измерений оптической плотности дисперсий прибор вычисляет массовую и частичную концентрацию частиц дисперсной фазы. Автоматически прибор выдавал дифференциальные и интегральные кривые распределения частиц и объемов (масс) частиц по размерам. Принцип действия прибора основан на использовании седиментационного закона Стокса и закона

Бугера–Ламберта–Бера для затухания (экстинкции) излучения в мутных средах.

Из рис. 27 видно, что ВД на основе смолы ЭД-20 устойчива в течение 7 сут, время полного ее оседания 14 сут, CHS-EPOXY 520 – 3 и 5 сут соответственно; CHS-EPOXY 530 – 10 и 16 сут соответственно.

Полученные дисперсии являются грубодисперсными, о чем свидетельствуют кривые распределения капель по размерам (рис. 28).

Для увеличения стабильности в них были введены латексы различного химического строения: акрилово-метакриловый (АМ) марки PLEXTOL D 540, карбоксилированный стирол-бутадиеновый (КСБ) марки DL 950, СА марки LIPATON X 6030 и полиметилсилоксановый (ПМС) марки RHODORSIL 878 в количестве 0,5–4,0 % от содержания эпоксидной смолы (ЭС). Введение в эпоксидные дисперсии латексов в количестве 0,5 мас.% существенного влияния на их стабильность не оказывало, при 1–3 % обеспечило получение устойчивых в процессе хранения систем, а 4 % заметно ухудшили их стабильность.

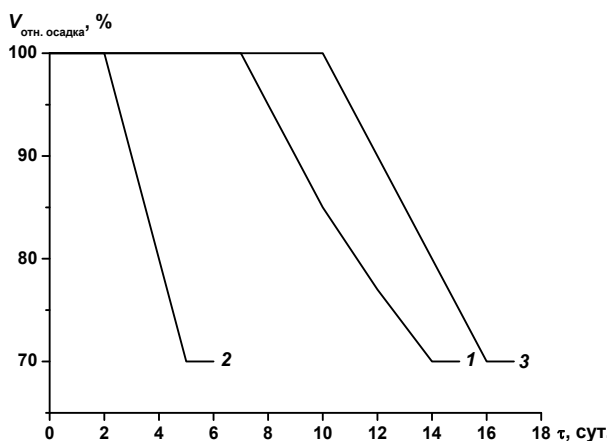


Рис. 27. Зависимость относительного объема осадка ВД ЭС от времени их хранения: 1 – ЭД-20; 2 – CHS-EPOXY 520; 3 – CHS-EPOXY 530

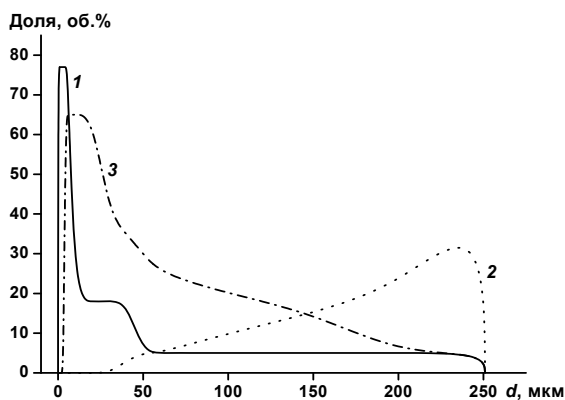


Рис. 28. Распределение капель (частиц) ЭС различного строения по размерам в ее ВД: 1 – ЭД-20; 2 – CHS-EPOXY 520; 3 – CHS-EPOXY 530

Установлено, что химическая природа латексов существенно сказывается на стабильности эпоксидных дисперсий в процессе их хранения (рис. 29). Из рис. 29 видно, что признаков коалесценции дисперсии на основе ЭС марки ЭД-20 в присутствии АМ латекса не наблюдалось в течение 12 мес., ПМС – 4 мес., СА – 1 мес., КСБ – 0,5 мес.

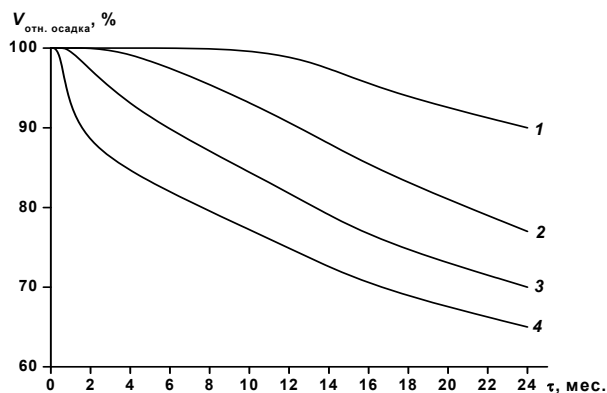


Рис. 29. Зависимость относительного объема осадка ВД ЭС марки ЭД-20 в присутствии латексов от времени их хранения: 1 – АМ; 2 – ПМС; 3 – СА; 4 – КСБ

Дисперсия, стабилизированная АМ латексом, является наименее полидисперсной, размер ее частиц составляет 0,1–7,0 мкм (рис. 30). Присутствие в эмульсиях латексов другой химической природы (ПМС, СА и КСБ) приводит к повышению грубодисперсности систем и оказывает значительно меньшее стабилизирующее действие, чем АМ латекса.

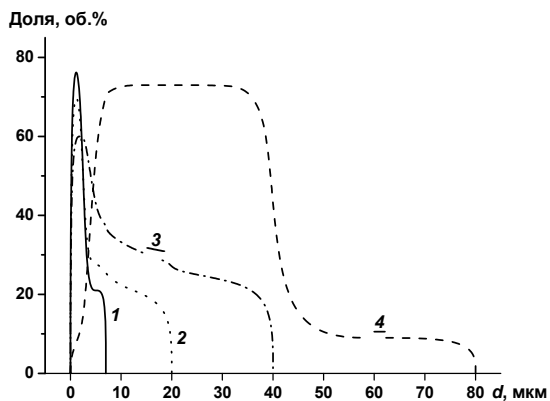


Рис. 30. Распределение капель ЭС марки ЭД-20 по размерам в ВД, стабилизированной латексами: 1 – АМ; 2 – ПМС; 3 – СА; 4 – КСБ

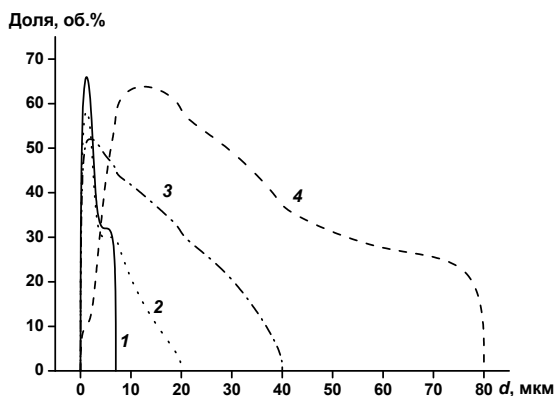


Рис. 31. Распределение капель ЭС марки СНС-ЕРОХУ 530 по размерам в ВД, стабилизированной латексами: 1 – АМ; 2 – ПМС; 3 – СА; 4 – КСБ

Дисперсии на основе ЭС марки CHS-EPOXY 530 в присутствии указанных выше латексов также являются более мелко-дисперсными системами (рис. 31) по сравнению с контрольной системой (рис. 28, кривая 3).

Таким образом, агрегативная и седиментационная устойчивость ВД ЭО зависит от химической природы поверхности его капель, управляемой типом эмульгатора и химической природой поверхности стабилизирующих микроглобул синтетических латексов. Эффективность стабилизации микрочастицами латексов падает в ряду АМ>ПМС>СА>КСБ.

2.3.1. Исследование влияния размеров капель и микрочастиц латексов, распределения их по размерам и степени взаимодействия на тип и устойчивость смешанных дисперсий

В данном подразделе представлены результаты исследований влияния размеров капель ЭО и коллоидных частиц синтетических латексов, их распределения по размерам на тип и устойчивость эпоксидных дисперсий. Степень дисперсности ВД ЭО является одним из важнейших факторов, управляющим также реологическими свойствами систем [196–203].

ВД ЭО ЭД-20 получали в диспергаторе-диссольвере ЛДУ-3МПП (Россия) в присутствии водных растворов эмульгаторов. Концентрация смолы ЭД-20 в ВД составляла 40–92 мас.%, количество эмульгатора во всех опытах было постоянным – 4 мас.%. Скорость вращения фрезы диссольвера 7000 об/мин, время диспергирования изменяли от 10 до 30 мин. Для стабилизации дисперсий ЭО использовали ВД полимеров (синтетические латексы) в количестве 0,1–6,0 мас.%. В качестве эмульгаторов применяли неионогенные ПАВ: ОС-20 (моноалкиловый эфир полиэтиленгликоля (ГОСТ 10730-82)) с молекулярной формулой $C_{18}H_{37}O(C_2H_4O)_{18}N$; Emulsogen LCN 287 (алкил полиэтиленгликолевый эфир с 28 молями этиленоксида) фирмы «Clariant».

Стабилизаторами служили следующие латексы: Plectol D 540, pH 9; r (средний радиус частиц) = 0,10 мкм; КСБ DL-950, pH 5,5;

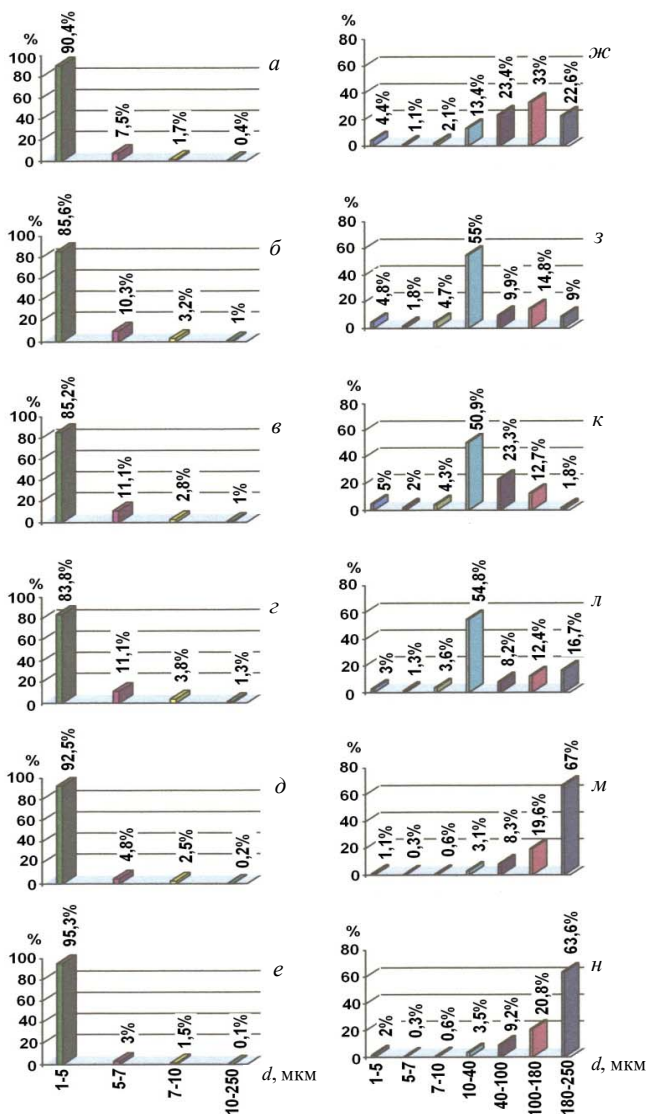


Рис. 32. Распределение числа (а–е) и масс частиц (ж–н) в 60 % ВД, содержащих в качестве ПАВ ОС-20, а в качестве стабилизаторов латексы (1 мас.%): Plextol D 540 (а, ж); DL-950 (б, з); Lipaton X 6030 (в, к); АЕ 4620 (г, л); Rhodorsil 878 (д, м); Silres BS 1306 (е, н)

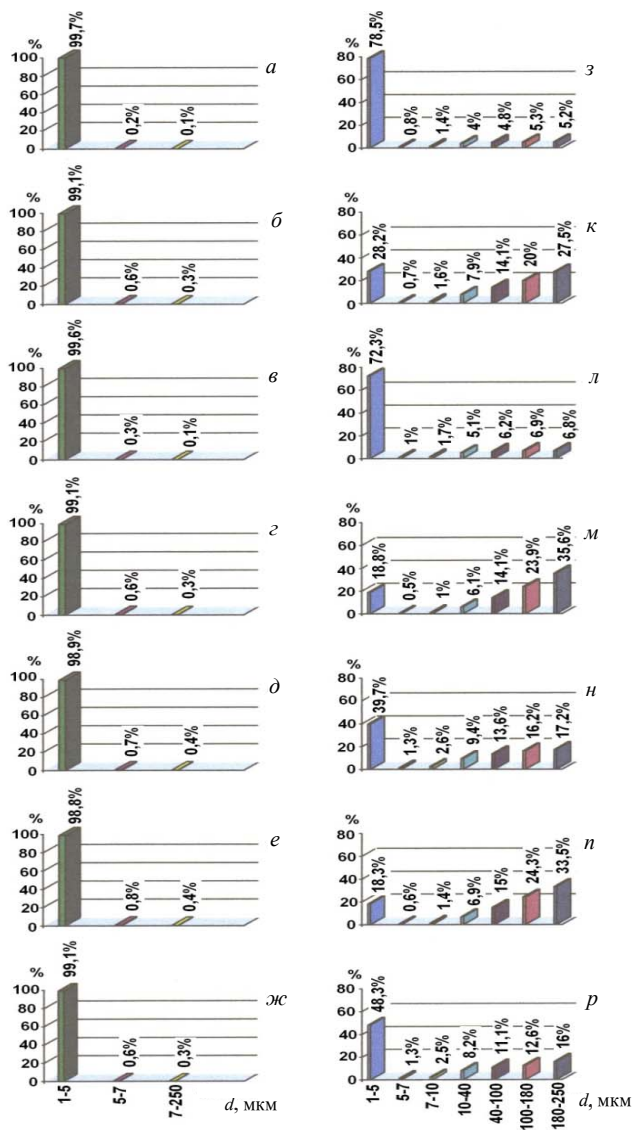


Рис. 33. Распределение числа (а–ж) и масс частиц (з–р) в ВД, содержащих в качестве ПАВ LCN-287: стабилизаторы (латексы): Plextol D 540 (а, з); DL-950 (б, к); Lipaton SB 5521 (в, л); Lipaton X 6030 (г, м); AE 4620 (д, н); Rhodorsil 878 (е, п); Silres BS 1306 (ж, р)

$r = 0,15$ мкм; КСБ Lipaton SB 5521, pH 8,5; $r = 0,10$ мкм; СА Lipaton X 6030, pH 8,0; $r = 0,14$ мкм; СА АЕ 4620, pH 7,5; $r = 0,17$ мкм; ПМС Rhodorsil-878, pH 3,5; $r = 0,15$ мкм; Silres BS 1306, pH 7,5 $r = 0,15$ мкм.

На рис. 32, 33 представлены кривые распределения частиц по размерам и массам ВД, полученных с применением ОС-20 и LCN 287 и разными типами стабилизаторов-латексов. Из сравнительного анализа рис. 32, 33 видно, что ВД с применением ОС-20 (рис. 32) являются более полидисперсными по сравнению с ВД на основе LCN-287 (рис. 33, *a–e*).

Так, число частиц размером 1–5 мкм составляет 83,8–95,3 % (рис. 32, *a–e*), которых по массе очень мало в системе – 1,1–5 % (*ж–н*). В данных дисперсиях по массе преобладают крупнодисперсные частицы.

Из рис. 33 видно, что полученные ВД содержат в основном частицы размером 1–5 мкм (98,8–99,7 %) (рис. 32, *a–ж*). Однако эти ВД существенно отличаются по распределению масс частиц.

В дисперсиях, стабилизированных латексами Plextol D 540 (рис. 33, *з*) и Lipaton SB 5521 (рис. 33, *л*), преобладают по массе частицы фракции 1–5 мкм (72,3–78,5 %). Стабилизация ВД другими латексами (DL-950 (*к*); АЕ 4620 (*н*); Lipaton X 6030 (*м*); Rhodorsil 878 (*п*); Silres BS 1306 (*р*)) способствовала образованию дисперсий с преобладанием по массе частицы более крупных размеров 180–250 мкм (16–35,6 %); 100–180 мкм (12,6–24,3 %) и гораздо меньшего числа частиц мелкодисперсной фракции.

2.3.2. Установление взаимосвязи между стабилизационной активностью микрочастиц латексов и адсорбционной насыщенностью их поверхности

Известны технические решения, позволяющие получать относительно агрегативно устойчивые дисперсии ЭС с применением ПАВ, высокомолекулярных соединений, твердых минеральных и органических микрочастиц [180–203]. В то же время однозначной оценки влияния природы ультрадисперсных частиц латексов на коллоидно-химические свойства эпоксидной дисперсии

(ЭД) до сих пор не существует. Ранее в результате проведенных исследований нами был константирован факт, что введение синтетических латексов в эпоксидную систему ЭС–ПАВ–Н₂О способствует снижению дисперсности частиц смолы и повышению стабильности эмульсий в процессе их хранения [178, 187]. Так, ВПО дисперсий, не содержащих латексов, составляет 5–14 сут в то время как в присутствии их признаки коалесценции дисперсий с образованием коагулима в некоторых случаях проявлялись только через 6–12 мес. При этом нами было замечено, что химическая природа синтетических латексов оказывает значительное влияние на стабильность таких дисперсных систем. Далее представлены результаты исследований стабилизационной активности полимерных микрочастиц синтетических латексов в зависимости от адсорбционной насыщенности их поверхности ПАВ и проведена сравнительная оценка эффективности стабилизирующего действия частиц латексов со стабилизирующим действием ассоциатов растворимых полимеров и твердых микрочастиц неорганической природы [193].

Адсорбционную насыщенность поверхности латексов изучали методом Марона [204]. В результате проведения исследований определены значения степени адсорбционной насыщенности (P_i) латексов: $P_{i\text{ АМ}} = 89,1 \%$, $P_{i\text{ ПМС}} = 81,3 \%$, $P_{i\text{ СА}} = 69,7 \%$, $P_{i\text{ КСБ}} = 64,3 \%$. Таким образом, все исследуемые латексы являются адсорбционно ненасыщенными и значения степени их адсорбционной насыщенности уменьшаются в ряду АМ > ПМС > СА > КСБ. В такой же последовательности будет изменяться и степень гидрофилизации гидратного слоя (его толщина). Наличие отрицательного заряда на поверхности частиц латексов и отрицательного ζ -потенциала обеспечивает им стабильность за счет электростатического отталкивания при перекрытии ДЭС, сформированных на поверхности частиц в результате депротонизации молекул ПАВ адсорбционного слоя в щелочной среде. Вполне закономерно, что значения ζ -потенциалов латексов ($\zeta_{\text{АМ}} = -35,3$ мВ, $\zeta_{\text{ПМС}} = -29,8$ мВ, $\zeta_{\text{СА}} = -22,5$ мВ, $\zeta_{\text{КСБ}} = -14,8$ мВ) уменьшаются по мере снижения степени их адсорбционной насыщенности. Установлено также, что значения дифференциальной сво-

бодной энергии адсорбции (ΔF) Emulsogen LCN-287 на поверхности глобул уменьшаются от АМ до КСБ.

Принимая во внимание то, что исследуемые латексы являются адсорбционно ненасыщенными, можно предположить, что Emulsogen LCN-287 адсорбируется за счет дисперсионного взаимодействия его углеводородных цепей с гидрофобной поверхностью на не заполненных анионным эмульгатором участках полимерных глобул. Это приводит к донасыщению адсорбционного слоя. При этом полярные полиоксипропиленовые группы адсорбированного неионогенного (НПАВ) направлены в водный раствор.

Значение свободной энергии мицеллообразования (ΔG) Emulsogen LCN-287 равно 23,71 кДж/моль. Поскольку $\Delta G > \Delta F$, можно предположить, что в результате адсорбции Emulsogen LCN-287 на поверхности латексов, вплоть до полного насыщения поверхности, происходит образование мономолекулярного адсорбционного слоя. После завершения его формирования интенсивное взаимодействие молекул НПАВ между собой приводит к образованию ассоциатов в адсорбционном слое, т. е. происходит структурирование (гелеобразование) адсорбционных слоев, характеризующихся высокой прочностью.

Следовательно, можно предположить, что после введения АМ латекса в ЭД, содержащую в дисперсионной среде избыточное количество НПАВ, вначале осуществляется донасыщение им поверхности глобул латекса, не связанной с поверхностью капель смолы, увеличивая их ζ -потенциал. При этом микрокастицы латекса локализуются вокруг более крупных капель ЭС, образуя своеобразную сферу, препятствующую сближению макрокапель (своеобразный структурно-механический барьер).

Эффективность защитного действия такого структурно-механического барьера можно оценить, исследуя реологические свойства систем. На рис. 34 представлены кривые течения ВД ЭС в виде зависимости скорости деформации от напряжения сдвига, из которых видно, что данные системы представляют собой неньютоновские квазипластичные жидкости относительно небольшой прочности, течение которых начинается сразу же при минимальной скорости деформации ($D_r > 0$).

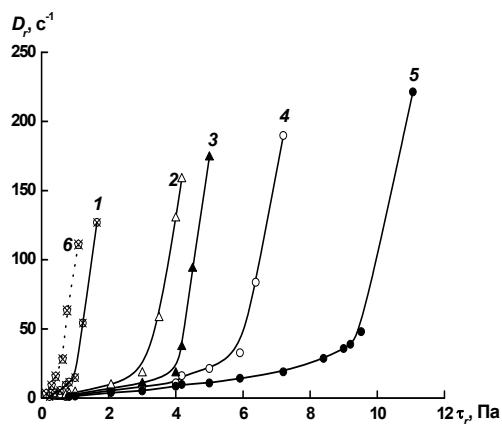


Рис. 34. Реологические кривые ЭД, полученных с применением эмульгатора Emulsogen LCN-287 и стабилизирующих добавок: 1, 6 – без латекса; 2 – с латексом КСБ; 3 – с СА; 4 – с ПМС; 5 – с АМ

Для них характерно наличие условного динамического предела текучести P_{k_2} (табл. 14), указывающего на то, что ВД ЭС являются структурированными дисперсными системами, подчиняющимися уравнению Бингама [205]:

$$P_m - P_{k_2} = \eta^* \cdot D_r,$$

где η^* – наименьшая пластическая вязкость (Па·с); D_r – скорость деформации.

Таблица 14. Влияние латексов на структурно-реологические параметры эмульсий

Параметр	ПАВ	Латекс				
		—	АМ	ПМС	СА	КСБ
P_{k_2} , Па	LCN-287	0,84	8,97	5,57	3,91	2,92
P_m , Па	LCN-287	1,65	11,06	7,2	5,0	4,17
η^* , Па·с	LCN-287	6,38	9,44	8,58	6,26	7,89

Как видно из табл. 14, в которой приведены структурно-реологические параметры ВД ЭС, рассчитанные с использова-

нием полученных реологических кривых и уравнения Бингама (рис. 34), характеризуются невысокими значениями P_{k_2} и P_m . Это свидетельствует о том, что в присутствии Emulsogen LCN-287 формируется пространственная структура, для деформации которой требуются относительно небольшие скорости сдвига D_r . Введение латексов (сравни кривые 1 и 2–5) приводит к заметному изменению положения кривых относительно оси абсцисс и структурно-реологических характеристик дисперсий, что может указывать на активное участие латексных глобул в формировании структурной сетки. При этом по влиянию на прочность образуемой структуры эпоксидных эмульсий латексы располагаются в ряд $AM > ПМС > СА > КСБ$.

Таким образом, установлено, что степень адсорбционной насыщенности исследуемых латексов и значения свободной энергии адсорбции НПАВ поверхностью их глобул уменьшаются в ряду $AM > ПМС > СА > КСБ$. Латексы с ненасыщенной поверхностью адсорбируют НПАВ тем сильнее, чем выше их полярность. Существует корреляция между седиментационной устойчивостью ЭД, стабилизированных латексами, и прочностью образующейся структурной сетки с участием глобул латексов.

При проведении сравнительной оценки стабилизирующего действия природы микрочастиц (являются они органического или неорганического происхождения) объектами исследования служили ВДЭС ЭД-22 с высокомолекулярным эмульгатором неионогенного типа (Emulsogen LCN-287) и этой же дисперсии со стабилизаторами в виде твердых частиц неорганической природы (аэросил-175 (ГОСТ 14922), бентонит, а также в виде ассоциированных макромолекул полиуретанового модификатора реологии). Некоторые характеристики исследуемых стабилизирующих агентов приведены в табл. 15.

Представленные на рис. 35 кинетические кривые оседания этих дисперсий иллюстрируют характер влияния концентрации и природы стабилизирующих добавок на их устойчивость. Дисперсии с добавками аэросила (кривые 2 и 3) и полиуретана (кривые 4 и 5) обладают более высокой седиментационной устойчивостью, чем дисперсии не включающие их. Введение же бентонита в вы-

бранном диапазоне концентраций практически не влияет на седиментационную устойчивость контрольного образца дисперсии.

Данные рис. 35 удовлетворительно согласуются с характером изменения эффективной вязкости этих систем при их сдвиговой деформации (рис. 36).

Таблица 15. Характеристика стабилизирующих агентов

Наименование	Плотность, г/см ³	Средний размер частиц, мкм	Форма частиц	ζ-потенциал дисперсии, мВ
Бентонит	1,8	15	Пластиначатая	23,2
Аэросил	2,2	1	Кубическая	27,4
Полиуретановый модификатор	1,01	0,01	Овальная	—
ВД ЭО ЭД-22	1,17	50	Сферическая	—

Из рис. 36 следует, что в присутствии бентонита в количестве 0,5 мас. % (кривая 1) вязкость эмульсии инвариантна по отношению к скорости сдвига, что свидетельствует о заметном пластифицирующем действии этой добавки, в результате чего течение носит практически ньютоновский характер.

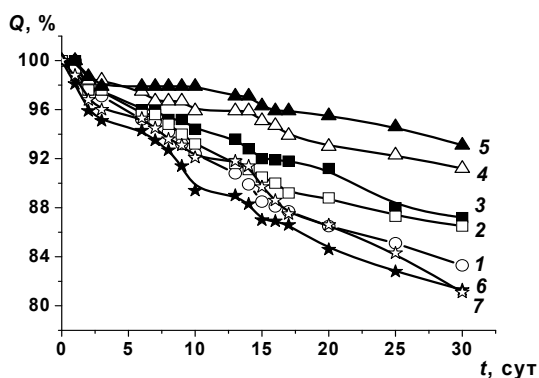


Рис. 35. Кинетические кривые оседания контрольной ЭД (1) с различными стабилизаторами: аэросил 0,3 % (2) и 0,5 % (3); полиуретан 0,3 % (4) и 0,5 % (5) и бентонит 0,3 % (6) и 0,5 % (7)

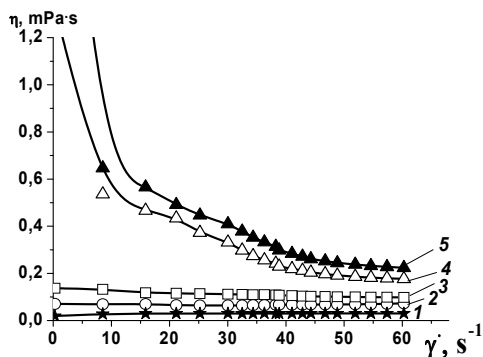


Рис. 36. Зависимость вязкости (Па·с) от скорости деформации дисперсий (с^{-1}): аэросил 0,3 % (2) и 0,5 % (3); полиуретан 0,3 % (4) и 0,5 % (5); бентонит 0,3 % (6) и 0,5 % (7)

Введение в эмульсию 0,5 мас.% аэросила (кривая 3) приводит к незначительному увеличению вязкости системы, но ньютоновский характер течения сохраняется. По всей видимости, частицы аэросила коллоидных размеров локализуются вблизи поверхности капель смолы и создают структурно-механический барьер, препятствующий их взаимодействию.

Наоборот, введение же полиуретанового стабилизатора, состоящего из ассоциатов макромолекул полимера изменяет характер течения дисперсий ЭС из ньютоновского на вязкопластичный (кривые 4 и 5), что обусловлено, по-видимому, с одной стороны взаимодействием их с каплями ЭС, а с другой – образованием собственной структурной сетки. В этой образующейся сетке могут долгое время удерживаться даже достаточно крупные капли ДФ (капли ЭС).

Взаимодействие аэросила и полиуретанового стабилизатора с каплями ЭО подтверждается микрофотографиями (рис. 37).

Дисперсия ЭС без введенных стабилизаторов (рис. 37, а) представляет собой полидисперсную систему с каплями сферической формы. Обращает на себя внимание наличие на снимке большого количества микрокапель, имеющих в 5–10 раз меньший диаметр, локализованных вблизи поверхности крупных капель. По всей вероятности, это связано с образованием при эмульгиро-

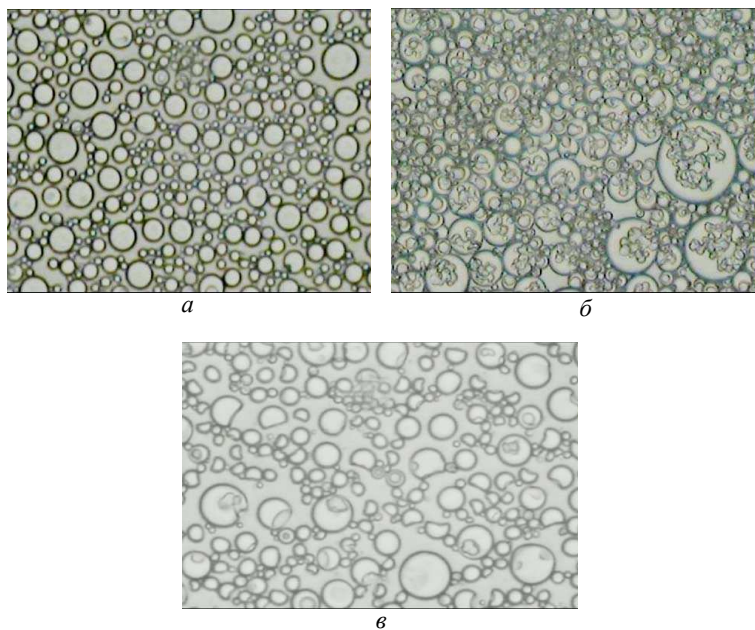


Рис. 37. Микрофотографии дисперсий ЭС: без стабилизатора (а), содержащих аэросил (б) и уретановый полимер (в)

вании микроэмульсий, которые, как известно, также могут оказывать стабилизирующее действие на дисперсную систему в целом.

Для дисперсии, содержащей аэросил (рис. 37, б), наблюдается заметный рост концентрации капель в единице объема дисперсионной среды и повсеместная островковая адсорбция агрегатов частиц этой минеральной добавки на поверхности как микро-, так и макрокапель с образованием своего рода «брони», препятствующей их контакту, приводящему к коалесценции.

Фотоснимки тонких слоев эмульсий, содержащих полимерную стабилизирующую добавку (рис. 37, в), характеризуются увеличением количества крупных капель, образованием межкапельных пустот, своеобразным усечением формы капель независимо от их размера. Наличие всех этих пустот и искажений формы есть не что иное, как оптический «обман». На самом деле эти участки заполнены адсорбированными ассоциатами из ма-

кромолекул уретанового полимера, имеющих коэффициент преломления близкий к таковому дисперсионной среды и поэтому не создающий заметный контраст на фотоснимке. Локализация ассоциатов уретанового полимера на поверхности капель создаст иллюзию усеченности формы капель.

Таким образом, различия в закономерностях структурообразования в ВД ЭО, наблюдаемые для исследуемых стабилизаторов, связаны с химической природой поверхности частиц или ассоциатов полимера, их активностью, наличием заряда поверхности и т. п.

Установлено также, что степень адсорбционной насыщенности исследуемых латексов и значения свободной энергии адсорбции НПАВ поверхностью их микрочастиц уменьшаются в ряду $AM > ПМС > СА > КСБ$. Латексы с ненасыщенной поверхностью адсорбируют НПАВ тем сильнее, чем выше их полярность. Показано, что латексы стабилизируют ЭД по механизму «гетеростабилизации», коагулируя вблизи поверхности капель. Выявлена корреляция между седиментационной устойчивостью ЭД, стабилизированных латексами, и прочностью образующейся структурной сетки с участием глобул латексов. Аналогом гидрофильно-липофильного баланса, используемого для оценки эффективности действия низкомолекулярных ПАВ при эмульгировании (правило Банкрофта) и позволяющего прогнозировать тип дисперсий для микрочастиц латекса, как стабилизаторов, будет служить отношение площадей их поверхности, смачиваемой водой и маслом (раствором олигомера). В случае применения в качестве стабилизирующих агентов латексов, адсорбционно ненасыщенных эмульгатором, контактный угол смачивания на границе раздела фаз макрокапля–микрочастица равен $100\text{--}116^\circ$ и образуются относительно неустойчивые дисперсии вода–масло. Полное насыщение адсорбционного слоя микрочастиц латекса ПАВ делает угол смачивания 35° и образуются очень устойчивые дисперсии масло–вода. При угле смачивания равном 90° (сбалансированное смачивание) формируются неустойчивые множественные дисперсии. Установлено стабилизирующее действие микрочастиц аэросила при образовании дисперсий ЭО ЭД-22 в воде, обуслов-

ленное их непосредственной адсорбцией на поверхности капель с образованием структурно-механического барьера (структурно-механический фактор устойчивости), однако оно выражено в меньшей степени, чем стабилизирующее действие микрочастиц латекса.

Стабилизирующее действие добавок на основе уретанового полимера обусловлено наличием стерического фактора и формированием объемной полимерной структурной сетки, удерживающей в ее узлах капли дисперсной фазы ЭС (гидродинамический фактор устойчивости). Отсутствие стабилизирующего действия у микрочастиц бентонита, по всей видимости, связано с их пластинчатой формой, затрудняющей адсорбцию на поверхности шарообразных капель и создание структурно-механического барьера.

2.3.3. Влияние ультрамикрочастиц латекса на локализацию капель дисперсной фазы эпоксиолигомера в условиях сильной стабилизации дисперсий и при их коагуляции

Для выяснения причин такого различного характера действия микрочастиц латексов с различной химической природой на устойчивость дисперсий ЭС с неионогенным эмульгатором получали фотоснимки смешанных дисперсий в проходящем свете, измеряли их ζ -потенциалы и изучали реологическое поведение под действием механических нагрузок на сдвиг (рис. 38, 39, табл. 16).

Дисперсия ЭС, стабилизированная микрочастицами АМ, состоит из капель или частиц округлой формы, средний размер которых составляет $\sim 1\text{--}5$ мкм (рис. 38, а). Использование в качестве стабилизаторов БС, СА или ПМС латексов приводит к образованию более грубодисперсных систем, состоящих из сферических или овальных глобул и их агрегатов, достигающих диаметра 35 мкм (рис. 38, б–г).

Из табл. 16, где приведены данные ζ -форометрии, следует, что наиболее высокой стабилизирующей способностью обладают полимерные дисперсии (латексы), имеющие более низкий отри-

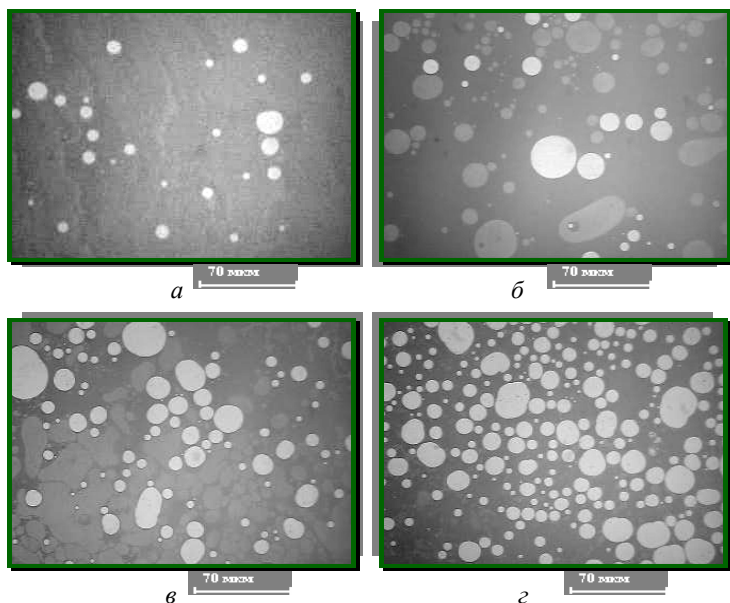


Рис. 38. Микрофотографии водных дисперсий ЭС, стабилизированных латексами: *а* – АМ; *б* – КСБ; *в* – СА; *г* – ПМС

цательный ζ -потенциал АМ ($-10,52$ мВ) в отличие от ПМС ($-40,05$ мВ), что, по-видимому, в меньшей степени препятствует сближению одноименно заряженных капель ЭС и микрочастиц латекса. Для смешанных дисперсий ЭС и латексов просматривается удовлетворительная корреляция их АУ с ζ -потенциалом частиц ДФ (см. рис. 29, 32, 33)

Исследование зависимости скорости деформации ($D, \text{с}^{-1}$) от напряжения сдвига (τ , Па) позволило установить, что индивидуальные дисперсии ЭС относятся к неньютоновским жидкостям с аномальными локальными экстремумами на реологической кривой течения (рис. 39, *а*). Формы же кривых течения дисперсий с добавками латексов зависят от химической природы и заряда микрочастиц (кривые 1–4). Так, введение в дисперсию ЭС латекса АМ (1) и в некоторой степени ПМС (4) приводит к полному снятию аномальных явлений, существующих в бездобавочной дисперсии и переходу к ньютоновскому течению.

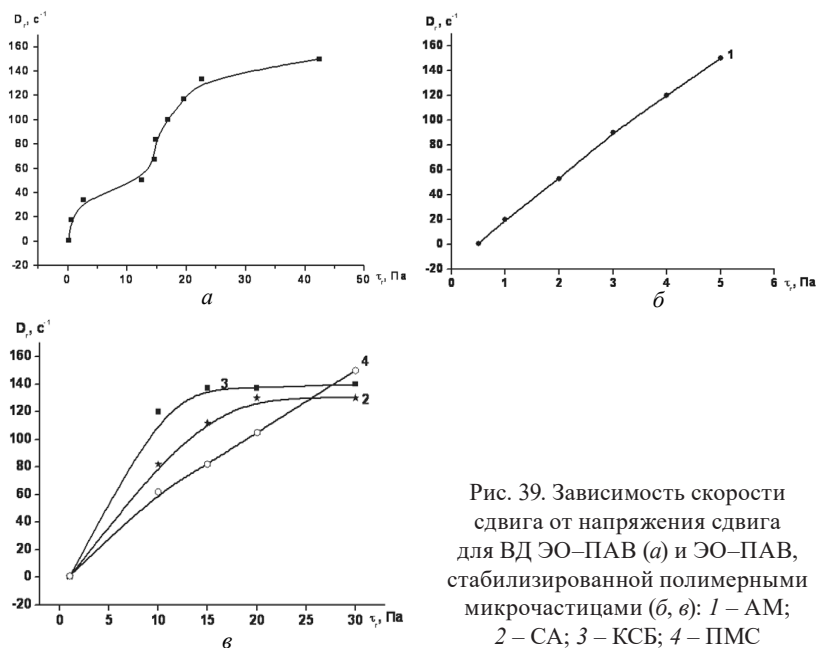


Рис. 39. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для ВД ЭО–ПАВ (а) и ЭО–ПАВ, стабилизированной полимерными микрочастицами (б, в): 1 – АМ; 2 – СА; 3 – КСБ; 4 – ПМС

Таблица 16. Электрокинетические потенциалы стабилизирующих агентов индивидуальной и смешанных дисперсий

Объект исследования	ζ -потенциал, мВ	Количество частиц в единице объема
ВД индивидуальных латексов		
АМ	–10,52	138
СА	–63,0	177
КСБ	–64,01	180
ПМС	–40,05	176
60 %-ные ВД ЭО, стабилизированные латексами		
ЭС+ПАВ	–12,10	271
ЭС+ПАВ+АМ	–38,22	298
ЭС+ПАВ+ПМС	–27,67	249

Были проведены также исследования влияния латексов после предварительного донасыщения эмульгатором НПАВ поверхности его микрочастиц на устойчивость ЭД. Стабилизированные

ВД ЭС по АУ можно расположить в следующий ряд: $ВД_{AM} > ВД_{ПМС} > ВД_{СА} > ВД_{КСБ}$.

Установлено, что в присутствии АМ латекса системы являются полидисперсными (содержат частицы в интервале 0,1–5,0 мкм (рис. 40, *а*). Дисперсии в присутствии других латексов включают частицы несколько более крупных размеров (рис. 40, *б–г*). Дисперсии, стабилизированные АМ латексом, агрегативно устойчивы

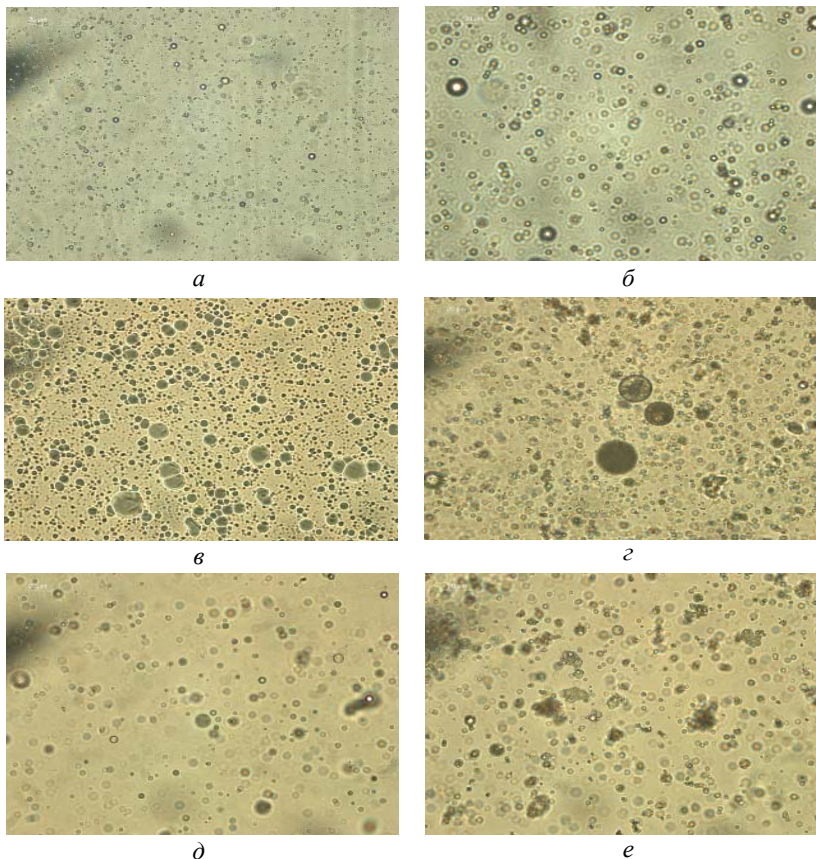


Рис. 40. Микрофотографии водных дисперсий ЭО, стабилизированных латексами: *а* – АМ; *б* – ПМС; *в* – СА; *г* – КСБ; *а–г* – свежеприготовленные дисперсии; *д* – в присутствии АМ, после хранения в течение 12 мес.; *е* – в присутствии АМ, после хранения в течение 24 мес.

в течение 12 мес. и характеризуются наличием дисперсных капель диаметром 1–5 мкм (рис. 40, *д*), окруженных микрочастицами латекса (около 0,1 мкм), без видимого с ними контакта. После хранения в течение 24 мес. эти системы становятся более грубодисперсными (рис. 40, *е*).

Как было показано выше (рис. 37), стабилизация этих же дисперсий твердыми микрочастицами оксида кремния происходит по иному механизму (адсорбцией последних на каплях смолы с образованием непосредственного контакта).

Донасыщение поверхности глобул АМ перед введением в системы ЭО–АМ привело к росту ζ -потенциала частиц ДФ от –32,0 до –38,6 мВ. Подобный эффект был получен и при введении латекса АМ с ненасыщенной поверхностью. Следовательно, можно предположить, что после введения АМ в ЭД, содержащую избыточное количество эмульгатора НПАВ, происходит одновременно донасыщение частиц латекса данным ПАВ, а также его взаимодействие с каплями смолы.

С использованием метода просвечивающей электронной микроскопии было исследовано изменение морфологии покрытий на основе ВД ЭС, стабилизированной коллоидными частицами АМ латекса, в процессе их формирования при испарении растворителя (рис. 41).

Как следует из рис. 41, на начальном этапе (менее 10 мин) по мере испарения дисперсионной среды (воды) происходит сближение капель, прорыв на отдельных участках защитных пленок эмульгатора и взаимодействие их с формированием агрегатов неправильной формы, на которых адсорбируются скоагулированные микрочастицы латекса. На снимках просматриваются и отдельные частицы размером 0,1 мкм, по-видимому, относящиеся к первичным глобулам латекса (рис. 41, *б*, *в*). На рис. 41, *г* представлена электронная фотография отдельной капли смолы на стадии пленкообразования (при испарении дисперсионной среды), на поверхности которой просматриваются очень мелкие частицы, а по краям обволакивающая их пленка из коалесцирующих микрочастиц латекса. Со временем этот процесс завершается формированием композитного покрытия с практически бездефектной однородной структурой (рис. 41, *д*).

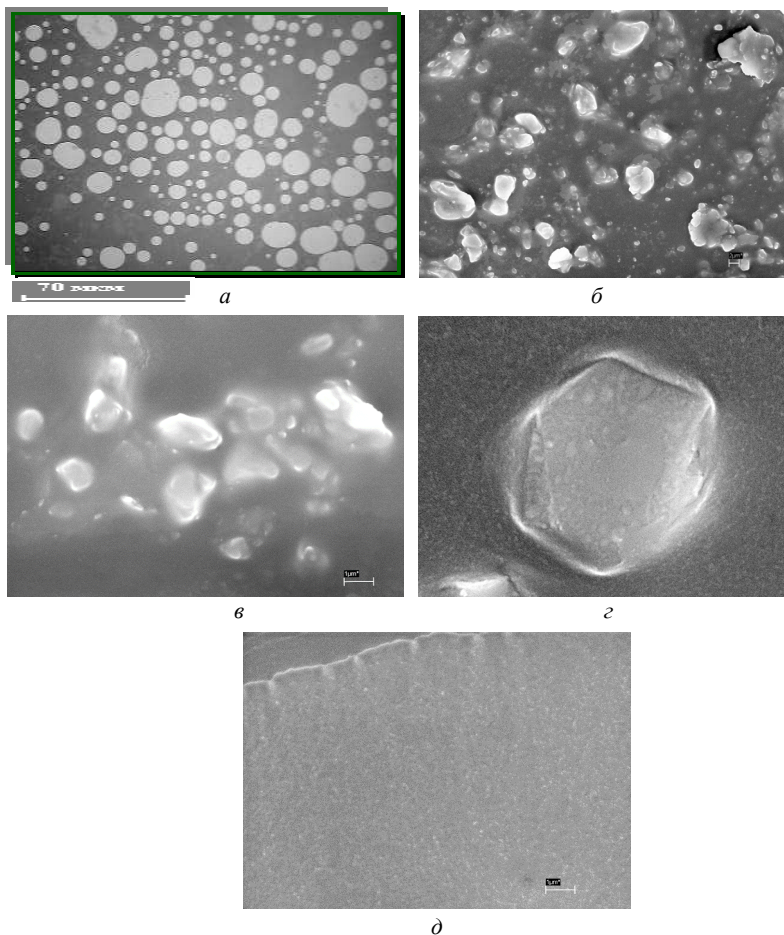


Рис. 41. Электронные снимки пленок из ВД ЭС и покрытия от времени его формирования при испарении растворителя (воды):
а – 2 мин; *б* – 10 мин; *в* – 20 мин; *г* – 30 мин; *д* – 1 сут

Таким образом, анализ полученных результатов позволил выявить существование удовлетворительной корреляции между АУ исследуемых дисперсий их электрокинетическими свойствами, а также характером зависимости скорости деформации от напряжения сдвига. Повышенная устойчивость ВД ЭС в присут-

ствии микрочастиц некоторых сополимеров объясняется одновременным действием электростатического, структурно-механического и гидродинамического факторов устойчивости.

Выявлен характер локализации микроглобул латекса в смешанных дисперсиях относительно капель ЭО с образованием своеобразной сферы взаимодействующей с каплями через прослойки дисперсионной среды (гетероадагуляция), состоящие из водного раствора эмульгатора НПА. Коагуляции макрокапель системы, вызванной испарением растворителя, предшествует прорыв этой прослойки и гетероадагуляции микрочастиц латекса на их отдельных участках.

В последнее время микрогели на основе сшитых полимеров привлекают широкое внимание в основном благодаря их способности стабилизировать пены и эмульсии. Подобное достигается в результате стерического отталкивания или действий электростатических и капиллярных сил между микрочастицами на межфазной поверхности. Исследования с помощью сканирующей электронной криомикроскопии показали, что при адсорбции на границе двух флюидных фаз частицы, образованные сшитыми полимерами, теряют сферическую форму, характерную для них в объеме дисперсии, и «растягиваются» вдоль поверхности, сохраняя при этом достаточно плотное ядро. Макромолекулы или их ассоциаты на поверхности микрочастиц оказываются сильно вытянутыми и образуют на границе фаз упругую пленку, препятствующую коалесценции капель дисперсии [205–207].

ГЕТЕРОКОАГУЛЯЦИЯ В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ И МИНЕРАЛЬНЫХ ПОРОШКОВ

Особый интерес представляет реологическое поведение концентрированных органо-минеральных дисперсий в зависимости от ряда факторов, важнейшими из которых являются: концентрация минеральной и органической фаз, дисперсность, анизотропность частиц, природа дисперсионной среды и др. [208–210].

Известно, что с возрастанием объемного содержания твердой фазы вплоть до некоторой критической концентрации структурообразования происходит плавное изменение свойств системы. При дальнейшем повышении концентрации ДФ вследствие увеличения количества межчастичных контактов и формирования сплошной пространственной структурной сетки структурно-механические свойства дисперсии кардинально изменяются [211–214].

В отличие от рассмотренных выше разбавленных дисперсий седиментационная (кинетическая) устойчивость высококонцентрированных систем, как правило, обеспечивается прочностью возникающих структур, удерживающих частицы или их агрегаты в структурной сетке. Вместе с тем для таких случаев решающую роль приобретает динамическая структурная устойчивость (устойчивость к внешним воздействиям).

Таким образом, если основные свойства низкоконцентрированных дисперсий (агрегативная и седиментационная устойчивость) в значительной степени определяются соотношением взаимодействия частиц и степенью их участия в броуновском движении, то в концентрированных и высококонцентрированных системах определяющее значение приобретает соотношение между потенциальной энергией взаимодействия частиц и кинетической

энергией, сообщаемой им внешними механическими воздействиями. В связи с этим регулирование устойчивости таких композиций и управление процессами структурообразования основано на сочетании механических воздействий и варьирования прочности сцепления в контактах между частицами, а также путем изменения природы поверхности частиц и т. п. [215–245].

Фундаментальные исследования, проведенные школой академика П. А. Ребиндера, послужили основой для разработки большого числа высокоэффективных технологий. В работах Ф. Д. Овчаренко, М. П. Воларовича, И. И. Лиштвана и других ученых сформулированы теоретические основы структурообразования природных дисперсных систем, созданы приборы и унифицированные методы исследования их структурно-механических и реологических свойств.

В более ранних работах была сделана попытка объяснить сдвиговое разжижение в синтетических латексах без привлечения концепции агрегирования. Авторы считали, что высокая вязкость при низкой скорости течения обусловлена хаотическим расположением частиц (сфер) вследствие броуновского движения. При высоких скоростях сдвига возникает упорядоченное расположение частиц в виде некоторых слоев, поэтому вязкость системы уменьшается с ростом скорости сдвига. Позднее было введено представление о дублетах, возникающих в результате притяжения. Разрушение дублетов приводит к сдвиговому разжижению. Предполагалось, что модели сфер можно использовать в случае коллоидных дисперсий (синтетических латексов), где межчастичное взаимодействие «подавлено» за счет введения электролита или при использовании органической жидкости в качестве дисперсионной среды.

Авторами работ [246, 247] показано, что течение агрегированных систем подчиняется обобщенной микрореологической модели Кэссона, позволяющей описывать как нелинейное пластичное, так и псевдопластичное течения.

В основу модели положены следующие предположения:

в структурированной системе существуют агрегаты, возникшие в результате столкновений частиц при броуновском движении, при сдвиговом течении и при седиментации;

агрегаты двигаются как независимые единицы течения до столкновения с другими агрегатами (или частицами);

агрегаты вращаются и способны разрываться под действием растягивающих гидродинамических сил;

при столкновении агрегаты способны объединяться;

линейные размеры агрегатов находятся в интервале от минимального размера отдельной частицы до максимального размера агрегата, при превышении которого агрегат способен разрываться;

при увеличении скорости сдвига линейные размеры агрегата уменьшаются;

в пределе бесконечной скорости сдвига все агрегаты разрушаются до отдельных частиц.

Обобщенное уравнение Кэссона позволяет проанализировать все три вида течения, наблюдаемого в конкретной суспензии: ньютоновское течение при низкой концентрации частиц, нелинейное пластичное и псевдопластичное течения при высокой концентрации ДФ.

В [248] при рассмотрении свойств деионизированного полистирольного латекса показано, что обобщенное уравнение Кэссона может быть применимо для анализа течения систем, которые обычно описывают с помощью модели «твердых» или «мягких» сфер.

Вязкость латексов, как и большинства других гидрозолей, зависит при прочих равных условиях от свойств защитных слоев на поверхности частиц ДФ. Изучение реологических свойств синтетических латексов позволяет получать ценные сведения о некоторых параметрах этих слоев, в частности об их толщине и степени гидратации.

Так, в работе [235] экспериментально и теоретически исследована концентрационная зависимость сдвиговой вязкости суспензии полистирольного латекса. При малых скоростях сдвига и при концентрации латекса выше 8 об.% наблюдалось предельное напряжение сдвига. При больших скоростях – вязкость перестает зависеть от скорости сдвига. Авторами предлагается теория, согласно которой глобально упорядоченная структура латекса разбивается на упорядоченные домены, размер которых уменьшается с ростом скорости сдвига.

Авторами [249, 250] изучалась относительная вязкость смеси монодисперсных латексов полистирола и полиметакрилата от концентрации твердой фазы (до 70 %) при варьируемых диаметрах частиц и их соотношении. Отмечается, что при замещении 25 % крупных частиц более мелкими может происходить как рост относительной вязкости, так и ее снижение. При большем содержании мелких частиц отмечен только рост относительной вязкости. Эти зависимости объясняются возможной плотной упаковкой частиц, характерной для систем с бимодальным распределением частиц по размерам.

Как правило, коммерческие синтетические латексы содержат не менее 40 % полимера и обнаруживают неньютоновское поведение, проявляющееся, с одной стороны, в отклонениях от прямолинейной зависимости напряжение – скорость сдвига при невысоких сдвиговых усилиях, а с другой, – в заметной тиксотропии (изменение этой зависимости во времени). Несмотря на несомненную практическую важность данного факта, теория неньютоновского поведения коллоидных дисперсий полимеров находится пока на сравнительно низкой ступени развития, что связано со следующими причинами:

нет единого прибора, позволяющего осуществлять воспроизводимые и легко интерпретируемые измерения в широких пределах скоростей сдвига;

на образование и разрушение обратимых структур, ответственных за отклонения латексов от ньютоновского течения, могут влиять множество различных факторов, таких как величина глобул и их распределение по размерам, природа и количество стабилизаторов (эмульгаторов и защитных коллоидов), степень их гидратации и взаимодействия друг с другом и с поверхностью полимерных частиц, соотношение фаз, полярность полимера и наличие в нем функциональных групп, заряд частиц и структура ДЭС, концентрация в водной фазе неповерхностно-активных электролитов, значение pH, температура, структура самой воды в межглобулярном пространстве и т. д.

Установлено, например, что абсолютная ньютоновская вязкость полистирольных латексов монотонно возрастает по мере

добавления к ним эмульгаторов. При небольших добавках, пока эмульгатор способен адсорбироваться на поверхности частиц этот эффект невелик. Однако после насыщения адсорбционного монослоя и появления мицелл в водной фазе он становится весьма существенным за счет резкого повышения вязкости дисперсионной среды; одновременно сильно увеличивается и структурная вязкость системы. При прочих одинаковых условиях природа эмульгатора, образующего адсорбционный слой, также оказывает влияние на реологическое поведение латекса в связи с неодинаковой в разных случаях эффективной толщиной этого слоя и степенью его гидратации [251].

Исследование структурно-механических свойств ВД композиций, представляющих собой смесь полимерных (органических) и минеральных дисперсий, имеет важное фундаментальное и прикладное значение. Процесс образования и разрушения структурной сетки лежит в основе технологических режимов изготовления, транспортирования и нанесения основных представителей этого вида систем – ВД ЛКМ.

В практике работы с концентрированными синтетическими латексами (широко применяемыми в качестве пленкообразователей ВД ЛКМ) хорошо известно, что при равных объемных долях полимера вязкость латексов тем ниже, чем крупнее частицы и шире их распределение по размерам. Вязкостные характеристики этих коллоидных систем можно изменять в широком диапазоне, вводя различные реологические добавки [236–239].

Авторами [238–241] показано, что измерение вязкости латексов, содержащих фракции двух размеров в разных долях при одной и той же суммарной концентрации представляет собой чувствительный метод изменения реологических свойств многокомпонентной системы.

Реологические свойства пигментированных ВД полимеров определяются как реологическими свойствами жидкой фазы (растворов олигомеров, полимеров или их ВД) [252–254], так и прочностными свойствами коагуляционно-тиксотропной структуры, образованной частицами пигментов и наполнителей [255,

256]. Зависимость вязкости концентрированных пигментированных систем от содержания твердой фазы имеет сложный характер, так как на нее дополнительно влияют размеры и форма минеральных частиц. В [257] исследовали структурные и реологические особенности дисперсий поливинилацетата (ПВА), содержащих натриевый монтмориллонит (ММТ) в широком диапазоне концентраций. Показано, что в присутствии ММТ происходит образование трехмерной сетки в объеме смешанной дисперсии, что сопровождается кинетической стабилизацией полимерных глобул по отношению к седиментации благодаря формированию между ними слабых коагуляционных контактов. При введении в ПВА более 0,4 мас.% ММТ наблюдается переход ньютоновского в вязкопластичное состояние дисперсий и появление гистерезиса на кривых течения. Концентрационные зависимости наибольшей ньютоновской вязкости, предела текучести, а также модуля упругости проходят через максимум при содержании ММТ в дисперсии 1,2 мас.%. При высоких концентрациях ММТ на дифрактограммах наблюдаются две различные структуры ММТ соответствующие, по-видимому, интеркаляции различных компонентов дисперсии ПВА (полимер, пластификатор, стабилизатор) в межслоевое пространство глинистого минерала. При этом «конкуренция» между данными компонентами дисперсии различной полярности, совместно интеркалирующимися в ММТ, обуславливает изменение относительной интенсивности рефлексов двух фаз при изменении концентрации ММТ в системе.

Таким образом, на основании анализа представленных литературных данных можно заключить, что те малочисленные работы, посвященные исследованию смешанных ВД латексов и минеральных веществ, носят фрагментарный характер, ограничиваются изучением случаев гетероадагуляции зольей минеральных частиц, имеющих размер в 10 и более раз меньший (чаще всего золи SiO_2 , ММТ или металлов), чем латексные глобулы. Результаты исследований таких модельных систем сложно распространить на большинство реальных ВД композиций, широко применяемых при решении многих технических задач, в которых

частицы минеральной ДФ, наоборот, значительно превышают размеры латексных и составляют 1–50 мкм.

Ранее мало внимания оказывалось систематическому исследованию концентрированных смешанных дисперсных систем такого рода с обсуждением характера получаемых реологических кривых и попыткой применить для их описания известные реологические уравнения.

Еще одно несоответствие практике при исследовании концентрированных смешанных дисперсных систем состоит в том, что они включают предварительно полученные относительно устойчивые дисперсии полимеров и минеральных порошков. При изготовлении же применяемых на практике ВД материалов минеральные порошки зачастую диспергируются непосредственно в латексах, а регулирование устойчивости осуществляется либо путем локализации в приповерхностном слое частиц минералов полимерных глобул, либо за счет десорбируемых с их поверхности ПАВ и образованием ДЭС. Существенное влияние на устойчивость таких смешанных систем, получаемых диспергированием порошков в латексных средах, может оказывать характер распределения масс частиц по размерам. Однако, к сожалению, этот проблемный вопрос в литературе практически остается без ответа.

3.1. Особенности структурообразования в модельных индивидуальных дисперсиях полимеров и содержащих минеральные порошки

При выборе пигментов и наполнителей для ВД материалов приходится решать проблемы, связанные с их коллоидно-химической устойчивостью, а также с определением уровня наполнения латексных дисперсий минеральными добавками.

Смешанные дисперсные системы такого типа в большинстве случаев менее стабильны, нежели индивидуальные, что вызвано неодинаковой адсорбцией поверхностно-активных стабилизаторов на межфазных границах различной химической природы, различными размерами частиц ДФ, их отличающейся химиче-

ской природой и зарядом. Это приводит к тому, что межфазное натяжение на границе пигмент (наполнитель)–вода, как правило, выше, чем на границе латексная глобула–вода, поэтому адсорбционное равновесие смещено в сторону большей адсорбционной насыщенности на первой межфазной границе. Кроме того, известны случаи взаимной гетерокоагуляции разнородных частиц, имеющих одноименный заряд [257].

В исследованных нами разбавленных смешанных дисперсиях латексов и минеральных порошков (гл. 2) процессы гетероадагуляции коллоидных частиц латексов на более крупных частицах минералов сопровождались как повышением, так и снижением агрегативной и седиментационной устойчивости в зависимости от рН среды, природы и концентрации ДФ [258, 259]. Взаимодействию частиц ДФ в таких системах в определенной степени препятствует участие их в броуновском движении (глобулы латекса и отдельные минеральные частицы, имеющие коллоидные размеры менее 1 мкм), что приводит к установлению в системе седиментационно-диффузного равновесия.

В концентрированных системах подобного типа из-за образования контактов между частицами, сила взаимодействия в которых превышает энергию тепловых колебаний, их прочность определяется суммой энергии механических воздействий и тепловых колебаний частиц. В связи с этим выбор формы и интенсивности механических воздействий на такие дисперсные системы приобретает важное значение для исследования не только их структурно-реологических свойств, но и с целью определения оптимальных условий изготовления, транспортирования и нанесения разрабатываемых на их основе различных пигментированных ВД материалов.

Теория течения структурированных и твердообразных систем, развитая Г. М. Бертеневым и А. В. Ермиловой на основе представлений Я. А. Френкеля, не позволяет производить необходимые расчеты с применением известных уравнений для полных реологических кривых. Такие уравнения для смешанных дисперсий лиофобных (латексных) и лиофильных (минеральных) веществ до сих пор не получены, и это, несмотря на широчайшее

практическое применение таких систем в различных областях техники.

Для приготовления модельных смешанных концентрированных дисперсий использовали минеральные порошки (каолин, TiO_2 , кальцит) и ВД латексов (АК и СБ) с заданным значением $\text{pH} = 9,5$. Такое значение pH дисперсионной среды, как установлено ранее (гл. 2), является предпочтительным для получения систем с повышенной агрегативной и седиментационной устойчивостью.

Экспериментальным путем были получены кривые вязкости

$$\eta = f(P_r)$$

и течения

$$D_r = f(P),$$

где D_r – скорость деформации, с^{-1} ; P – напряжение сдвига, Па; η – эффективная вязкость, Па·с. При этом соблюдали стационарный режим в диапазоне установившихся скоростей сдвига $0\text{--}300 \text{ с}^{-1}$. Использовали методику при $D_r = \text{const}$ (деформирование в каждом опыте с заданной D_r , поддерживаемой для всего данного опыта постоянной).

На рис. 42 изображены реологические кривые для индивидуальных латексных систем с различной степенью их разбавления (содержания ДФ). Промышленные дисперсии полимеров сравнимых видов (кривая 3) представляют собой вязкопластичную (АК) и квазипластичную (СБ) системы с условными статическими пределами текучести (ползучести) P_{k1} равными 2,3 и 2,4 Па соответственно. Особенно существенным образом разбавление сказывается на реологическом поведении АК латекса. Так, при концентрации дисперсии латекса 25 об.% (такое количество данного пленкообразователя рекомендуется применять для получения ВД материалов) P_{k1} падает более чем на порядок. Реологическое поведение обеих двукратно разбавленных дисперсий латексов близко к поведению ньютоновских жидкостей. Пленкообразующие системы такой концентрации применяли в дальнейших исследованиях, так как можно полагать, что взаимодействие между собой глобул латекса не вносит заметного вклада в процесс структурообразования в смешанных дис-

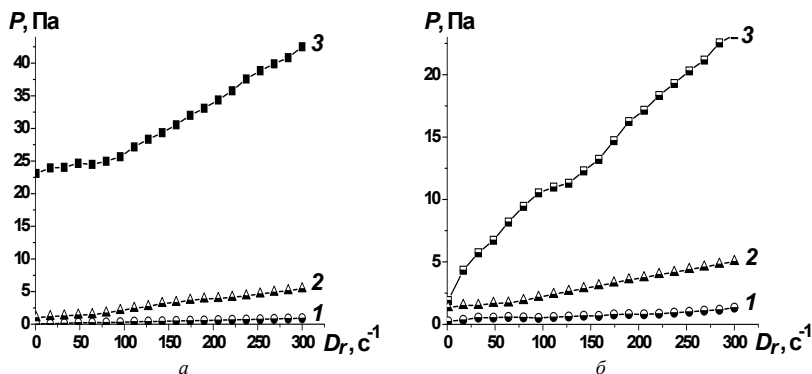


Рис. 42. Реологические кривые дисперсии АК (а) и СБ (б) с различной концентрацией полимера, об.‰: 1 – 24; 2 – 41; 3 – 49

персиях и их реологическое поведение будет в основном определяться образованием контактов между минеральными частицами и минеральными частицами и глобулами латекса.

На рис. 43–45 приведены кривые зависимости эффективной вязкости смешанных дисперсий от скорости сдвига и содержания минеральной фазы. Для них характерно значительное падение η уже на начальных участках деформирования (при относи-

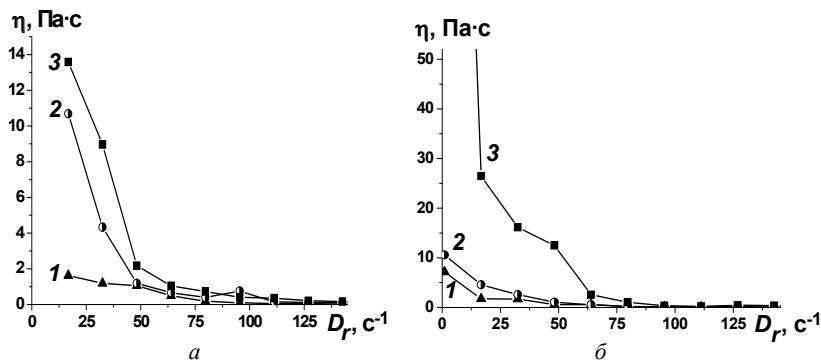


Рис. 43. Зависимость вязкости (η) от скорости деформации (D_r) и от содержания каолина в смешанных дисперсиях: а – каолин–АК; б – каолин–СБ; концентрация каолина, об.‰: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

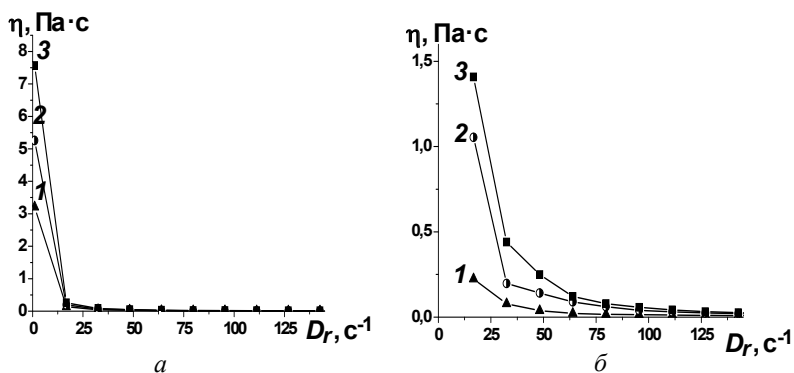


Рис. 44. Зависимость вязкости (η) от скорости деформации (D_r) и содержания TiO_2 в смешанных дисперсиях: а – TiO_2 -АК; б – TiO_2 -СБ; концентрация TiO_2 , об.%. 1 – 4; 2 – 5; 3 – 7

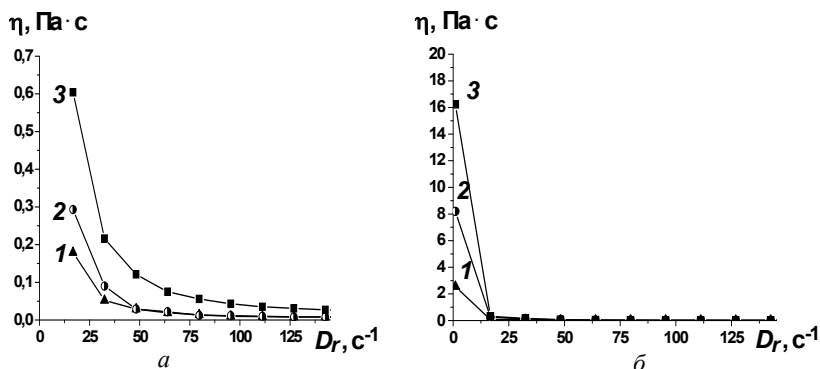


Рис. 45. Зависимость вязкости (η) от скорости деформации (D_r) и содержания кальцита в смешанных дисперсиях: а – кальцит-АК; б – кальцит-СБ; концентрация кальцита, об.%. 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

тельно малых D_r), что вызвано разрывом менее прочных контактов между частицами в агрегатах и ориентацией разрушенных агрегатов в направлении сдвига. При этом чем выше степень наполнения, тем больше крутизна данных кривых, что может свидетельствовать об увеличении числа контактов в структуре с ростом концентрации порошков.

Эффективная вязкость смешанных дисперсий существенно зависит от химической природы, формы и размеров минеральных частиц и химической природы латекса. Так, для наиболее концентрированных систем (7–11 об.% минеральной ДФ) эффективная вязкость в выбранном сдвиговом режиме изменялась следующим образом: АК–кальцит (от 0,6 до 0,05 Па·с); АК–TiO₂ (от 8,5 до 0,1 Па·с); АК–каолин (от 14 до 0,1 Па·с); СБ–кальцит (от 16 до 0,1 Па·с); СБ–TiO₂ (от 1,4 до 0,3 Па·с); СБ–каолин (от 210 до 0,1 Па·с). Обращает на себя внимание существенная зависимость от химической природы минеральных и латексных частиц условной вязкости практически неразрушенной структуры η_0' (разница в величине η_0' достигает почти трех порядков) и в то же время близость значений η_m (практически разрушенной структуры).

Учитывая тот факт, что условное значение η_0 двукратно разбавленных индивидуальных дисперсий полимеров АК и СБ (24 об.% полимера) находится на уровне 0,25 Па·с, то можно полагать, что прочность образующейся коагуляционной структуры в смешанных дисперсиях будет определяться в основном взаимодействием минеральных и минерал-органических (композитных) частиц между собой.

Наиболее высокой структурирующей способностью из исследуемых минеральных порошков обладает каолин. Так, деформирование системы СБ–каолин, включающей 11 об.% минерала в диапазоне 0–300 с⁻¹, приводит к снижению эффективной вязкости более чем на три порядка. Причиной такого высокого структурирующего действия этого минерала является анизометричная форма его первичных частиц и наиболее низкий из всех порошков заряд поверхности при рН = 9,5.

Из рис. 46–48 следует, что зависимость P от D_r для данных систем носит неоднозначный (аномальный) характер. Это проявляется в наличии спада P при относительно низких D_r и его некоторое увеличение в широком интервале дальнейшего роста скорости деформации, особенно четко просматривается для системы СБ–каолин (рис. 42, б). Так, при соотношении жидкость–твердое (ЖТ) в диапазоне 0,7÷1,2 и при критической D_{rc} , равной

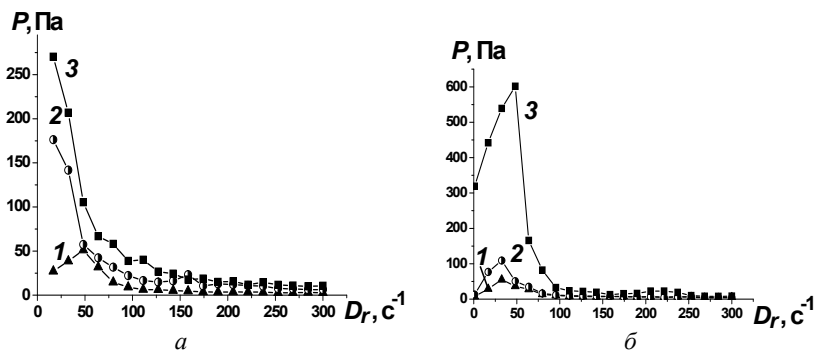


Рис. 46. Реологические кривые с различным содержанием каолина в смешанных дисперсиях: *a* – каолин–АК; *б* – каолин–СБ; концентрация каолина, об.%, 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

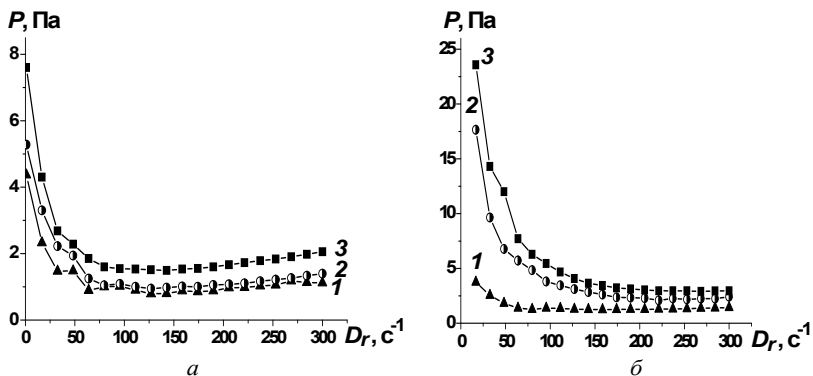


Рис. 47. Реологические кривые с различным содержанием TiO_2 в смешанных дисперсиях: *a* – TiO_2 –АК; *б* – TiO_2 –СБ; концентрация TiO_2 , об.%, 1 – 4; 2 – 5; 3 – 7

50 с^{-1} , наблюдается аномальное падение P почти до нулевого уровня. Течение абсолютно различающихся по своему составу систем с такой же зависимостью впервые было обнаружено и объяснено В. П. Павловым и Г. В. Виноградовым. В частности, они указывали на то, что при увеличении $D_r > D_{rc}$ напряжение сдвига значительно меньше P_c , соответствующего этой критической точке. Этот резкий спад напряжения сдвига в потоке при

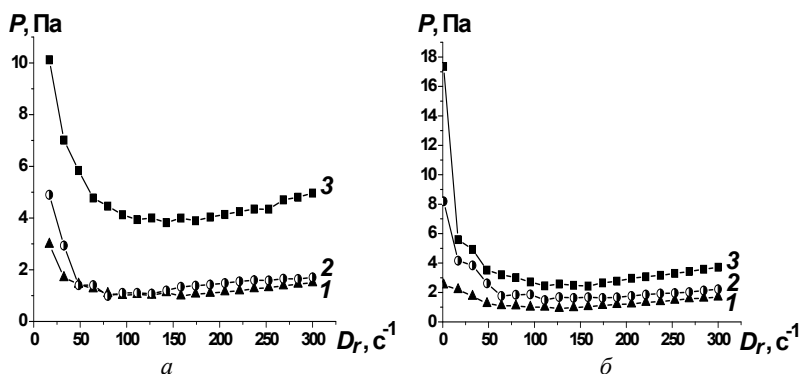


Рис. 48. Реологические кривые с различным содержанием кальцита в смешанных дисперсиях: *а* – кальцит–АК; *б* – кальцит–СБ; концентрация кальцита, об.‰: 1 – 6; 2 – 8; 3 – 11

$D_r = D_{rc}$ обусловлен в деформируемой системе образованием двух локальных объемов, ограниченных поверхностью скольжения, что характерно для разрыва сплошности дисперсной системы.

Полученная нами зависимость на рис. 46–48 является подтверждением того, что разрыв сплошности может произойти в любых вязких средах при условии превышения скорости роста напряжения над скоростью их релаксации. Отличие высоконаполненных структурированных систем от истинных жидкостей с очень малым периодом релаксации (10^{-5} – 10^{-11} с) состоит в том, что вследствие больших периодов релаксации (десятки секунд и выше) разрыв сплошности может произойти даже при очень низких D_r . Это объясняет также тот факт, что для исследуемых здесь систем (кроме СБ–каолин) в выбранном диапазоне деформирования не удалось зафиксировать начальный участок реологических кривых, отображающий вначале некоторый рост P с увеличением D_r до D_{rc} .

Регулирование режима деформирования в сторону сокращения диапазона скоростей сдвига не выявило заметных изменений в характере хода реологических кривых смешанных дисперсий TiO_2 (рис. 49).

Можно предположить, что разрыв сплошности в этих системах реализуется по их дефектам в виде крупных неоднородностей

(скопление минеральных частиц) и контактов между разнородными частицами твердой фазы. Подобный процесс может иметь место в ходе получения дисперсных систем с использованием частиц с разными свойствами и размерами. Так, известно, что по мере оседания крупной частицы (агрегата) под действием силы тяжести происходит деформация структурной сетки, возникают уплотнения структуры вблизи этой частицы [211].

Характерный признак разрыва сплошности коагуляционных структур состоит в полной или частичной потере их способности к тиксотропному залечиванию (восстановлению) структуры в зоне разрыва. Наблюдаемое для данных систем полное прекращение или незначительное увеличение P с ростом скорости деформации объясняется, по-видимому, тем, что при возникновении разрыва сплошности сдвиг не распространяется от поверхности разрыва на весь объем смеси, а локализуется вблизи границ разрыва.

Появление разрыва сплошности внутри вязко-пластичных систем данного вида приводит к важным следствиям: а) для таких систем реальное предельное (изотропное) разрушение структуры не может быть достигнуто и поэтому невозможно для них при существующих условиях получить полную реологическую кривую; б) возникновение разрывов сплошности при малых D_r является основной причиной неэффективности технологических процессов, осуществляемых при сдвиговых деформациях с целью смешения или гомогенизации подобных многокомпонентных систем. Следовательно, на завершающих стадиях образования двухфазных дисперсных систем (Т-Ж) достижение предельной

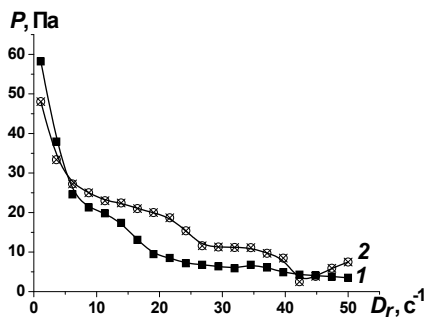


Рис. 49. Реологические кривые смешанных дисперсий латексов и TiO_2 : 1 – $\text{TiO}_2\text{-СБ}$; 2 – $\text{TiO}_2\text{-АК}$; концентрация TiO_2 – 5 об.%

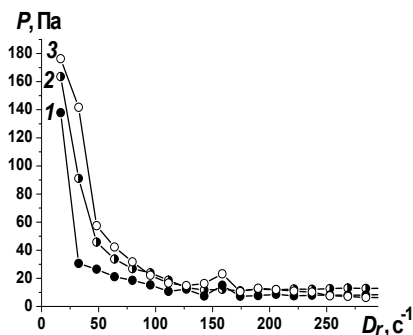


Рис. 50. Реологические кривые дисперсии каолин-АК с диспергатором «Метолат 514»; содержание диспергатора, об.‰: 1 – 0,26; 2 – 0,13; 3 – 0

кислоты) в систему видимого эффекта не произвело (рис. 50).

Как видно из рис. 50, введение диспергатора позволяет лишь несколько снизить начальные значения напряжений от 180 Па (в системе без диспергатора) до 140 Па в системе с содержанием «Метолат 514» (0,26 об.‰), но ход реологических кривых существенно не изменился.

Наряду с реологическими исследованиями при варьлируемых скоростях деформации важно иметь данные о седиментационной устойчивости концентрированных суспензий. Для этого определялось ВПО для смешанных суспензий, содержащих каолин. Суспензии во всех исследованиях имели заданное значение $pH = 9,5$ и концентрацию латекса 24 об.‰.

Из рис. 51 следует, что системы АК-каолин и СБ-каолин имеют различный характер седиментации. В АК-каолин (рис. 51, а) ВПО мало зависит от концентрации минеральной части и достигается быстро (в течение 2 сут). С увеличением содержания каолина относительный объем осадка в смешанных дисперсиях уменьшается. Это может свидетельствовать о том, что в системе АК-каолин с увеличением содержания ДФ усиливается межчастичное взаимодействие, приводящее к уплотнению осадка за счет вытеснения дисперсионной среды из межчастичного пространства (синерезис).

однородности смешанных дисперсий латексных и минеральных веществ с применением классических методов смешения (в лопастных смесителях) принципиально невозможно.

Для достижения однородности системы зачастую прибегают к проведению дополнительных процессов (ультразвуковая обработка) или введению диспергаторов. В данном случае введение анионного диспергатора «Метолат 514» (соль поликарбоновой

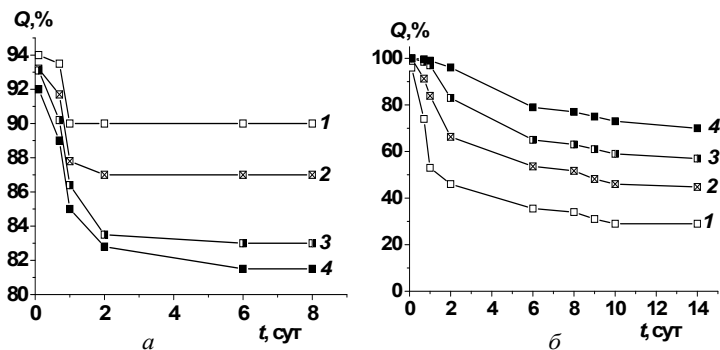


Рис. 51. Изменение относительного объема осадка суспензий каолина в латексах: а – АК; б – СБ; концентрация каолина, об.%. 1 – 6; 2 – 8; 3 – 10; 4 – 11

В системе СБ–каолин (рис. 51, б) ВПО достигается через 10 сут. К тому же характерна обратная зависимость изменения $Q, \%$: с ростом концентрации ДФ относительный объем осадка, наоборот, уменьшается, что свидетельствует о повышении седиментационной устойчивости, обусловленной образованием структурной сетки, удерживающей частицы каолина. Это подтверждается также данными рис. 46.

На рис. 52 представлена зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной фазы для наполненных этими порошками дисперсий латексов. Такие зависимости были получены при фиксированной скорости сдвига, равной 32 с^{-1} .

Из рис. 52 следует, что для случаев, исключая АК– TiO_2 (рис. 52, кривая 1), после превышения $\varphi > 4\div 6$ об.% наблюдается отклонение реологического поведения систем от описываемого уравнением Эйнштейна. Наиболее ярко это выражено для дисперсий СБ–каолин, СБ– TiO_2 , что объясняется, по-видимому, анизометричностью частиц глинистого минерала, сравнительно малым размером частиц диоксида титана, а также низкой величиной электрокинетического потенциала микроглобул СБ (факторов, определяющих межмолекулярное взаимодействие между разнородными частицами концентрированных смешанных дисперсий) [260, 261].

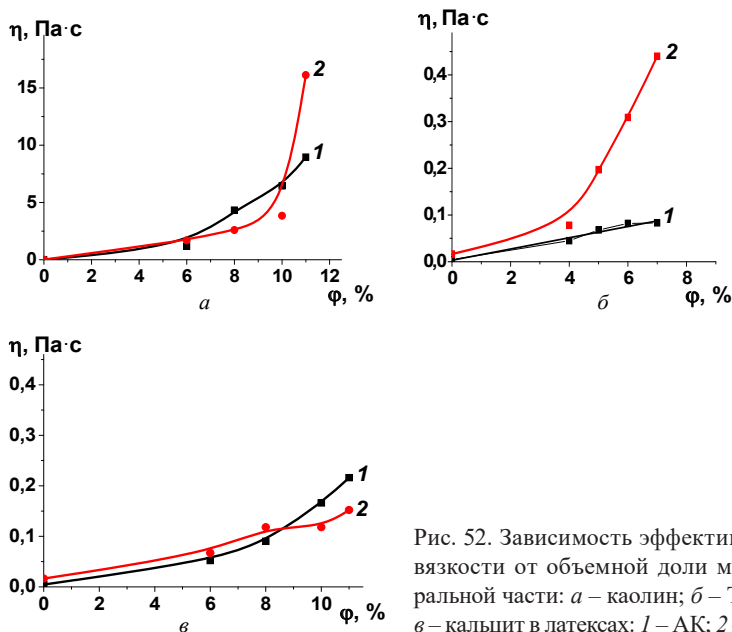


Рис. 52. Зависимость эффективной вязкости от объемной доли минеральной части: *a* – каолин; *б* – TiO_2 ; *в* – кальцит в латексах: 1 – АК; 2 – СБ

Таким образом, процесс сдвиговой деформации в стационарных условиях структурированных смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков характеризуется неоднозначной зависимостью между скоростью деформации и напряжением сдвига, поэтому для описания их реологических кривых не применимы без необходимой корректировки известные модели Максвелла и Бингама–Шведова.

3.2. Влияние химической природы и концентрации минеральных наполнителей на реологическое поведение пигментированных латексов

С увеличением концентрации ДФ в дисперсных системах усиливаются межчастичные контакты с образованием коагуляционных двумерных, а затем и трехмерных структур. В связи с этим важный научный и практический интерес вызывает вы-

яснение характера реологического поведения их в процессах переработки и применения, в ходе которых они подвергаются различным по интенсивности механическим воздействиям: перемешиванию, диспергированию, транспортировке по трубопроводам, нанесению на поверхности окрашиваемых изделий и т. д.

При создании рецептур, в частности ВД ЛКМ, часто прибегают к использованию смесей наполнителей (как правило, с различной формой первичных частиц) и различного типа структурирующих добавок (СД), что позволяет управлять седиментационной и агрегативной устойчивостью и структурно-реологическими параметрами композиций [262, 263]. Для обеспечения хорошей растекаемости ЛКМ необходимо, чтобы его вязкость сохранялась достаточно низкой так долго, пока под действием поверхностного натяжения могла сформироваться цельная пленка с ровной, гладкой поверхностью. Однако под действием сил сдвига на вертикальной поверхности могут образовываться различного рода подтеки. Для большинства ЛКМ предпочтительным является псевдопластическое поведение: при низкой скорости сдвига вязкость достаточно велика, что позволяет избежать седиментации и придать материалу хорошие свойства – не образовывать неоднородности и подтеки при нанесении композиции, особенно на вертикальные поверхности. При высоких скоростях сдвига (нанесение методом распыления) вязкость может падать на порядок и более, что приводит часто к снижению АУ системы. Для того чтобы реологические свойства ЛКМ стали более благоприятными, используются структурирующие добавки. Однако ввиду отсутствия систематических исследований по влиянию химической природы структурирующих добавок, концентраций их в составе ВД материалов на реологическое поведение этих сложных систем подбор добавок к тому или иному составу осуществляется часто длительным экспериментальным путем. Весьма мало данных, содержащих информацию о возможности применения известных реологических уравнений состояния для описания реальных лакокрасочных систем или других ВД материалов [253].

Вывод уравнения течения для подобных систем, адекватно определяющего связь между касательным напряжением сдвига и скоростью деформации, весьма сложен из-за влияния на течение их большого количества взаимосвязанных факторов, а также отсутствия общепринятой теории, поэтому приходилось использовать реологические уравнения, представляющие собой эмпирические или полуэмпирические приближения [264].

С целью регулирования структурообразования в исследуемых системах вводили СД с различным характером течения: Акрисол RM 2020 и Тафигель 40 – ньютоновским; Акрисол TT 935 и Тафигель 61 – псевдопластичным. Концентрации варьировали с учетом рекомендаций производителей СД в диапазоне 0,3÷0,7 об.%, pH = 9,5.

Как следует из рис. 53, все СД имеют статический предел текучести P_{k1} , после превышения которого зависимость P от D_r носит пропорциональный характер. Для их описания может быть использовано усредненное уравнение Бингама–Шведова.

Рассчитанные с использованием этого уравнения значения P_{k1} и наибольшей условной эффективной вязкости (η_0') приведены в табл. 17. При повышении концентрации СД от 0,3 до 0,7 об.% значения P_{k1} увеличиваются для Акрисол RM 2020 и Тафигель 40 в 5 раз, для Тафигель 61 – в 3 раза, а наибольшая условная вязкость η_0' практически неразрушенной структуры соответственно в 8,9 и 1,5 раза.

При изучении реологического поведения пигментированных дисперсий минеральная часть была представлена смесью феррит-содержащего пигмента марки «ЖК», микрослюды фракционированной марки MC-05-80 и моногидратом метабората бария при их массовом соотношении 22:54:24 (их суммарное объемное содержание 5,2 %). Латексная часть – смесь дисперсий АК–СБ в массовом соотношении 1:5, изменялась в пределах 15÷30 об.%. В результате того, что объемная доля всех других компонентов (наполнителей, СД) во всех опытах оставалась строго фиксированной, при построении зависимости вязкости от содержания ДФ в данном случае имелась в виду только изменяемая объемная доля латексов.

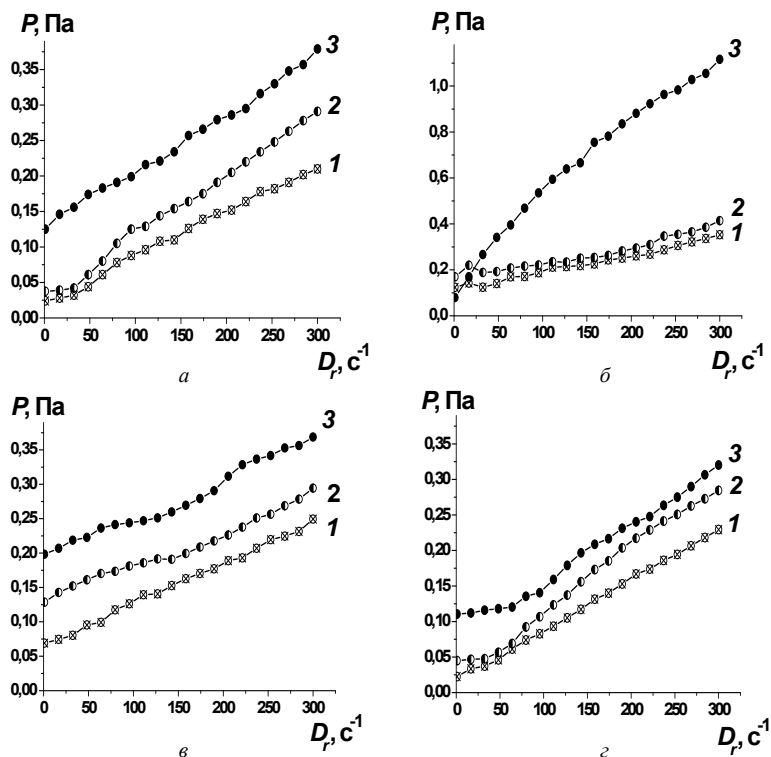


Рис. 53. Реологические кривые ВД индивидуальных структурирующих добавок: *а* – Акрисол RM 2020; *б* – Акрисол ТТ 935; *в* – Тафигель 61; *г* – Тафигель 40; с концентрацией, об.‰: 1 – 0,3; 2 – 0,5; 3 – 0,7

Таблица 17. Реологические параметры индивидуальных дисперсий структурирующих добавок

Наименование	Статический предел текучести, P_k , Па			Вязкость η_0 , Па·с		
	Концентрация модификатора, мас.%					
	0,3	0,5	0,7	0,3	0,5	0,7
Акрисол RM 2020	0,024	0,038	0,125	0,025	0,147	0,192
Акрисол ТТ 935	0,124	0,169	0,200	0,224	0,169	0,079
Тафигель 61	0,069	0,128	0,198	0,099	0,129	0,198
Тафигель 40	0,023	0,045	0,110	0,023	0,045	0,200

На рис. 54 показана зависимость эффективной вязкости от концентрации СД и латекса при постоянной скорости деформации 50 с^{-1} . Смешанные дисперсии, содержащие СД Акрисол RM 2020 и Тафигель 40, подчиняются уравнению Эйнштейна, чего нельзя сказать о системах с Акрисол ТТ 935 и Тафигель 61, имеющих заметные отклонения от линейной зависимости.

Для получения наиболее полной картины реологического поведения исследуемых композиций необходимо иметь представление о виде реологических кривых для систем, не содержащих СД (рис. 55).

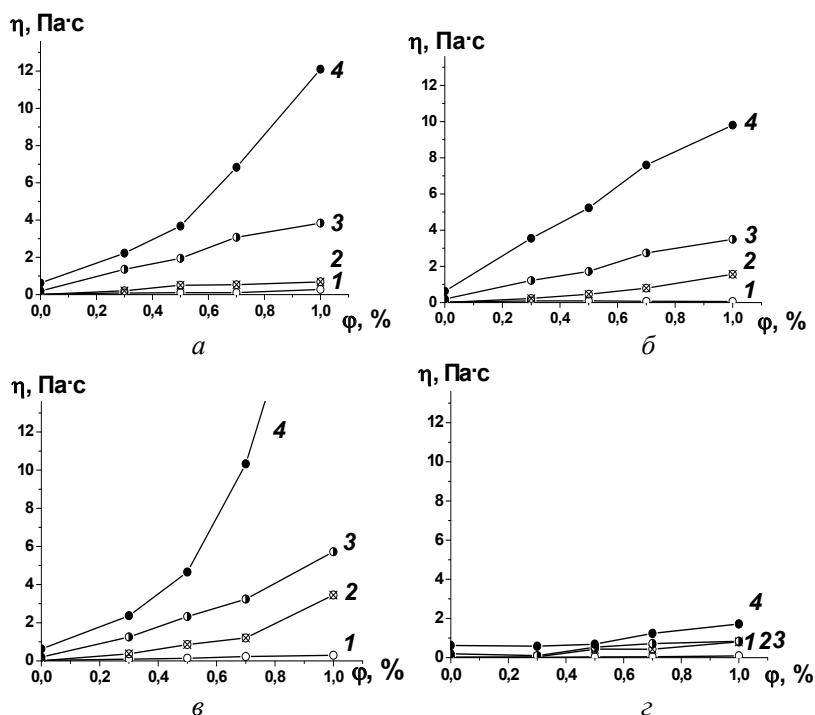


Рис. 54. Зависимость эффективной вязкости ($\eta_{эф}$) от объемной концентрации латекса и структурирующей добавки (ϕ): *a* – Тафигель 61; *б* – Тафигель 40; *в* – Акрисол ТТ 935; *г* – Акрисол RM 2020 в системах с содержанием латекса, об.%; 1 – 15; 2 – 19; 3 – 24; 4 – 29, содержание минеральной части – 5,2 об.%

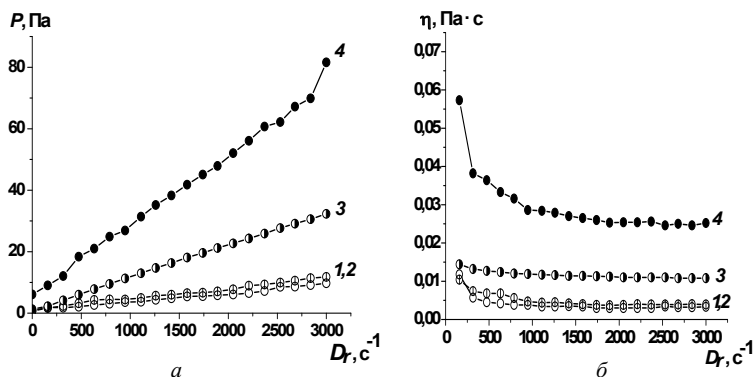


Рис. 55. Реологические кривые пигментированных композиций с различным содержанием латекса: a – напряжение сдвига; b – вязкость; содержание латекса, об.-%: 1 – 15, 2 – 19, 3 – 24, 4 – 29

Анализ рис. 55 показывает, что вязкость данных систем, содержащих не более 24 об.-% латекса, мало зависит от D_r , что может свидетельствовать о характере их течения, близком к ньютоновским жидкостям.

При дальнейшем увеличении концентрации латексов наблюдали плавное снижение $\eta_{\text{эф}}$ от D_r , а на кривой зависимости P от D_r появляется статический предел текучести, равный 6 Па.

На рис. 56, 57 отражены зависимости эффективной вязкости и напряжения сдвига от скорости деформации, которой подвергались исследуемые системы с фиксируемым содержанием СД (0,7 об.-%), минеральной части (5,2 об.-%) и переменной концентрацией латексов (15–29 об.-%). Из анализа реологических кривых следует, что данные системы проявляют свойства вязкопластичных жидких сред с относительно невысокой прочностью. При введении СД повышается вязкость систем и ее зависимость от D_r становится более существенной и при $D_r = 2000 \text{ с}^{-1}$ падение η , например, для системы с добавкой Тафигель 40 и содержанием латексов 29 об.-% (рис. 56, z , кривая 4) весьма значительно (от 4,5 до 0,5 Па·с).

Течение в этих системах, как правило, начинается после преодоления некоторого граничного предела напряжения сдвига –

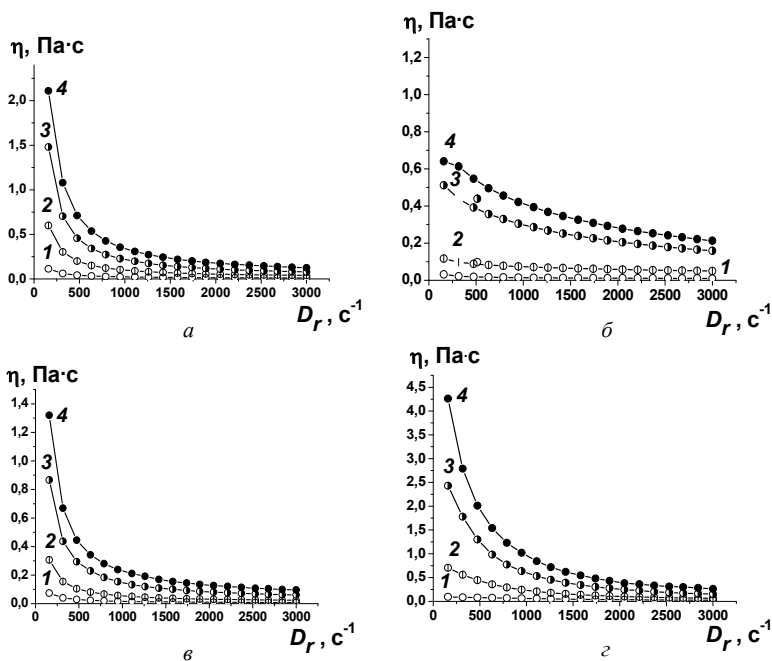


Рис. 56. Зависимость эффективной вязкости от скорости деформации композиций в присутствии 0,7%-ной структурирующей добавки: а – Акрисол ТТ 935; б – Акрисол RM 2020; в – Тафигель 61; г – Тафигель 40; при содержании латекса, об. %: 1 – 15; 2 – 19; 3 – 24; 4 – 29

условного статического предела текучести P_{k1} (ползучести) (рис. 57). Величина P_{k1} существенно зависит от объемной доли латексов (изменяясь симбатно), что свидетельствует об интенсификации процесса структурообразования с ее увеличением.

Наблюдаемое снижение эффективной вязкости (рис. 56) с ростом скорости деформации обусловлено по аналогии с известными системами [229, 213, 251] двумя причинами: размером и геометрией частиц (их анизотричностью) и характером разрушения их агрегатов в структурном каркасе (вторичные и первичные частицы разрушаются не сразу).

Первая причина определяет ориентацию агрегатов частиц вдоль направления потока (движение из хаотичного превраща-

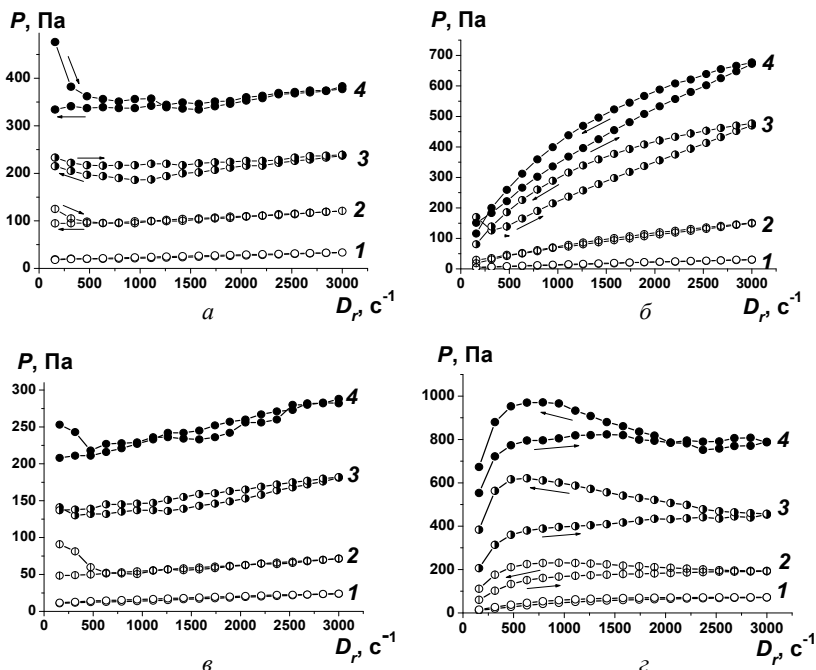


Рис. 57. Реологические кривые композиций в присутствии 0,7 %-ной структурирующей добавки: а – Акрисол ТТ 935; б – Акрисол RM 2020; в – Тафигель 61; г – Тафигель 40; содержание латекса, об. %: 1 – 15; 2 – 19; 3 – 24; 4 – 29

ется в упорядоченное, приводящее к уменьшению вязкости), вторая вызывает увеличение текучести из-за постепенного разрушения агрегатов частиц, движущихся затем как единое целое. Структурный каркас в рассматриваемых системах образуется, по-видимому, в результате взаимодействия частиц минеральной природы, окруженных композитной оболочкой, состоящей из меньших по размеру (на порядок) сферических глобул латексов и растворенных в дисперсионной среде макромолекул СД.

Формально описание таких реологических кривых, как, например, полученных для системы с Акрисол RM 2020 можно провести, применяя модель Шведова–Бингама, которая представляет собой параллельное соединение вязкого ньютоновского

элемента и кулоновского элемента сухого трения [209]. В результате того, что в указанной модели эти элементы включены параллельно, их деформации одинаковы, и напряжения на элементах складываются. Но при этом на кулоновском элементе напряжение не может превышать предельного напряжения сдвига.

В частности, с этой целью может быть использовано уравнение Шведова:

$$\eta_{\text{ш}}^* = (P - P_{k_1}) / D_r,$$

где $\eta_{\text{ш}}^*$ – наибольшая пластическая вязкость Шведова; P_{k_1} – статический предел текучести; P – действующее напряжение сдвига; из которого получаем

$$P = P_{k_1} + \eta_{\text{ш}}^* D_r,$$

или упрощенное Бингамом уравнение пластично-вязкого течения с P_{k_2} (условным динамическим пределом текучести) и наименьшей бингамовской пластической вязкостью $\eta_{\text{б}}^*$, ($P_{k_2} > P_{k_1}$). Это уравнение может быть представлено в следующем виде:

$$P_{k_2} + \eta_{\text{б}}^* D_r.$$

На основании построенных реологических кривых были рассчитаны следующие реологические параметры: η_0 – наибольшая предельная вязкость, т. е. условная постоянная вязкость практически неразрушенной структуры; η_m – наименьшая условная предельная вязкость практически разрушенной структуры; η_0^* и η_m^* – соответственно наибольшая (шведовская) и наименьшая (бингамовская) пластические вязкости; $(\eta_0 - \eta_m)$ – величина, характеризующая аномалию вязкости и твердообразность коагуляционных структур; P_{k_1} и P_{k_2} – условные статический и динамический пределы текучести; P_m – условная граница предельно разрушенной структуры (табл. 18). Из данных таблиц следует, что с ростом концентрации СД и объемной доли латексов наблюдается заметный рост предела текучести P_{k_2} , свидетель-

ствующий о повышении прочности образующихся структур. Об этом также говорит и увеличение значения критерия ($\eta_0 - \eta_m$), наибольшей пластической вязкости Шведова (η^*_{00}) и пластической вязкости Бингама. Для составов, содержащих добавку RM 2020, кроме композиции, включающей 29 об.% латексов, при $D_r = 1700 \text{ с}^{-1}$ достигается предельное разрушение структуры и система ведет себя как ньютоновская жидкость.

Таблица 18. Реологические параметры систем, содержащих Акрисол RM 2020

Содержание ДФ (полимеров), об.%	Содержание структурирующей добавки, мас.%	Вязкость, Па·с					Напряжение сдвига, Па	
		η_0	η_m	η^*_{00}	η^*_m	$\eta_0 - \eta_m$	P_{k1}	P_{k2}
15	0	0,030	0,006	—	—	0,024	0	—
	0,15	0,050	0,009	0,001	0,005	0,041	0	1,8
	0,30	0,050	0,010	0,002	0,005	0,040	0	2,0
	0,50	0,207	0,015	0,002	0,007	0,192	0	3,0
	0,70	0,206	0,017	0,002	0,009	0,189	0	3,3
	1,00	0,038	0,015	0,003	0,015	0,023	0	4,0
19	0	0,008	0,005	0,001	—	0,003	0	—
	0,15	0,085	0,014	0,001	—	0,836	0,10	—
	0,30	0,081	0,017	0,001	0,010	0,064	0,25	2,0
	0,50	2,150	0,070	0,010	0,025	2,080	0,26	22,0
	0,70	4,050	0,101	0,021	0,029	3,950	0,51	32,0
	1,00	9,670	0,220	0,053	0,067	9,450	0,87	40,0
24	0	0,200	0,030	0,001	—	0,170	—	—
	0,15	6,750	0,050	0,032	0,016	—	0,83	18,0
	0,30	0,270	0,081	0,029	0,051	0,189	6,86	20,0
	0,50	0,320	0,140	0,031	0,049	0,180	11,40	40,0
	0,70	3,060	0,370	0,054	0,012	2,690	16,40	92,0
	1,00	4,130	0,450	0,077	0,130	3,680	17,80	136,0
29	0	1,560	0,110	—	—	1,450	—	—
	0,15	2,590	0,160	0,047	0,046	2,430	12,50	30,0
	0,30	8,350	0,160	0,063	0,057	8,190	25,00	44,0
	0,50	15,110	0,280	0,079	0,117	14,830	27,50	60,0
	0,70	30,600	0,600	0,189	0,165	30,000	120,0	162,0

Иную картину наблюдали в композициях, содержащих СД Акрисол ТТ 935, которая сама в индивидуальном виде представляет собой неньютоновскую жидкость с псевдопластичной реологией (рис. 57, а). Для придания текучести системам, содержащим Акрисол ТТ 935, необходимо превысить напряжение сдвига больше некоторого критического P_{k1} , причем с увеличением концентрации латексов предел статического напряжения сдвига (предел ползучести) возрастает еще более значительно – от 20 до 350 Па. Далее с ростом P практически для всех составов наступает такое течение (в интервале скоростей 100–3000 с⁻¹), которое уже не требует дальнейшего заметного повышения интенсивности механического воздействия. Оно осуществляется при почти постоянном P . Попытки применить для таких систем уравнение Шведова–Бингама не увенчались успехом. Наличие установленной зависимости P от D_r становится понятным, если условно разделить общее напряжение сдвига на структурную (не зависящую от D_r) и вязкую (существенно от нее зависящую) составляющие и применить для ее описания уравнение, используемое обычно для пластичных смазок, имеющих подобную зависимость P от D_r , как и представленную на рис. 57, а [265]:

$$P = P_0 + \Phi D^{m-1} D_r + \eta_\infty D_r$$

где $P = P_0$ при $D_r = 0$; Φ – пластическая (структурная) вязкость, которая определяется как $P = P_0$ при $D_r = 1$ и $\eta_\infty D_r \rightarrow 0$, где η_∞ – предельная вязкость системы, совпадающая с вязкостью базовой среды (при $D_r \rightarrow \infty$).

Данное уравнение является усовершенствованным уравнением Гершеля–Балкли, полученного обобщением реологических уравнений неньютоновской (степенной) жидкости Оствальда–Вейля

$$\eta = P/D_r = P_0 = k D^{m-1}$$

и вязко-пластичной среды Шведова–Бингама

$$P = P_0 + \Phi/D^{m-1} D_r$$

или

$$\eta = \eta_0 + \Phi D^{m-1},$$

где Φ – пластическая структурная вязкость, определяется как $P - P_0$ при $D_r = 1$; m – показатель нелинейности кривой течения (отклонение m от единицы характеризует степень отклонения аномальной вязкости от ньютоновской, $m < 1$ для неньютоновских систем); η – эффективная вязкость; η_0 – вязкость при $D_r \rightarrow 0$.

Усовершенствованное уравнение Гершеля–Балкли позволяет описывать два вида течения, наблюдаемых в исследуемых суспензиях: ньютоновское течение при сравнительно низких D_r и нелинейное пластичное течение в условиях скоростных упруго-гидродинамических контактов. При относительно низких скоростях деформации ($D_r < 10^2 \text{ с}^{-1}$) в первой части этого уравнения значимыми являются первые два члена. По-видимому, при более скоростных гидродинамических контактах последний член уравнения может стать сопоставимым по порядку значения со вторым слагаемым, а вкладом первого члена (P_0) можно пренебречь. С использованием построенных кривых зависимости вязкости от скорости сдвига для системы с Акрисол ТТ 935 (рис. 57, а), которые имели вид ниспадающих ветвей с выходом на плато при скорости деформации сдвига, превышающем 1000 с^{-1} , были определены эффективные вязкости при $D_r = 630 \text{ с}^{-1}$ и построена зависимость η от объемной доли латексов в пигментированных системах со СД Акрисол ТТ 935 (рис. 58).

Из рис. 58 следует, что для данного случая наблюдается заметное отклонение от линейной зависимости в области небольших объемных долей ДФ, т. е. экспериментально полученная кривая не подчиняется уравнению Эйнштейна, предсказывающему увеличение вязкости пропорционально объемной доле ДФ. Описан характер зависимости η от ϕ , отображенный на рис. 58

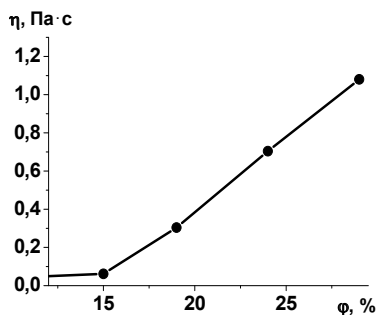


Рис. 58. Зависимость эффективной вязкости от содержания латекса в системе с 0,7 %-ным количеством структурирующей псевдопластичной добавки Акрисол ТТ 935

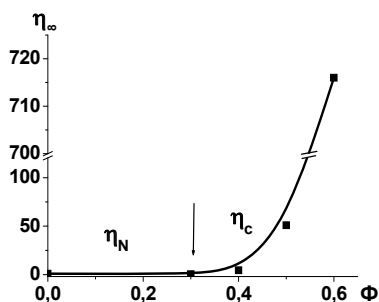


Рис. 59. Зависимость предельного значения вязкости (относительного коэффициента вязкости Кэссона) от величины объемной концентрации латексов

с применением обобщенной модели Кэссона [246, 247, 265]. Исходя из уравнения Кэссона, значение эффективной вязкости при предельно высоких скоростях сдвига описывается следующей формулой:

$$\eta_{\infty} = \eta_0 [1/1 - K\Phi]^{A^*},$$

где η_{∞} – вязкость при предельно высоких скоростях сдвига; η_0 – вязкость при $D_r \rightarrow 0$; Φ – объемная концентрация латексов; K и A^* – коэффициенты, свя-

занные с гидродинамическим воздействием отдельных частиц.

Для используемой смеси ВД полимеров $A^* = 1,7$; $K = 1,6$. Величины η_0 и η_{∞} определяли, используя данные рис. 56, а.

Из рис. 59 следует, что получена общая теоретическая кривая для зависимости вязкости η_{∞} от Φ , хорошо описывающая данные как в области ньютоновского η_N , так и в области неньютоновского течения η_c (граница между видами течения обозначена стрелками) рассматриваемой реологической системы.

Таким образом, установлено, что реальные смешанные дисперсии минеральных веществ и латексов, содержащие СД с ньютоновским характером течения (Акрисол RM 2020), представляют собой вязкопластичные системы невысокой прочности, характеризующиеся низкими предельными статическим и динамическим напряжениями сдвига. Их реологические кривые могут быть описаны с применением обобщенного уравнения Шведова–Бингама.

В режимах сдвиговой деформации от 0,1 до 3000 с⁻¹, соответствующих перемешиванию, диспергированию и нанесению покрытий, их вязкость близка к вязкости предельно разрушенной структуры и изотропному состоянию системы, что позволяет прогнозировать получение с их применением качественных покрытий всеми известными способами.

Для описания вида реологических кривых систем, включающих добавку Акрисол ТТ 935 и по аналогии (Тафигель 61) с псевдопластичным характером течения, не подчиняющихся модели Шведова–Бингама, с некоторой долей приближения можно применять уравнение Гершеля–Балкли и обобщенное уравнение Кэссона для эффективной вязкости при предельно высоких скоростях сдвига.

Из-за возможного разрыва сплошности реологических систем с добавкой Акрисол ТТ 935, происходящего уже при низких скоростях сдвиговой деформации, маловероятно достижение предельного изотропного разрушения структуры при значительных градиентах скорости. На практике это означает, что при индивидуальном использовании Акрисола 935 в системах подобного типа получение однородной системы весьма затруднительно, поэтому целесообразно использовать эту реологическую добавку в сочетании с реологическими добавками иной природы, например, уретановыми добавками ньютоновского типа. При этом ньютоновские реологические добавки можно вводить в состав на любой стадии производства композиции, тогда как псевдопластичные СД – только на конечной стадии технологического процесса.

3.3. Гетероадагуляция латексов в смешанных концентрированных дисперсиях, содержащих реологические добавки

Как указывалось выше, для таких сложных систем, каковыми являются смешанные дисперсные системы, включающие лиофильные минеральные порошки и лиофобные или лиофилизированные полимерные коллоидные частицы, до сих пор не выработан научно-обоснованный подход прогнозирования их реологического поведения при изменении таких факторов, как концентрация, размер и форма частиц, соотношение содержания минеральных и полимерных частиц ДФ, pH дисперсионной среды, химии поверхности частиц ДФ и др.

В связи с этим систематические экспериментальные исследования, направленные на установление закономерностей поведе-

ния подобных систем при их течении, имеют не только научный интерес, но и могут быть полезны при разработке различных водно-дисперсионных материалов с заданными структурно-механическими параметрами.

Для получения зависимостей эффективной вязкости (η) и напряжения сдвига (P) от скорости деформации (D_r) исследовали реологическое поведение систем с изменяемым содержанием СД в диапазоне 0,3–0,7 мас.%, латексов с концентрацией 29 об.% и минеральной части, варьируемой в диапазоне 3,8÷6,3 об.% (рис. 60). Как следует из данных, представленных на рис. 60, эти

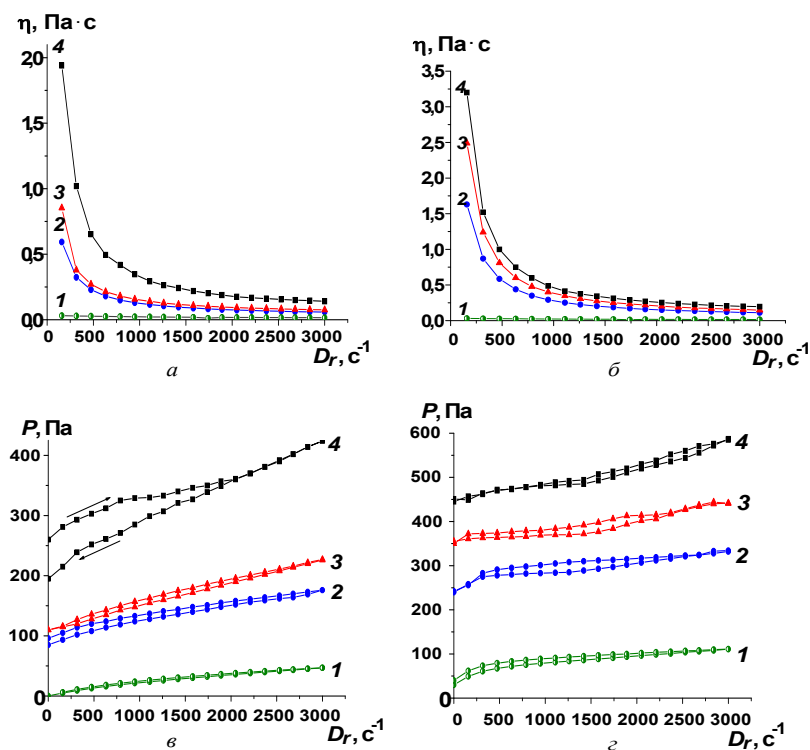


Рис. 60. Реологические кривые композиций в присутствии структурирующей добавки: эффективная вязкость (*a*, *б*) и напряжение сдвига (*в*, *г*) в присутствии 0,5 мас.% Тафигель 61 (*a*, *в*) и Акрисол ТТ 935 (*б*, *г*); пигментная часть (об.%): 1 – 0; 2 – 3,8; 3 – 5,2; 4 – 6,3

системы проявляют свойства вязко-пластичных неньютоновских жидких сред с относительно невысокой прочностью и наличием условного статического предела текучести $P_{k1} > 0$ (ползучести). Величина P_{k1} зависит от объемной доли минеральной ДФ. Ее рост по мере повышения содержания ДФ свидетельствует об интенсификации процесса структурообразования. На рис. 60 приведены реологические кривые вязкости (*а, б*) и течения (*в, г*) для систем с различным содержанием ДФ в присутствии указанных выше СД (их концентрации составляли 0,5 мас.%).

За исключением случая непигментированных образцов (рис. 60, кривые *1*), для которых наблюдается течение близкое к ньютоновскому, все остальные системы относятся к вязкопластичным жидкостям. Поведение пигментированных систем подчиняется закономерностям, которые по классификации Ребиндера наблюдаются для малопрочных твердообразных структур [209]. Для них характерно наличие выраженного статического предела текучести P_{k1} , который возрастает с увеличением ДФ от 0 до 260 Па в присутствии добавки Тафигель 61 (рис. 60, *в*) и от 35 до 450 Па – в присутствии Акрисол ТТ 935 (рис. 60, *г*). Для описания реологического поведения этих систем также применимы уравнение Гершеля–Балкли и модель Кэссона.

При повышении скорости деформации наблюдается интенсивное разрушение структурной сетки, прочность которой увеличивалась с ростом объемной доли пигментной части (рис. 60, *а, б*). При $D_r > 2000 \text{ с}^{-1}$ течение выражается изотропным характером разрушения структурного каркаса из агрегатов частиц, после чего системы ведут себя как ньютоновские жидкости. В отличие от СД Акрисол ТТ 935 уретановая СД Тафигель 61, будучи введена в пигментированную смесь латексов, оказывает на них слабое структурирующее действие. Для псевдопластичных систем снижение вязкости под действием сдвиговых усилий объясняется несколькими причинами. С одной стороны, агрегаты частиц материала при определенном напряжении сдвига разрушаются и ориентируются в направлении сдвигового воздействия, что вызывает их разделение. С другой стороны, образовавшиеся «скелетные структуры» между частицами ДФ и латекса

в зависимости от их прочности постоянно подвергаются разрушению.

Слабовыраженная гистерезисная петля при деформации непигментированных систем и с содержанием ДФ минерального порошка 5,2 об.% в присутствии СД Тафигель 61 (рис. 60, в, кривая 3) в режиме восходящей–нисходящей нагрузки указывает, что разрушение образующейся первичной коагуляционной структуры носит практически обратимый характер (тиксотропия), что положительно сказывается на качестве нанесения покрытия. При более высоком содержании минеральной фазы (6,3 об.%) процесс разрушения становится необратимым, что проявляется в существенном несовпадении прямых и обратных ветвей реологических кривых (рис. 60, в, кривая 4). По-видимому, из-за высокого наполнения систем пигментами и минеральными частицами разрушенные структуры не восстанавливаются за этот промежуток времени. Это подтверждается также ростом вязкости с увеличением содержания твердой фазы по сравнению с контрольными (без СД) образцами (рис. 61).

При введении такой СД, как Акрисол ТТ 935, доминирующую роль в процессе образования структурного каркаса играет

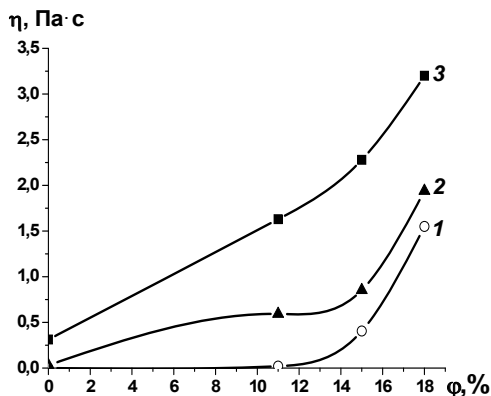


Рис. 61. Зависимость эффективной вязкости (η) от содержания ДФ (ϕ) при скорости деформации 158 с^{-1} : 1 – без структурирующей добавки; 2 – с Тафигель 61; 3 – с Акрисол ТТ 935

количество введенного вещества, а не содержание твердой фазы (ход кривых 1, 3 отличны друг от друга). Данная СД представляет собой водорастворимый полимер, содержащий гидрофобные группы, что позволяет создавать межмолекулярные связи, адсорбируясь как на поверхности гидрофильных минеральных частиц, так и на поверхностях латексных глобул, обеспечивая, таким образом, формирование двух- и трехмерной структуры [266]. В системах с добавками Тафигель 61 доминирующая структурообразующая роль принадлежит частицам минеральной ДФ, так как ход кривых в отсутствие СД и с Тафигель 61 близок по характеру (рис. 61, кривые 1, 2). Однако увеличение количества этой СД при одновременном уменьшении содержания твердой фазы в системе не может компенсировать снижение вязкости коагуляционной структуры. По-видимому, установленные закономерности связаны с образованием в системах латекс–вода–ДФ–СД двух типов пространственных структур: коагуляционной сетки из частиц минеральной фазы и гелеобразной структуры дисперсионной среды, состоящей из диспергированного в воде полимера.

Из рис. 60, 61 следует, что концентрация пигментной части не должна превышать 5,2 об. %.

На основании построенных реологических кривых пигментированных дисперсий с различным содержанием минеральной части и СД 0÷0,7 % были рассчитаны следующие структурно-механические параметры: η_0 , η_m , η_0^* , $(\eta_0 - \eta_m)$, P_{k1} , P_m . Эти данные представлены в табл. 19.

Анализ результатов, приведенных в табл. 19, указывает на то, что структурообразующий эффект особенно сильно зависит от количества СД Акрисол ТТ 935. Так, прочностные показатели P_{k1} ; P_m ; $(\eta_0 - \eta_m)$ в данном диапазоне ее изменения возрастают не менее чем в 3 раза. С ростом концентрации СД и объемной доли пигментной части наблюдается заметный рост прочности образующихся структур. Об этом говорит увеличение значения критерия $(\eta_0 - \eta_m)$ и наибольшей пластической вязкости Шведова (η_0^*).

Таблица 19. Реологические характеристики латексных дисперсных систем с различным содержанием пигментной части и структурирующих добавок

Марка структурирующей добавки	Концентрация ДФ, об.%	Концентрация структурирующей добавки, %	Вязкостные (η , Па·с) и прочностные характеристики (P , Па)					
			η_0	η_m	η^*_0	$\eta_0 - \eta_m$	P_{k1}	P_m
Тафигель 61	0	0,5	0,03	0,016	0,03	0,02	0,2	20,0
	3,8	—	0,02	0,012	0,02	0,01	0,5	0,5
		0,3	0,51	0,086	0,50	0,42	65,0	95,1
		0,5	0,59	0,096	0,59	0,50	85,0	108,0
		0,7	0,77	0,116	0,77	0,66	95,0	137,0
	5,2	—	0,21	0,035	0,06	0,17	2,8	22,1
		0,3	0,59	0,081	0,39	0,51	95,0	97,7
		0,5	0,86	0,097	0,71	0,76	110,0	135,0
		0,7	0,90	0,131	0,79	0,77	120,0	161,0
	6,3	—	1,55	0,090	1,49	1,46	50,0	80,6
		0,3	1,78	0,156	1,89	1,62	170,0	221,0
		0,5	1,94	0,202	1,76	1,74	260,0	330,0
		0,7	2,43	0,232	2,40	2,20	380,0	335,0
Акри-сол ТТ 935	0	0,5	0,03	0,037	0,31	0,28	30,0	75,0
	3,8	—	0,02	0,012	0,02	0,01	0,5	0,5
		0,3	0,72	0,110	0,71	0,61	130,0	133,0
		0,5	1,63	0,159	1,62	1,47	240,0	276,0
		0,7	2,30	0,166	2,29	2,13	350,0	373,0
	5,2	—	0,21	0,035	0,06	0,17	2,8	22,1
		0,3	1,36	0,153	1,33	1,21	210,0	221,0
		0,5	2,49	0,188	2,34	2,30	350,0	377,0
		0,7	2,97	0,242	2,80	2,73	440,0	449,0
	6,3	—	1,55	0,090	1,49	1,46	50,0	80,6
		0,3	1,63	0,163	1,58	1,47	250,0	266,0
		0,5	3,20	0,253	3,19	2,95	445,0	457,0
		0,7	4,45	0,427	4,41	4,02	660,0	670,0

На рис. 62 представлена зависимость эффективной вязкости при постоянной скорости деформации 50 с^{-1} от концентрации СД. Вязкость систем с добавками Тафигель 61 и Акрисол ТТ 935 пропорциональна степени наполнения ДФ. Увеличение концентрации ДФ более 5,2 об.% приводит к повышению вязкости, что подтверждает выбор оптимальной ее концентрации.

При выборе СД для лакокрасочных рецептур необходимо учитывать целый ряд факторов и свойств, влияющих также на качество сформированного покрытия. Наряду с достижением заданных значений вязкости такими факторами являются: технологичность введения СД в пасту или в готовый состав ЛКМ, устойчивость к седиментации, водопоглощение покрытий, их физико-механические свойства, стойкость их к статическому воздействию агрессивных сред и т. п. С учетом всех перечисленных факторов, влияющих на выбор СД, как показывают исследования, предпочтительнее использовать Тафигель 61.

Важным в практическом аспекте является выявленный факт тиксотропии смешанных концентрированных дисперсий при концентрации ДФ не превышающей 5,2 об.% в присутствии СД Тафигель 61, что обеспечивает технологичность таких составов в процессах их переработки, транспортирования и нанесения.

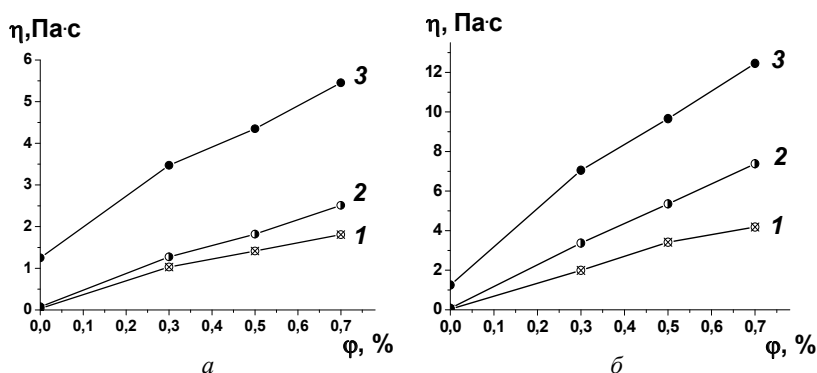


Рис. 62. Зависимость эффективной вязкости от содержания структурирующих добавок: а – Тафигель 61; б – Акрисол ТТ 935; содержание пигментной части, об.-%: 1 – 3,8; 2 – 5,2; 3 – 6,3

Показано, таким образом, что кривые зависимости эффективной вязкости от скорости сдвига и содержания минеральной дисперсной фазы для систем АК, СБ–каолин, АК,СБ– TiO_2 , АК, СБ–кальцит имеют подобный вид. С ростом D_r наблюдается значительное снижение $\eta_{\text{эф.}}$, причем чем выше содержание минеральных порошков, тем круче ход кривых. Такая зависимость $\eta_{\text{эф.}}$ от D_r характерна для неньютоновских упруго-пластичных или твердообразных жидких систем. Установлена зависимость условной вязкости практически неразрушенной структуры от химической природы, формы и размеров латексных и минеральных частиц (разница в величине достигает трех порядков) и в то же время близость значений η_m (условная вязкость практически разрушенной структуры).

Процесс сдвиговой деформации в стационарных условиях, которому были подвергнуты концентрированные смешанные дисперсии полимеров и минеральных порошков, сопровождается неоднозначной (аномальной) корреляцией между напряжением сдвига и скоростью деформации, поэтому для описания их реологических кривых не применимы известные модели Максвелла и Бингама–Шведова. Зависимость P от D_r характеризуется наличием резкого спада напряжения сдвига при относительно низких D_r (около 50 с^{-1}) и затем ее слабым увеличением при дальнейшем росте скорости деформации. Этот факт обусловлен появлением разрыва сплошности в образующейся в статических условиях коагуляционной структуры по дефектам в виде крупных неоднородностей и контактов между разнородными частицами. Наблюдаемое для данных систем полное прекращение роста, а затем незначительное увеличение P с ростом D_r объясняется тем, что деформация сдвига не распространяется от места разрыва сплошности на весь объем коагуляционной структуры, а локализуется лишь вблизи границы разрыва.

Зафиксированное появление разрыва сплошности внутри концентрированных вязкопластичных систем данного вида приводит к важным следствиям: 1) для таких систем реальное предельное разрушение структуры не может быть достигнуто и поэтому невозможно для них получить полную реологическую кривую;

2) возникновение разрывов сплошности при малых D_r является основной причиной неэффективности технологических процессов диспергирования пигментов и наполнителей в синтетических латексах с помощью механических смесителей, направленных на придание им изотропности.

Показано, что в пигментированных системах с содержанием латексов (15÷29 об.%) структурообразование усиливается при введении СД с псевдопластичным течением (Акрисол ТТ 935 и Тафигель 61), и их сдвиговое деформирование сопровождается лавинообразным падением вязкости с увеличением D_r . Реологическое поведение дисперсий с ньютоновскими добавками (Акрисол RM 2020 и Тафигель 40) значительно улучшается и наблюдавшийся разрыв сплошности структур не проявляется (происходит залечивание трещин). Для всех исследуемых систем характерно наличие условного статического предела текучести P_{k1} , величина которого изменяется симбатно содержанию латекса и зависит от вида структурирующих добавок. Для описания реологических кривых смешанных дисперсий с добавкой ньютоновской реологии Акрисол RM 2020 применимо уравнение Шведова–Бингама. Для систем с добавкой Акрисол ТТ 935 (с псевдопластичным характером течения) и аномальной зависимостью P от D_r применимо модернизированное уравнение Гершеля–Балкли и модель Кэссона. Модель Кэссона с достаточным приближением описывает поведение таких дисперсий как в области ньютоновского, так и неньютоновского течения.

В системах с содержанием пигментной части ДФ (3,8÷6,3 об.%) в присутствии добавок с псевдопластичным течением (Акрисол ТТ 935 и Тафигель 61) структурообразование усиливается как при увеличении концентрации ДФ, так и при увеличении содержания СД. Статический предел текучести P_{k1} возрастает для Тафигель 61 с 0,5 до 380 Па, для Акрисол RM 2020 – с 0,5 до 660 Па. Для описания реологического поведения этих систем также применимы уравнение Гершеля–Балкли и модель Кэссона.

Выявленный эффект тиксотропии смешанных концентрированных дисперсий при концентрации ДФ не превышающей 5,2 об.% в присутствии СД Тафигель 61 обеспечивает техноло-

гичность таких составов в процессах переработки, транспортирования и нанесения.

В режимах сдвиговой деформации от $0,1$ до 3000 с^{-1} , соответствующих перемешиванию, диспергированию и нанесению покрытий, вязкость реальных систем со СД Акрисол RM 2020 близка к вязкости предельно разрушенной структуры и ее изотропному состоянию, что позволяет прогнозировать получение качественных покрытий методами окунаия, обливом и, возможно, распылением.

При индивидуальном использовании СД Акрисол ТТ 935 в системах подобного типа получение однородной системы весьма затруднительно, поэтому ее целесообразно применять в сочетании с реологическими добавками иной природы, например, уретановыми СД ньютоновского типа. При этом ньютоновские реологические добавки можно вводить в состав на любой стадии производства, тогда как псевдопластичные СД – только на конечной стадии.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ГЕТЕРОАДАГУЛЯЦИИ ЛАТЕКСОВ НА ИНОРОДНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ ДЛЯ РЕШЕНИЯ РЯДА ТЕХНИЧЕСКИХ ЗАДАЧ

Применение латексов в промышленности позволяет следующее: упростить производство многих резиновых изделий, повысить их эксплуатационные свойства, исключить использование в производстве ЛКМ дорогих токсичных растворителей, создать новые виды материалов и организовать непрерывный, поточный метод их производства. Одной из основных областей применения латексов является получение губчатой резины. При ее производстве латекс подвергают механическому вспениванию до определенного объема. В конце процесса вспенивания в него добавляют желатинирующие агенты, а затем смесь нагревают, при этом происходит желатинирование и вулканизация латексной пены.

Использование композиций на основе латексов для обработки текстильных материалов способствует улучшению их эксплуатационных свойств (прочности, эластичности, износостойкости, водо- и газонепроницаемости, стойкости к действию агрессивных сред) и росту адгезии к другим материалам. Обработка текстильных нитей или пряжи уменьшает их истирание при ткачестве и позволяет в некоторых случаях применять некрученые нити. При пропитке адгезивами на основе латекса шинного корда повышается прочность его связи с резиной. Пропитка шнуров и канатов увеличивает их водостойкость, износостойкость и предотвращает разлохмачивание. Для пропитки наиболее пригодны латексы на основе полимеров с функциональными группами (например, карбоксилатные, винилпиридиновые), способные к химическому взаимодействию с волокном. Композиции

на основе латексов применяют при прошивке ковров, ворсовых тканей, искусственного меха с целью закрепления ворса и лучшего сохранения формы изделий из этих материалов, а также при изготовлении дублированного (кашированного) текстильного полотна. При этом используют композиции на основе латексов обладающие высокой вязкостью, механической стабильностью и не склонные к пенообразованию. Адгезию латексов к ткани повышают введением в композицию поливинилового спирта, водостойкость – введением меламина-формальдегидных смол. Латексы применяют также в качестве связующего при изготовлении: резиноасбестовых изделий (асбестовый картон, фрикционные изделия), в которых используют асбестовое волокно, предварительно обработанное латексными композициями; так называемого прорезиненного волоса – материала из растительных волокон, животного волоса или их смесей, скрепленных композициями на основе синтетического латекса (из этого материала изготавливают сиденья для автомобилей и мебели); строительных водно-дисперсионных композиций (водоразбавляемых ЛКМ, клеев, декоративных штукатурок, герметиков, теплозащитных материалов, сухих строительных смесей и др.).

В данной главе представлены новые области применения этих уникальных веществ благодаря проведенному авторами книги систематическому исследованию взаимодействий латексов с иными микро- и макроповерхностями.

4.1. Разработка нового состава антикоррозионной водно-дисперсионной грунтовки и исследование ее физико-химических и эксплуатационных свойств

ЛКМ как по объему производства, так и по эффективности применения, являются в настоящее время важнейшими продуктами химической индустрии во всех промышленно развитых странах. Особенно крупные потребители ЛКМ – строительство, быт, автомобильная и авиационная промышленности. Одним из примеров экономической эффективности использования ЛКМ

является применение их для защиты металлоизделий от коррозии, убытки от которой ежегодно только в нашей стране составляют сотни миллионов рублей. Из всех существующих способов защиты металлов от коррозии 60 % приходится на лакокрасочные покрытия. Они относительно дешевые, доступные, дают наибольшую возможность выбора, легко наносятся на поверхность и длительное время сохраняются в рабочем состоянии. Дальнейшее развитие производства и применение ЛКМ, в том числе и антикоррозионных, будут определять два основных фактора – экология и экономика.

Указанные факторы вынуждают изменить структуру производства ЛКМ, в которой значительное предпочтение отдается выпуску таких экологически полноценных и экономически выгодных материалов, как ВД краски и краски на основе водорастворимых полимеров. В развитых странах объем экологически чистых ВД красок составляет 45÷60 % от общего объема производимых ЛКМ.

Помимо экологических, ВД краски обладают и рядом технологических преимуществ перед органоразбавляемыми ЛКМ: не требуют высушивания поверхности перед окраской (после ее подготовки и промывки), позволяют экономить на вентиляции и промывке оборудования, разбавляются водой для снижения вязкости. Все это предопределяет высокие темпы производства данной лакокрасочной продукции. Результаты систематического изучения нами коллоидно-химических свойств смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков послужили хорошей научной базой для создания рецептуры и технологии получения новой антикоррозионной ВД грунтовки по черным металлам и бетону.

4.1.1. Выбор пленкообразователя для грунтовки

Среди всего разнообразия пленкообразующих дисперсий полимеров (латексов) для производства антикоррозионных ЛКМ широкое распространение получили СБ, а также специальные АК и СА дисперсии.

В настоящее время СБ дисперсии используются в особо ответственных случаях, где необходима абсолютная устойчивость латекса к гидролизу, низкая проницаемость пленки для газов, паров воды и т. д.

СБ дисперсии окисляются и структурируются (отверждаются) по двойным связям в структуре бутадиена. Неконтролируемое окисление приводит к хрупкости и в конечном итоге к разрушению пленкообразующего вещества. Поэтому в дисперсии в некоторых случаях вводят компоненты, регулирующие окислительные процессы, так называемые сиккативы.

В серийно выпускаемых ВД ЛКМ для наружного применения СБ дисперсии часто заменяют АК дисперсиями.

Акрилаты обладают высокой атмосферо-водостойкостью к действию ультрафиолетового излучения [254].

Ниже приводятся данные сравнительного исследования водопоглощения пленок на основе некоторых известных латексов и их смесей, их адгезии к стальной поверхности – свойств, существенным образом влияющих на защитные параметры покрытий. Известно [266–268], что уровень водопоглощения пленок зависит от многих факторов, среди которых первоочередную роль играет химический состав латекса и их минимальная температура пленкообразования (МТП).

Значительное водопоглощение свойственно тем латексным пленкам, в которых химическое строение полимера обеспечивает сильное взаимодействие сорбированной воды с полярными центрами макромолекул. При этом сорбционная способность будет зависеть от плотности, правильности упаковки макроцепей, от наличия и концентрации пигментов и других модификаторов. К числу факторов, определяющих диффузию воды в полимер, относятся полярность, кристалличность, густота пространственной сетки и состав композиции. Чем выше полярность полимера, тем сильнее внутри- и межмолекулярное взаимодействие и тем труднее преодолевать его полярным молекулам воды. Как это ни парадоксально, полярные полимеры, характеризующиеся

высоким сродством к воде, обладают самыми высокими барьерными свойствами.

На рис. 63 представлена зависимость водопоглощения пленок индивидуальных латексов. В начальный момент исследований (после 24 ч выдержки в жидкостях) водопоглощение пленок латексов как в воде, так и в 3 %-ном растворе хлорида натрия, увеличивается в ряду СБ–СА–АК и составляет, соответственно, 12; 38 и 75 %, в растворе соли 8; 8 и 12 % соответственно. Пленки СБ в течение всего времени испытаний имеют наименьшее водопоглощение (в воде – 30 %, в солевом растворе – 11 %). Пленки СА дисперсий занимают промежуточное положение (как индивидуальные, так и смесь с АК) при выдержке их в воде. При замене гидрофобного мономера стирола на более гидрофильный (метилмет)акрилат в латексе СА водопоглощение увеличивается до 50 % в воде и 14 % в солевом растворе.

Пленка АК латекса имеет наибольшее водопоглощение в воде (130 %), а в солевом растворе – 25 %. Так как АК латекс набухает сильнее (более чем в 2 раза), использование его в качестве основного или единственного пленкообразователя в составе грунтовки, по-видимому, нецелесообразно. С другой стороны, из всего многообразия представленных на рынке пленкообразователей специального назначения этот латекс наиболее устойчив к механи-

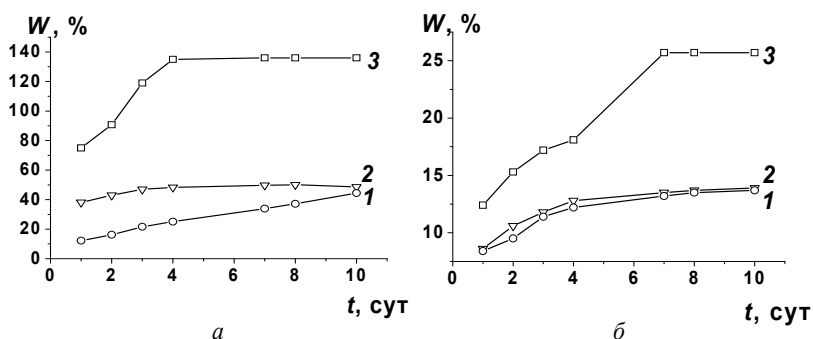


Рис. 63. Водопоглощение свободных пленок латексов: а – в воде; б – в 3 %-ном растворе хлорида натрия: 1 – СБ; 2 – СА; 3 – АК

ческому воздействию при диспергировании в режиме высоких напряжений сдвига.

Наряду с определением водопоглощения исследовали также твердость пленок в процессе формирования покрытий (индивидуальных латексов и их смесей в различных соотношениях), адгезию и стойкость покрытий нанесенного антикоррозионного грунта с различным к статическому воздействию агрессивных жидкостей. Результаты исследований представлены в табл. 20.

Таблица 20. Физико-химические свойства пленок латексов и покрытий на их основе

Свойство	Латекс			Смесь АК–АС				Смесь АК–СБ			
	АК	АС	СБ	1:5	1:2	1:1	2:1	1:5	1:2	1:1	2:1
Адгезия покрытия, балл	1	0	0	1	1	1	1	0	0	0	1
Твердость пленки, отн.ед.	0,32	0,38	0,03	0,37	0,35	0,33	0,32	0,06	0,08	0,13	0,20
Водопоглощение пленки:											
в воде	130	50	30	63	69	83	102	63	81	87	92
в 3 %-ном NaCl	25	14	11	16	19	27	24	20	23	24	25
Стойкость покрытий к статическому воздействию 3 %-ного NaCl, сут	2	3	5	2	2	2	2	9	5	5	3

По данным исследований можно сделать вывод, что наиболее высокая адгезия к стальной поверхности у индивидуальных латексов АС и СБ и у смесей АК–СБ; большей твердостью обладают индивидуальные латексы АК и АС, а также смеси АК–АС. Но для антикоррозионных грунтов, которые применяются в комплексных покрытиях с эмалями или красками, твердость не является определяющим показателем. Наиболее важным свойством для антикоррозионных составов будет стойкость к воздействию различных сред к 3 %-ному NaCl. Из всех исследуемых составов наиболее высокую устойчивость к 3 %-ному NaCl показал состав со смесью латексов АК–СБ в соотношении 1:5. Пленка смеси

латексов также имеет адгезию 0 баллов и средние значения по водопоглощению.

На основании полученных данных в дальнейших исследованиях по разработке состава антикоррозионной грунтовки использовали смесь АК–СБ в массовом соотношении 1:5.

4.1.2. Влияние пигментной части на реологические свойства грунтовки и защитные параметры формируемых покрытий

Перспективным путем снижения стоимости, а следовательно, повышения конкурентоспособности пигментов является использование в их качестве модифицированных техногенных отходов, которые создают во многих регионах экологические проблемы, загрязняя окружающую среду агрессивными, а иногда и токсичными веществами. Относительная доступность сырьевой базы, а также высокая пассивирующая способность делают особенно перспективными в этом плане пигменты на основе ферритов, имеющих общую формулу $\text{MeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, где MeO – Mg , Ca , Sr , Ba , Fe , Zn или Mn . Ферриты, которые можно рассматривать как соли железистой кислоты HFeO_2 , по противокоррозионным свойствам превосходят конденсированные фосфаты. Ингибирующий процесс в присутствии ферритов связан с их гидролизом, сопровождающимся увеличением значений pH до 11, что создает в коррозионной ячейке под лакокрасочным покрытием концентрацию гидроксильных ионов, достаточную для перевода железа в пассивное состояние. В водных экстрактах ферритов наблюдается облагораживание потенциала стали на 100 мВ, а уровень противокоррозионного эффекта коррелирует со значением pH: в водной вытяжке феррита кальция ($\text{pH} = 12,5 \div 13,0$) степень защиты стали составляет 99,3 %, феррита магния ($\text{pH} = 10,5 \div 11,0$) – 73,1 %, феррита цинка ($\text{pH} = 6,7 \div 7,0$) – 33,3 % [253]. В качестве антикоррозионного агента использовали ферритосодержащий пигмент марки «ЖК» (ТУ РБ 100205847.013-2001). Пигмент получен нами на основе отходов железосодержащих шламов, образующихся при очистке гальванических стоков

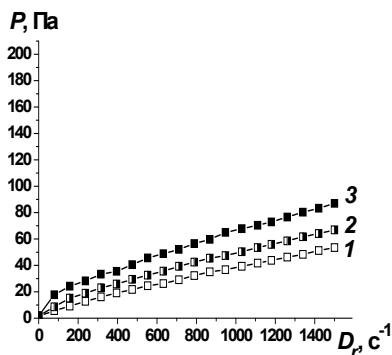


Рис. 64. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при различном содержании в составе грунтовки пигмента «ЖК»: содержание пигмента, об. %: 1 – 1,3; 2 – 2,1; 3 – 2,8

вом соотношении 1:5 и различное содержание пигмента «ЖК» (рис. 64).

Из рис. 64 следует, что в системах с содержанием пигмента «ЖК» в пределах 1,3÷2,8 об. % реологические кривые имеют вид реологических кривых, близких к вязкопластичным жидкостям с невысокими значениями статического предела текучести (0,5÷10 Па). Это может говорить о том, что пигмент «ЖК» в исследуемом интервале концентраций незначительно влияет на процесс структурообразования и на ее реологические свойства.

Наряду с этим важно было проследить как изменяется водопоглощение свободных пленок на основе ВД полимеров при варьировании содержания пигмента «ЖК». Как следует из рис. 65, с увеличением содержания пигмента «ЖК» возрастает и водопоглощение пленок. Для образцов с содержанием пигмента 2,8 об. % водопоглощение стабилизируется на 4-е сут экспозиции на уровне 9,5 % в воде и в солевом растворе. Водопоглощение пленок с меньшим содержанием «ЖК» с увеличением выдержки образцов в водных средах аномально снижается, что, по-видимому, можно объяснить уменьшением пористости пленок в результате протекающих (незавершившихся) процес-

белорусских предприятий. Пигмент «ЖК» – экологически полноценный продукт, не имеющий ограничений на применение.

Для установления оптимального содержания составляющих ДФ ингредиентов проводили реологические исследования композиций, а также измеряли водопоглощение полученных пленок и покрытий. В частности, реологические кривые были получены для смешанных дисперсий, включающих смесь латексов АК и СБ при массо-

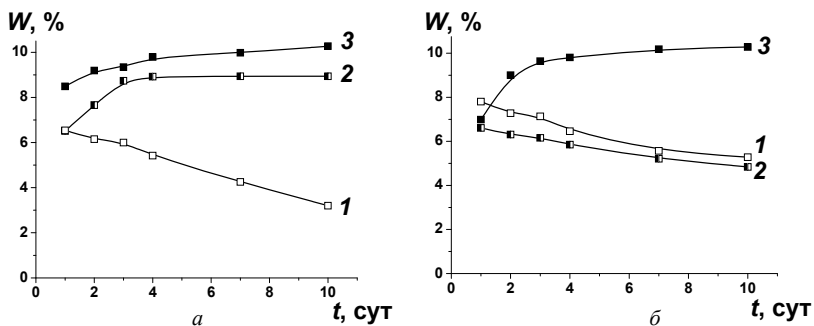


Рис. 65. Зависимость водопоглощения пленок от содержания в составе композиции пигмента «ЖК»: а – в 3 %-ном растворе NaCl; б – в воде; содержание «ЖК», об. %: 1 – 1,3; 2 – 2,1; 3 – 2,8

сов пленкообразования, требующих длительного времени (до 7–10 сут).

Другим важным компонентом, рекомендуемым в рецептурах антикоррозионных покрытий, является наполнитель с пластинчатой формой частиц. К таким наполнителям относятся слюда, каолин, тальк и т. п. Каждый из перечисленных наполнителей проявляет в составе защитного ЛКМ свои специфические свойства, например, каолин увеличивает химическую стойкость покрытия и стойкость к переменным температурам, тальк повышает пластичность и мягкость покрытий, слюда используется для обеспечения специальных свойств композиций при длительной их эксплуатации в присутствии влаги и агрессивных сред. Она оказывает резко выраженный упрочняющий эффект – придает наполненным материалам и покрытиям стойкость к деформационным воздействиям и знакопеременным нагрузкам, увеличивает диффузионный барьер благодаря пластинчатой форме частиц. Микрослюда также способствует повышению тепло-, свето- и атмосферостойкости, снижает абразивность, обеспечивает отличные электроизоляционные, диэлектрические и антифрикционные свойства, высокую механическую стойкость материала, эластичность, твердость, прочность и является эффективной структурирующей добавкой.

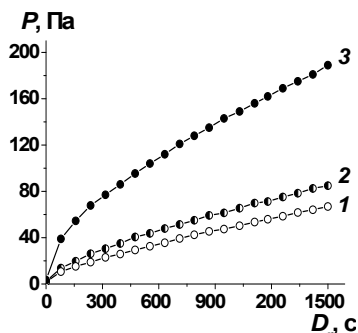


Рис. 66. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при различном содержании слюды в составе грунтовки: содержание слюды, об. %: 1 – 2; 2 – 2,5; 3 – 3

Реологические исследования (рис. 66) показали, что составы с содержанием слюды от 2 до 2,5 об. % имеют такой же вид реологических кривых, как и смешанные дисперсии, содержащие пигмент «ЖК». При содержании слюды 3 об. % композиция приобретает выраженные вязкопластичные свойства со статическим пределом текучести P_{k1} около 20 Па.

Водопоглощение пленок в солевом растворе (рис. 67, а) с увеличением содержания слюды в пределах 2–3 об. % повышается от 6

до 9 %, а в воде от 4 до 12 % (рис. 67).

Отличительной особенностью антикоррозионных лакокрасочных композиций является обязательное использование в составе антикоррозионного пигмента (пигмента–ингибитора коррозии). Эффективность ингибирующих пигментов в значительной сте-

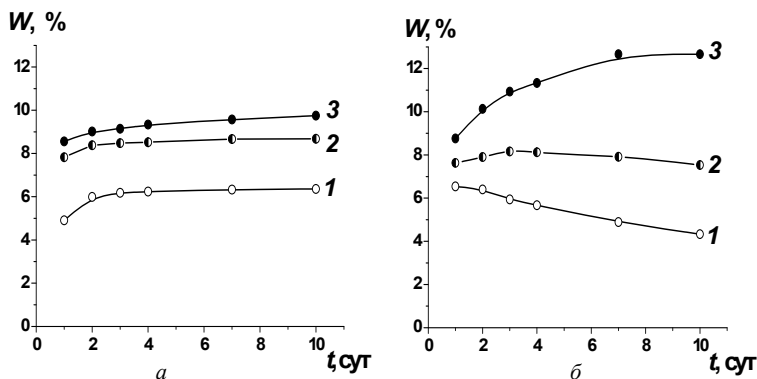


Рис. 67. Зависимость водопоглощения пленок от содержания слюды в составе грунтовки: а – в 3 %-ном растворе NaCl; б – в воде; содержание слюды, об. %: 1 – 2; 2 – 2,5; 3 – 3

пени определяется их растворимостью в воде. При очень малой растворимости концентрация ионов окислителя на поверхности металла будет недостаточной, а при очень высокой – происходит быстрое вымывание пигмента и разрушение покрытия. Наилучшей является ограниченная растворимость пигмента, так как при высокой растворимости его антикоррозионная активность будет использована в первые несколько месяцев эксплуатации лакокрасочного покрытия. В качестве пигментов-ингибиторов находят применение фосфаты и молибдаты цинка и кальция, метаборат бария, хромат и плюмбат кальция, тетраоксихромат цинка. Недостаток хроматов – их токсичность, молибдатов – ограниченность в применении из-за дефицитности. Общим недостатком фосфатных пигментов является низкая эффективность на начальных стадиях развития подпленочного коррозионного процесса, которая связана с их невысокой водорастворимостью [269].

Метабораты отличаются от фосфатов повышенной водорастворимостью. В связи с этим дисперсные соли борной кислоты подвергают поверхностной обработке, например, диоксидом кремния. В качестве солеобразующих металлов используют при получении метаборатов цинк $[\text{Zn}(\text{BO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, кальций $[\text{Ca}(\text{BO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, магний $[\text{Mg}(\text{BO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ и барий $[\text{Ba}(\text{BO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}]$ [270]. Многофункциональный пигмент «MFP» представляет собой моногидрат метабората бария. Он является ингибитором анодного процесса и буферизирует раствор на границе металл–покрытие за счет некоторой его растворимости. Применение этого пигмента обеспечивает пассивирование поверхности металла в воде и образования защитной пленки под воздействием коррозионной среды. Также моногидрат метабората бария проявляет свойства тарного консерванта, что позволяет несколько упростить рецептуры ВД ЛКМ.

Для оценки влияния пигмента «MFP» на структурообразование в смешанных дисперсных системах на основе ВД полимеров исследовали реологическое поведение этих систем.

Из рис. 68 следует, что содержание моногидрата метабората бария в составе грунтовки не рекомендуется превышать бо-

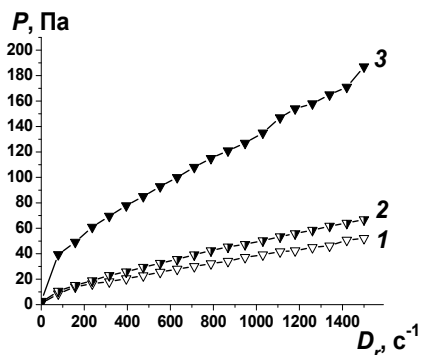


Рис. 68. Зависимость напряжения сдвига от скорости сдвига при различном содержании моногидрата метабората бария в составе грунтовки: содержание, об. %: 1 – 2,1; 2 – 3,3; 3 – 4,5

лее 3,3 об. % (11 мас. %), так как высокие его количества значительно влияют на реологию композиции, способствуя переходу течения от ньютоновского к вязкопластичному.

Как видно из рис. 69, водопоглощение пленок, содержащих «MFP», в солевом растворе (а) возрастает при повышении содержания моногидрата метабората бария, причем для состава с содержанием антикоррозионного пигмента 4,5 об. % водопо-

глощение увеличивается от 6 до 18 %, что свидетельствует о возможном отрицательном влиянии повышенных содержаний моногидрата метабората бария на барьерные свойства покрытий.

В отличие от разбавленных дисперсий (гл. 2) в концентрированных системах седиментационная устойчивость обеспечи-

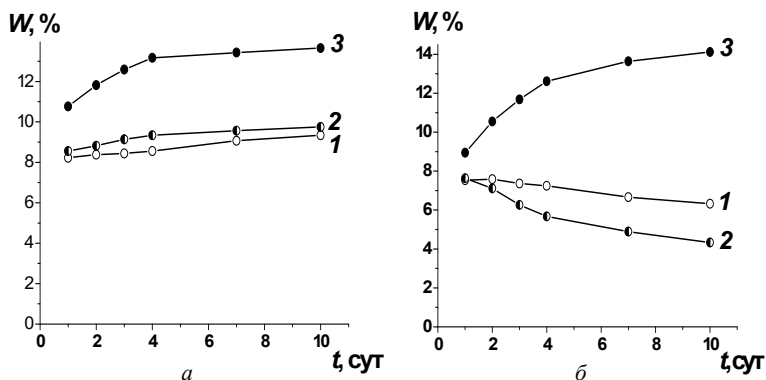


Рис. 69. Зависимость водопоглощения пленок от содержания моногидрата метабората бария в составе грунтовки: а – в 3 %-ном растворе NaCl; б – в воде; содержание, об. %: 1 – 2,1; 2 – 3,3; 3 – 4,5

вается, как правило, также прочностью коагуляционных структур (гл. 3). Частицы или агрегаты частиц закрепляются в узлах структурной сетки, что замедляет процесс их оседания. В таких системах, как ЛКМ, этот фактор является весьма благоприятным, но с другой стороны, это может привести к снижению их растекаемости по окрашиваемой поверхности.

Исследовали также влияние на седиментационную устойчивость содержания моногидрата метабората бария, обладающего антикоррозионным действием (рис. 70).

Анализ рис. 70 показывает, что по мере увеличения концентрации моногидрата метабората бария в составе композиций наблюдается рост седиментационной устойчивости (время полного оседания колеблется в пределах 11–17 сут).

4.1.3. Влияние малых функциональных добавок на свойства грунтовочной композиции и покрытий на ее основе

Смачиваемость пигментов растворами пленкообразователей или ПАВ является одной из важнейших характеристик, определяющих способность пигмента к диспергированию в тех или иных средах. От смачивания поверхности частиц пигмента зависит проникновение воздуха и адсорбированной воды с поверхности частиц и из полостей агрегатов в микротрещины и микропоры агрегатов. Улучшение смачивания, как правило, достигается введением в рецептуру ЛКМ поверхностно-активных веществ.

В качестве критерия оценки степени смачивания принимают краевой угол смачивания, однако его непосредственное опреде-

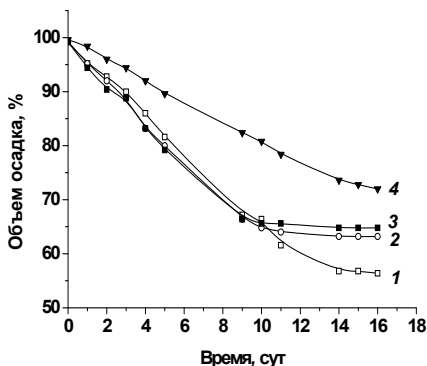


Рис. 70. Зависимость относительного объема осадка от времени оседания для составов грунтовок с различным содержанием моногидрата метабората бария; содержание, об. %: 1 — 2,12; 2 — 2,72; 3 — 3,3; 4 — 4,3

ление для порошкообразных материалов весьма затруднительно. Поэтому эффективность смачивания косвенно оценивали по диспергируемости вводимых минеральных ингредиентов в выбранной дисперсионной среде, исследуя изменение ГС полученной суспензии.

Предварительная оценка ГС минеральных наполнителей, диспергируемых без смачивающих добавок, имеет следующее максимальное содержание преобладающих фракции частиц: для слюды – 7–10 мкм (31,1 % по массе), для моногидрата метабарита – 28–40 мкм (19,8 % по массе). По данным производителя размер первичных частиц антикоррозионного пигмента «ЖК» составляет 1–5 мкм, но в его водных суспензиях без присутствия веществ, снижающих поверхностное натяжение на границе твердое–жидкость и улучшающих смачиваемость, средний размер агломератов равен 27 мкм, причем содержание по массе частиц с размером 40–63 мкм составляет 33 %.

Такое распределение частиц по размерам пигмента «ЖК» не удовлетворяет требованиям технических условий на антикоррозионные грунтовки, так как степень перетира у конечного продукта должна быть не менее 30 мкм. Для получения дисперсии «ЖК» с меньшими размерами частиц было проведено исследование по изучению влияния наиболее известных диспергаторов на получаемую степень перетира.

Как следует из рис. 71, из всех используемых веществ, способствующих уменьшению размеров агрегатов частиц, лучшим диспергирующим действием для ферритсодержащего пигмента «ЖК» обладает ВД акрилового сополимера. Содержание фракции частиц с размером 0,1–2,0 мкм составляет 88,5 %.

С другой стороны, наряду со смачивающей способностью многие диспергаторы склонны к пенообразованию, что сказывается отрицательно на защитных свойствах ЛКМ (в частности, снижается барьерная защита). Поэтому наряду с определением диспергирующего действия исследовали устойчивость покрытий к воздействию 3 %-ного раствора хлорида натрия в статических условиях. Результаты этих исследований приведены в табл. 21.

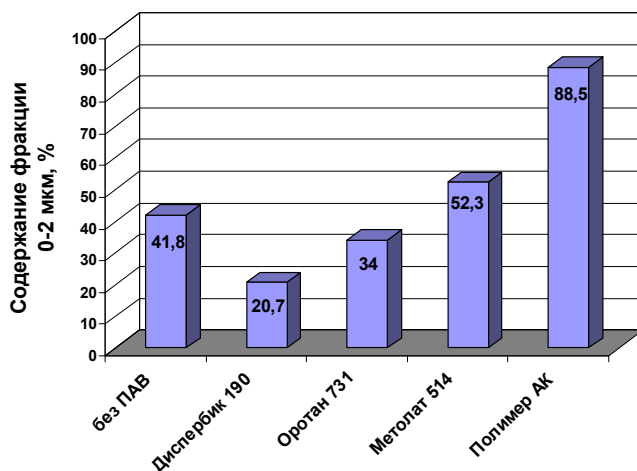


Рис. 71. Содержание фракции частиц пигмента «ЖК» размеров 0,1–2,0 мкм в его дисперсиях, получаемых в присутствии различных диспергаторов. Пленкообразователь – смесь латексов АК–СБ при объемном соотношении 1:5

Таблица 21. Характеристики антикоррозионного покрытия на основе пигмента «ЖК» с различными диспергаторами

Наименование диспергирующей добавки	Адгезия, балл	Стойкость к действию 3 %-ного NaCl, ч	Внешний вид после испытаний
Диспербик 190	1	48	Пузыри на 70 % поверхности
Оротан 731	1	48	Пузыри на 40 % поверхности
Метолат 514	1	48	Пузыри на 20 % поверхности
Латекс RSD 20 (АК)	1	72	Отсутствие дефектов

Как следует из табл. 21, наиболее высокие защитные свойства к действию раствора соли демонстрирует покрытие, полученное из композиций, содержащих в качестве диспергатора АК латекс.

Таким образом, на основании полученных результатов по определению диспергирующей способности и стойкости получаемых к раствору хлорида натрия установлено, что в рецептуре антикоррозионной грунтовки в качестве смачивающего агента предпочтительно использовать дисперсию АК.

При нанесении водорастворимых АК пленок возникает ряд вопросов. Так, вода имеет энтальпию испарения, равную 2,26 кДж/г, поэтому требует намного больше энергии для сушки, чем при использовании органических растворителей, имеющих энтальпию испарения около 0,5 кДж/г. При повышенной температуре сушки нередко происходит образование поверхностных неоднородностей – пузырей и раковин. Для предотвращения возникновения дефектов покрытия в процессе сушки в состав ВД ЛКМ обычно вводят малые количества высококипящих растворителей, которые действуют как временные пластификаторы (коалесценты), понижают МТП, способствуя тем самым оптимальному процессу формирования пленки. Коалесценты испаряются после завершения пленкообразования с различной скоростью в зависимости от влажности и температуры окружающей среды, температуры кипения и остаточного давления паров.

Важную роль в процессе пленкообразования играет совместимость коалесцентов со смешанными дисперсиями и их растворяющая способность. Неполярные коалесценты, например, уайт-спирит и Техапол, хорошо сопоставимы с полимерами, поэтому размягчают и пластифицируют их в большей степени, чем гидрофильные растворители, изначально присутствующие в водной фазе. Гидрофильные растворители, такие как этилен- или пропиленгликоль, не оказывают пластифицирующего действия, но замедляют процесс испарения воды, что приводит к снижению температуры пленкообразования и поэтому иногда их тоже применяют в рецептурах ВД ЛКМ. Растворители с высокой температурой кипения остаются в пленке в течение нескольких недель или месяцев. Недостатком их применения является длительное время полного отверждения покрытия, что можно наблюдать по такому свойству покрытия, как его твердость. Максимальные величины твердости достигаются, например, через 15–20 сут после нанесения покрытий.

В связи с тем, что МТП для ВД полимеров обычно составляет 13–18 °С, то нанесение ВД ЛКМ должно происходить при температуре не ниже 5 °С. Поэтому практически во всех рецептурах необходимо использовать коалесценты. Кроме снижения

МТП, коалесценты могут влиять также на вязкость, на смачиваемость поверхностей ЛКМ и на устойчивость покрытий к мокрому истиранию [250].

Введение коалесцентов в количестве 5 мас.% (в пересчете на сухое содержание пленкообразователя – количество, рекомендуемое производителями) в латексы или их смеси несколько изменяет картину (рис. 72). Так, водопоглощение пленок после 24 ч экспозиции, полученных на основе дисперсий АК при введении коалесцента Dovanol PnB несколько снижается (кривые 3, 4), а на основе СБ дисперсии, наоборот, значительно увеличивается от 10 до 40 % (кривые 1, 2). Иная картина была для смеси СБ–АК (5:1). В первые 3 сут выдержки в водной среде (кривые 5, 6) наблюдали одинаковое водопоглощение и лишь при более длительном воздействии воды в присутствии коалесцента водопоглощение увеличивалось.

Учитывая изложенное выше, с целью оптимизации условий формирования покрытия исследовали влияние коалесцентов Dovanol PnB ($T_{\text{кип}} = 171\text{ }^{\circ}\text{C}$) и Dalpad ($T_{\text{кип}} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$) или их смесей на твердость покрытия грунтовки.

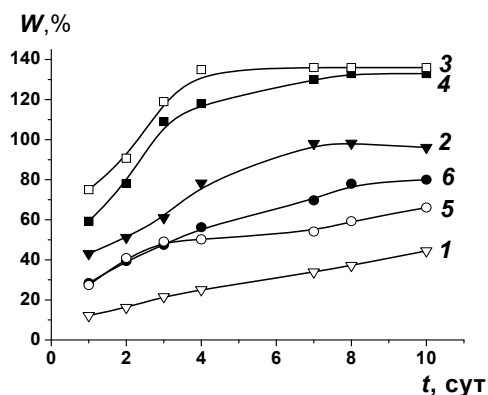


Рис. 72. Водопоглощение свободных латексных пленок:
1 – СБ; 2 – СБ с коалесцентом Dovanol PnB; 3 – АК; 4 – АК с коалесцентом Dovanol PnB; 5 – смесь латексов (АК–СБ = 1:5); 6 – смесь латексов (АК–СБ = 1:5) с коалесцентом Dovanol PnB

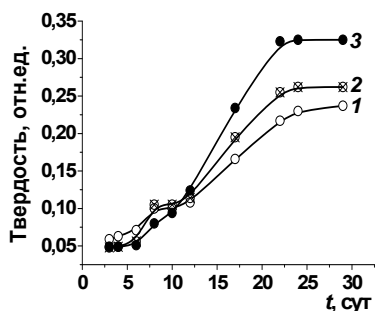


Рис. 73. Изменение твердости покрытия во времени в присутствии коалесцентов: 1 – Dovanol PnB; 2 – смесь Dovanol PnB и Dalpad (2:1); 3 – смесь Dovanol PnB и Dalpad (5:1)

На рис. 73 показана зависимость твердости покрытия от времени сушки при $T = 20 \pm 2$ °С. Содержание коалесцента или смеси коалесцентов во всех составах было постоянным и составляло 5 мас.% от концентрации полимера.

Как видно из рис. 73, в первые 12 сут твердость покрытия увеличивается незначительно – от 0,05 до 0,12 отн. ед. С 12-х по 22-е сут происходит резкое изменение твердости, и далее кривая выходит на плато. Таким образом, окончательное формирование (при 20 °С) покрытий заканчивается к 22-м сут. Минимальные значения твердости (0,24 отн. ед.) наблюдали у состава с низкокипящим коалесцентом Dovanol PnB, максимальные (0,33 отн. ед.) – со смесью коалесцентов Dovanol PnB и Dalpad в соотношении 5:1.

Для ускорения процессов высыхания лакокрасочных покрытий необходимо в некоторых случаях использовать специальные катализирующие добавки – сиккативы, ускоряющие реакцию полимеризации ненасыщенных пленкообразователей.

По своей химической природе сиккативы представляют собой мыла тяжелых или щелочноземельных металлов и органических кислот общей формулы:



где R – алифатический или циклический углеводород; Me – металл с валентностью x.

По воздействию на формирование покрытия сиккативы делят на два основных класса – первичные, которые обладают каталитической активностью, и вторичные, которые сами по себе без присутствия первичного сиккатива не проявляют каталитического эффекта. В случае водных систем, содержащих разно-

образные специальные компоненты, действие стандартных сиккативов в значительной степени затруднено. Присутствие воды сильно влияет на воздушную сушку связующего и приводит к замедлению скорости радикально-цепной реакции. В случае водных систем требуется большее количество сиккатива: если для большинства неводных систем обычно достаточно 0,02–0,06 % кобальта в расчете на твердое связующее, то для водных систем необходимо уже 0,1–1,15 % кобальта.

Состав с минимальными значениями твердости (с коалесцентом Dovanol PnB) был выбран для изучения влияния марганцевого сиккатива на изменение твердости покрытия в процессе формирования покрытия. Как видно из рис. 74, оптимальное содержание сиккатива в рецептуре – 0,5 мас.% (кривая 3). Данное количество сиккатива позволяет также достигнуть максимальной твердости за более короткий срок (15 сут), чем для случая, иллюстрированного на рис. 73. Дальнейшее увеличение содержания сиккатива в составе грунтовки приводит к снижению твердости покрытия (кривая 4).

Для придания ЛКМ необходимых реологических свойств (вязкость, тиксотропность) в состав вводятся СД. Характер течения композиций с разными типами СД и различным их содержанием рассматривался в гл. 3. Для нанесения кистью и распылением более предпочтительно использовать СД Тафигель 61 или Акрисол ТТ 935. Введение СД может изменять защитные функции покрытия, поэтому целесообразным было провести исследование влияния их природы и содержания на водопоглощение образующихся пленок. Как оказалось, пленки, полученные из составов с различным содержанием СД, обладают различным влагопоглощением (рис. 75).

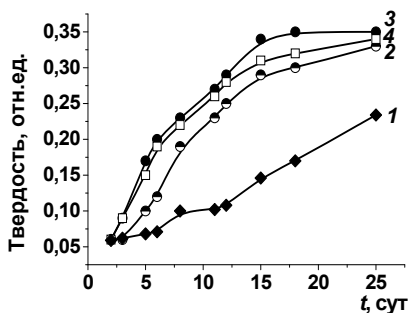


Рис. 74. Зависимость твердости покрытия от содержания сиккатива в составе грунтовки; содержание сиккатива, мас. %:
1 – 0,08; 2 – 0,2; 3 – 0,5; 4 – 0,7

Анализ данных рис. 75 свидетельствует о том, что при содержании пигментной части 15 мас. % (рис. 75, а) пленка, не включающая СД, имеет наименьшее водопоглощение 10–15 %, а введение последней приводит к увеличению влагонакопления. При более высоком количестве пигментной части (20 мас. %) водопоглощение пленки без СД имеет максимальное значение. Введение же последнего заметно снижает ее значение.

Наименьшим водопоглощением обладает пленка с содержанием добавки Тафигель 61 в композиции 0,7 мас. %. Дальнейшее увеличение количества пигментной части в составе грунтовки приводит к нивелированию влияния СД на водопоглощение пленок (рис. 75, в).

С целью выбора оптимального соотношения ингредиентов были проведены сравнительные испытания 9 различных составов грунтовок. В этих рецептурах варьировали содержание пигментов, наполнителей, соотношение пленкообразующих ве-

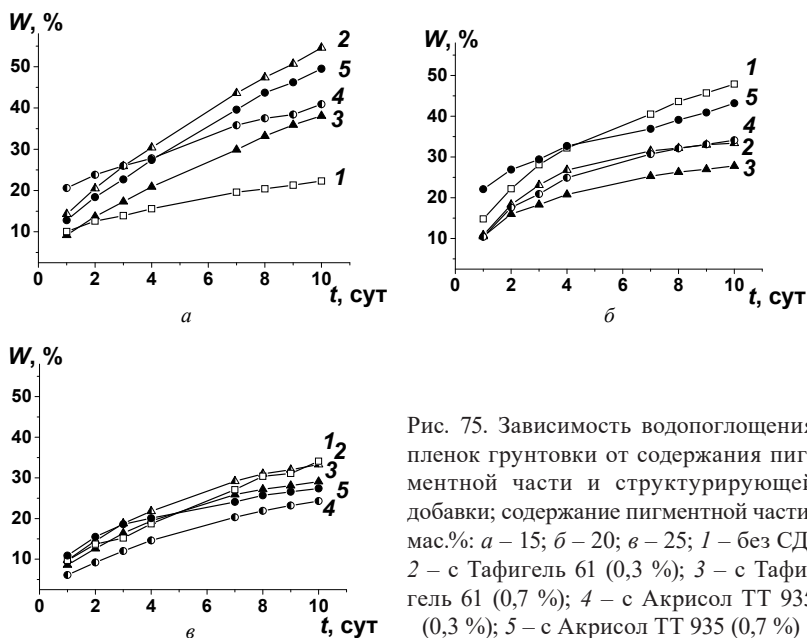


Рис. 75. Зависимость водопоглощения пленок грунтовки от содержания пигментной части и структурирующей добавки; содержание пигментной части, мас. %: а – 15; б – 20; в – 25; 1 – без СД; 2 – с Тафигель 61 (0,3 %); 3 – с Тафигель 61 (0,7 %); 4 – с Акрисол ТТ 935 (0,3 %); 5 – с Акрисол ТТ 935 (0,7 %)

ществ в их смеси, пеногасителей и коалесцента. Свойства грун-
товочных составов и покрытий приведены в табл. 22. Как видно
из приведенных данных, качество ВД грунтовки состава № 4 со-
ответствует требованиям, предъявляемым к таким материалам.

Таблица 22. Опытные составы и свойства ВД грунтовки

Компонент	Состав грунтовки								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Латекс СБ	50	40	55	51	45	49	50	51	51
Латекс АК	7,5	20,0	5,0	9,0	14,0	10,0	7,5	9,0	7,5
Пигмент «ЖК»	11	11	10	7	15	8	13	11	7
Моногидрат метабората бария	9,5	9,0	10,0	11,0	6,5	9,0	10,0	5,0	11,0
Слюда	5,0	5,0	4,0	7,0	4,0	9,0	3,0	6,5	7,0
Бензоат натрия	0,20	0,50	0,50	0,95	0,60	0,50	1,50	0,50	0,70
Dovanol PnB	3,45	3,00	3,50	0,80	3,15	3,00	2,00	3,00	2,50
Пеногаситель	0,3	0,3	0,3	0,5	0,4	0,3	0,5	0,5	0,2
Уретановый загуститель	0,05	0,15	0,10	0,20	0,05	0,20	0,10	0,10	0,10
Вода	13,00	11,05	11,60	12,55	11,30	11,00	12,40	13,40	13,00
Свойства									
Вязкость по ВЗ-4, с, 20±0,5 С	46	80	62	90	40	80	64	69	68
Эластичность при изгибе, мм	1	1	1	1	2	1	1	1	1
Стойкость покрытия к статическому воз- действию жидкостей, ч:									
воды, не менее	300	300	330	350	300	330	300	330	300
масла, не менее	120	120	96	120	120	96	120	120	120
3 %-ного NaCl	96	96	96	120	96	96	96	120	96
Неродиспергируемый осадок при хранении (1 мес.)	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.	отс.

На основании анализа данных табл. 22 можно сделать следующее заключение:

1) использованное указанное количество пеногасителей не ухудшает адгезию, т. е. количества их подобраны оптимально, так как достигнуто необходимое качество покрытий (отсутствуют пузыри и поры на поверхности пленки при высыхании грунтовки);

2) оптимальное количество функционального пигмента метабора бария находится в пределах 9–11 %. Ниже 9 % ухудшается стойкость к статическому воздействию NaCl, выше 9 % вводить нецелесообразно из-за роста экономически не обоснованных затрат и повышения водопоглощения;

3) оптимальное количество ферритсодержащего пигмента «ЖК» – 11 %. При содержании «ЖК» меньше 11 % ухудшается укрывистость грунтовки, при увеличении более 15 % образуется дефект покрытия в виде пятен диаметром 1–2 мм с повышенным блеском и толщиной покрытия в 3 раза больше чем основное.

Таким образом, по результатам испытаний указанных выше составов разработана оптимальная рецептура ВД антикоррозионной грунтовки. На основании проведенных комплексных исследований по изучению физико-механических и эксплуатационных свойств исследуемых составов антикоррозионной грунтовки были установлены оптимальное содержание и соотношение компонентов грунтовки, подобран оптимальный технологический режим изготовления как в лабораторных, так и в производственных условиях.

Запатентован состав [271] и разработаны технические условия на антикоррозионную ВД грунтовку для защиты стальных поверхностей от атмосферной коррозии.

Промышленный выпуск ВД антикоррозионной грунтовки был произведен на КУП «Калинковичский завод бытовой химии». Общий объем первой партии произведенной грунтовки составил 0,5 т.

Состав грунтовки с содержанием антикоррозионного ферритсодержащего пигмента характеризуется достаточно высокими защитными свойствами покрытий по отношению к воздей-

ствующим агрессивным средам, что подтвердили результаты тестирования грунтовок в центре ОАО «Лакокраска». Разработанная антикоррозионная грунтовка успешно прошла эксплуатационные испытания в условиях воздействия циклических климатических факторов и рекомендована для долговременной противокоррозионной защиты металлоконструкций в комплексе с финишным покрытием.

С целью проведения опытно-промышленных испытаний на ОАО «Беларуськалий» новая ВД антикоррозионная грунтовка в комплексе с финишным слоем краски ХС-500 была нанесена на металлоконструкции балок и колонн галереи второго рудоправления ОАО «Беларуськалий». Проведенный промежуточный осмотр защитного покрытия вышеуказанных конструкций через 24 мес. эксплуатации не обнаружил проявления следов коррозии конструкций.

Значительный объем разработанной грунтовки был произведен на производственной базе ООО «Эсгит» (г. Минск).

4.2. Комплексные замедлители потери подвижности для суперпластифицированных бетонных смесей на основе стирол-бутадиеновых латексов

К перспективным добавкам замедлителям потери подвижности могут быть отнесены и ВД СБ сополимеров, введение которых приводит к формированию на поверхности частиц цементного клинкера гидрофобной полимерной пленки в результате гетероадагуляции латекса, обеспечивающей замедляющий, пластифицирующий и гидрофобизирующий эффект, а также повышающей седиментационную устойчивость бетонных смесей [272–274]. Добавки модифицируют смеси по объемно-адсорбционному механизму [275, 276], кольматируют поры цементного камня, заполняя его объем на уровне микроструктуры. В литературе отсутствуют данные сравнительного влияния различных по составу и коллоидно-химическим свойствам видов латексов на параметры пластифицированных поликарбоксилатными суперпластификаторами (СП) портландцементных композиций.

В данном подразделе сопоставлено влияние различных видов ВД СБ сополимеров на реологическое поведение и кинетику набора прочности ластифицированных СП Стахемент-2000 М бетонов на основе портландцемента (ПЦ). В качестве СБ сополимеров в виде ВД с концентрацией основного вещества 45–50 % в работе были использованы дисперсии Lipaton SB 5521, Lipaton SB 5813, DL 465, произведенные фирмой «Вауер» (Германия). Суперпластификатор соответствовал основным критериям эффективности, изложенным в работе В. Г. Батракова [273]. Был использован ПЦ марки 500Д0-Н с нормированным минералогическим составом. Бетонные смеси, полученные на его основе, характеризовались высокой удобоукладываемостью при предельных значениях коэффициентов пластификации – 0,3–0,37, содержание СП в смесях составляло 0,3 % от массы ПЦ.

Известно, что присутствие в бетонных смесях полимерных дисперсий может существенно замедлять гидратацию цемента, оказывая негативное влияние на кинетику набора прочности бетонов. В связи с этим в их состав дополнительно был введен ускоритель твердения – карбамид или мочевины, действие которого связано с переводом в комплексные соединения труднорастворимых продуктов твердения бетонов. Присутствие карбамида или мочевины также дополнительно пластифицирует бетонные смеси, а полученные бетоны интенсивнее набирают прочность на ранних стадиях твердения [275].

Комплексный замедлитель (КЗ), содержащий карбамид и ВД СБ сополимеров, получали путем смешивания компонентов в различных соотношениях в механической мешалке, что обеспечивало высокую однородность, стабильность, гомогенность, а также удобство введения добавок в бетонные смеси. КЗ вводили в воду затворения пластифицированных жирных бетонных смесей (состав Ц (цемент): П (песок) : Щ (щебень) – 1:1,86:2,3, расход цемента – 350 кг/м³, водно-цементное (В/Ц) отношение 0,43–0,45) в количестве 0–0,9 % от массы ПЦ как совместно с СП, так и через 15 мин после затворения пластифицированных, частично гидратированных смесей (способ отложенного введения КЗ).

Было установлено, что оптимальной дозировкой комплексного замедлителя в бетонных смесях, обеспечивающей хорошие реологические свойства, высокую скорость набора прочности и низкие величины водопоглощения, является содержание 0,6–0,9 % от массы ПЦ. Изменение такой дозировки комплексных добавок ведет к ухудшению технологических характеристик бетонных смесей и бетонов. На рис. 76 представлены результаты определения удобоукладываемости по расплыву и осадке конуса и сохраняемости бетонных смесей на основе ПЦ М 500Д0-Н при введении в них КЗ с различными по составу и коллоидно-химическим свойствам видами ВД.

Из рис. 76 следует, что введение КЗ увеличивает удобоукладываемость свежезатворенных смесей в среднем на 23–30 % (рис. 76, кривые 3, 5), что согласно [276, 277] может быть обусловлено воздухововлекающим эффектом и диспергирующим действием этих добавок. Однако излишнее количество вовлеченного воздуха, как известно, вызывает снижение прочности при сжатии [277], а на фоне замедления процесса гидратации при

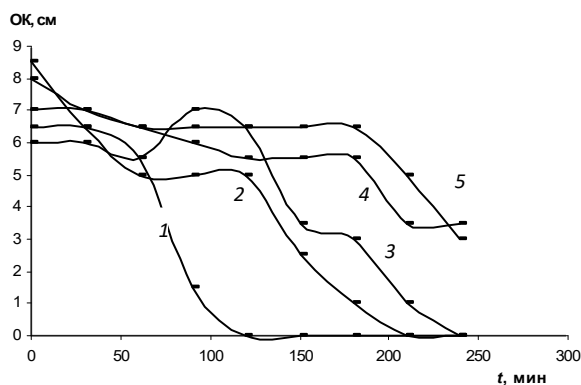


Рис. 76. Изменение удобоукладываемости (осадка конуса) бетонных смесей (Ц:П:Щ = 1:1,86:2,3; ПЦ 500Д0-Н; В/Ц – 0,43), содержащих 0,3 % Стахмент-2000 М (1), 0,3 % СП и 0,6 % КЗ (на основе карбамида и латекса DL 465 (2), карбамида и липатона SB 5813) (3), карбамида и липатона SB 5521 (4). КЗ вводили в воду затворения одновременно с СП (2–4), а также в частично гидратированную бетонную смесь (5)

образовании полимерных пленок на поверхности цементного клинкера и новообразований может приводить к существенному ее ухудшению. Вопрос регулирования воздухововлечения решается за счет использования в полимерных системах пеногасителей. В данной работе было установлено, что для бетонных смесей, содержащих КЗ, характерна высокая степень гомогенизации и отсутствие расслоения, что, по-видимому, обусловлено коллоидными свойствами адсорбирующихся на поверхности клинкера полимерных частиц и их воздухововлекающим эффектом. Из рис. 76 следует, что наибольшую удобоукладываемость и сохраняемость имеют бетонные смеси, содержащие ВД Lipaton SB 5521, введенную в воду затворения совместно с СП (рис. 76, кривая 4) или в частично гидратированные составы (рис. 76, кривая 5). Можно предположить, что этот факт связан с низким содержанием в данной дисперсии пеногасящих добавок, повышенным воздухововлекающим эффектом и высоким содержанием мономеров в ВД.

Конкурирующие в ПЦ системах в присутствии ВД полимеров процессы увеличения пористости материала (за счет воздухововлечения) и снижения количества открытых пор (вследствие коагуляции латексными добавками, частицы которых (0,15–0,2 мкм) сопоставимы с размерами пор ПЦ системы), оказывают влияние на прочностные свойства полученных материалов. Как известно [277], основной причиной снижения скорости твердения бетонных смесей с комплексными замедлителями на основе водных латексных дисперсий является торможение гидратации трехкальциевого алюмината и формирования на его поверхности и поверхности новообразований адсорбционных полимерных пленок, в результате гетероадагуляции коллоидных частиц латексов.

Из анализа приведенных на рис. 77 кинетических кривых набора прочности бетонов, содержащих СП и КЗ на основе СБ дисперсий, установлено, что все образцы бетонов характеризуются более высокой прочностью (на 45–50 %), чем контрольные пластифицированные составы в 28-суточном возрасте. На ранних стадиях твердения (1–3 сут) максимальные значения прочности

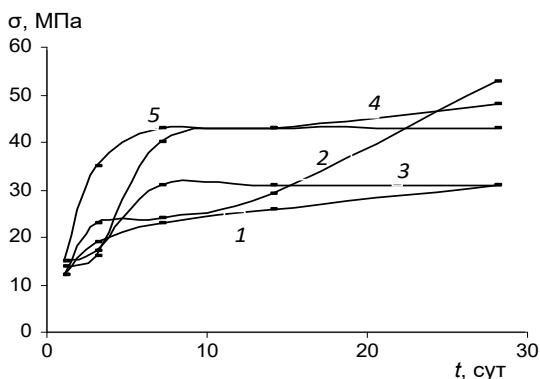


Рис. 77. Кинетика набора прочности при сжатии (σ , МПа) бетонов (Ц:П:Щ–1:1,86:2,3; ПЦ 500Д0-Н; В/Ц – 0,43), содержащих 0,3 % СП (1), смесь СП и 0,6 % КЗ на основе карбамида и латекса DL 465 (5), карбамида и липатона SB 5813 (3) и SB 5521 (2); КЗ на основе SB 5521 вводили в воду затворения одновременно с СП (2) и в частично гидратированную бетонную смесь (4)

при сжатии ($\sigma_{сж.}$) имеют бетоны, содержащие комплексные замедлители на основе дисперсий Lipaton SB 58-13, содержащих пеногасители в количестве 0,5–1 мас.% (рис. 77, кривая 3), впоследствии для данной системы набор прочности несколько замедляется.

На завершающих стадиях твердения, когда влияние адсорбированных полимерных добавок на формирование кристаллизационных контактов снижено (21–28 сут твердения) существенно возрастает прочность бетонов, содержащих КЗ на основе латекса DL 465 (рис. 77, кривая 5). Поскольку модификация бетонных смесей дисперсиями полимеров зависит от временной последовательности начала гидратации цемента и формирования на поверхности ПЦ полимерной пленки [273, 277, 278], то актуальным было изучение влияния условий введения замедлителей в смеси на прочностные свойства бетонов. Установлено, что введение КЗ в частично гидратированную бетонную смесь не оказывает существенного влияния на удобоукладываемость и сохраняемость, но приводит к росту прочностных свойств бетонов, увеличивая их на 50–55 % в 28-суточном возрасте. Не-

смотря на то, что в соответствии с [273] при выбранных содержаниях ВД в бетонах маловероятно образование непрерывной полимерной пленки, которая полностью бы кольматировала открытые поры, полимера достаточно для образования «соматричной» фазы, присутствие которой и обеспечивает хорошие физико-механические свойства полученных бетонов.

КЗ, содержащие водные полимерные дисперсии, являются также гидрофобизаторами бетонов. Водопоглощение бетонов с полимерными дисперсиями после 28 сут хранения в воде было определено по ГОСТ 12730.0 и ГОСТ 12730.3. Расчет величин водопоглощения по массе (в процентах) производили по формуле:

$$B = (m_c - m_g) 100/m_c,$$

где m_c – масса сухого образца; m_g – масса насыщенного водой образца бетона.

Исследования водопоглощения бетонов в присутствии СБ сополимеров показали, что уже при введении 0,6 % КЗ водопоглощение бетонов на различных ПЦ снижается в 1,5–1,6 раза, при этом водонепроницаемость, определенная по ГОСТ 12730.5-84 (Методы определения водонепроницаемости), повышается от W 6 до 10.

Были разработаны и запатентованы составы комплексных полифункциональных модификаторов для ПЦ бетонных и растворных строительных смесей на основе поликарбоксилатных суперпластификаторов, в которые дополнительно вводили смесь ВД стирол-бутадиеновых сополимеров (СБС) и мочевины или карбамида [278, 279].

В результате не только в 2,5–3 раза увеличивались сроки хранения удобоукладываемости бетонных смесей и значения прочности бетонов на всех стадиях твердения, но и в 1,6–2 раза снижалось водопоглощение и на 2 марки повышалась морозостойкость бетонов. Прочностные свойства бетонов, содержащих латексы, в 28-суточном возрасте превышают прочности контрольных образцов бетонов в 1,5–1,7 раза.

Таким образом, установлено, что данный вид комплексного модификатора улучшает многие технологические свойства бетонных смесей и бетонов, что предполагает возможность ис-

пользования его в технологии производства строительных материалов в монолитном строительстве, а также при создании бетонных, сборных железобетонных изделий и конструкций. Длительный период сохранения удобоукладываемости бетонных и растворных смесей, содержащих комплексную добавку, позволит снять проблему, которая особенно актуальна в летний период времени – транспортировку бетонных смесей на удаленные строительные объекты.

4.3. Разработка составов, содержащих латексы, для изготовления гидроизоляционных перемычек и воздействие на них водорассолов

При разработке месторождений полезных ископаемых подземные воды, граничащие с вмещающими полезное ископаемое породами, поступают в горные выработки. Этот фактор, обуславливающий притоки в горные выработки, отрицательно влияет на общие условия труда шахтеров, снижает производительность труда, вызывает необходимость введения сокращенного дня, дополнительных затрат на охрану труда. Несмотря на то, что средства борьбы с притоками подземных вод находятся на относительно высоком техническом уровне, а горные работы в сложных гидрогеологических условиях можно вести на любой доступной глубине, в истории разработки калийных солей шахтным способом все же известны случаи проникновения в горные выработки воды и рассолов из водоносных горизонтов, что неоднократно приводило к гибели рудников.

Решение проблемы борьбы с рассоло-водопритоками на рудниках по производству калийных удобрений является острым и требует повышенного внимания. Анализ научно-технической литературы свидетельствует о недостаточной проработке этого вопроса и отсутствие достаточно эффективных материалов для полного предотвращения этого явления, сопровождающегося серьезными разрушительными последствиями.

Для изготовления высокоплотных и прочных конструкций гидроизоляционных перемычек целесообразным, на наш взгляд, является использование в качестве добавок в составы на основе ПЦ, поликарбоксилатных СП, а также гидрофобизиру-

ющих компонентов, которые дополнительно повышают водо- и коррозионную стойкость полученных изделий. Как уже указывалось ранее (п. 4.2), в качестве таких добавок при получении тампонажных композиций был применен поликарбоксилатный СП Стахемент-2000 М, в состав которого вводились ВД СБС [279]. Модифицирующие химические добавки по объемно-адсорбционному механизму кольматируют поры цементного камня, заполняя его объем на уровне микроструктуры. В присутствии ВД гидрофобного СБС в пластифицированных бетонах конкурируют процессы увеличения пористости бетонов за счет воздухововлечения и снижения количества открытых пор в результате кольматации их добавками латекса, глобулы которого (0,15–0,2 мкм) сопоставимы с размерами пор. Это оказывает в целом положительное влияние на прочностные свойства бетонов.

В данном исследовании в качестве минерального связующего при разработке гидроизоляционных композиций был использован песчанистый ПЦ ПЦП400Д20, производство которого недавно налажено в Республике Беларусь (ТУ ВУ 590118065.562). Указанный цемент значительно дешевле бездобавочных ПЦ, а смеси на его основе обладают повышенной ранней прочностью, связанной, по-видимому, с тем, что при совместном помоле клинкера и кварцевого песка, последний «работает» как мелющее тело, обеспечивая повышенное содержание мелких фракций ПЦ (до 20 мкм) при уменьшении фракций с размерами 100–200 мкм. На данном виде ПЦ и был сделан выбор ингредиентов при разработке состава для перемишек. Удельная поверхность указанного цемента составляла 316–320 м²/кг, коэффициент нормальной густоты теста (КНГТ) – 0,265–0,273 (удельную поверхность цемента и песка определяли по ГОСТ 310.2, а КНГТ – по ГОСТ 310.3). Начало схватывания – 120–160 мин, окончание – 225–240 мин.

Заполнителем в экспериментальных смесях служил песок 1-го класса (карьер «Крапужино» Логойского р-на Минской обл.), имеющий следующие характеристики: модуль крупности – 2,2, средняя плотность – 2650 кг/м³, плотность в виброуплотненном состоянии – 1746 кг/м³, удельная поверхность – 8,9 м²/кг, водо-

поглощение – 0,66 %. Перед применением песок высушивали до постоянной массы и просеивали, используя фракции с поперечным размером 0,16÷3 мм. Массовое соотношение цемента к песку составляло 1:1,5, водоцементное отношение в смесях – 0,3.

Для компенсации усадочных деформаций, возникающих при отверждении образцов, в состав смеси вводили комплексную расширяющую добавку КРД-2, выбранную по результатам исследований из ряда наиболее широко применяемых. КРД-2 – это органоминеральный порошок, содержащий сульфоалюминатный модификатор и глиноземистый цемент. Содержание данной добавки в составах смесей составляло 10–12 %. Полная характеристика добавки представлена в «Рекомендациях по применению расширяющих органоминеральных добавок в бетонах и строительных растворах», разработанных РУП «Институт БелНИИС».

В качестве пластификатора, способствующего увеличению прочности, водонепроницаемости, адгезии, морозостойкости и регулированию удобоукладываемости и сроков схватывания бетонных смесей, апробирован СП Стахемент-2000 М [280]. Он производится совместным белорусско-чешским предприятием СООО Стахема М по ТУ ВУ 800013176.721-2010. Основным достоинством этого СП является высокий водоредуцирующий эффект (более 30 %), а также способность обеспечивать при низких В/Ц отношениях и небольших рабочих дозировках (~0,2–0,3 % от массы цемента) хорошую подвижность и удобоукладываемость бетонных смесей и строительных растворов [280]. Однако при введении СП может наблюдаться его несовместимость с некоторыми видами цементов, проявляемая в снижении времени сохранения их удобоукладываемости [281]. Для предотвращения возможной несовместимости в композицию дополнительно вводили пластифицирующую добавку ЗПП-2, специально разработанную в ИОНХ НАН Беларуси (ТУ ВУ 100029049.084–2011). Эта добавка в 2–3 раза замедляет потерю подвижности смесей без снижения марочной прочности бетона. Добавка ЗПП-2 приготовлена на основе ВД СБС, обуславливающего формирование на поверхности частиц клинкера полимерной гидрофобной

пленки, обеспечивающей замедляющий пластифицирующий эффект. Кроме того, ее введение повышает седиментационную устойчивость бетонных смесей (устраняет водоотделение), их водонепроницаемость и коррозионную стойкость [281].

Стандартные исследования строительных растворов и отвержденных материалов включают определение их плотности [282], сроков схватывания [283, 284], подвижности и ее сохранности [285], кинетики набора прочности бетонов [286].

Для высокоподвижных смесей, соответствующих П4 и более, измеряли расплыв конуса, а с меньшей подвижностью – осадку конуса. Определение величин осадки и расплыва конуса цементного теста или цементно-песчаного раствора проводили с помощью миниконуса, сохраняющего стандартную форму, но с меньшими размерами ($d = 3$; $D = 6$ и $h = 9$ см). Внутреннюю поверхность конусов перед заполнением смазывали техническим вазелином. Измерения производили через определенные промежутки времени, которые строго воспроизводились для одной серии опытов на части теста или раствора. Количество затворяемой массы подбирали таким образом, чтобы ее хватало на 6–8 измерений, необходимых для построения кривой. После того как подвижность смеси заметно понижалась, наряду с расплывом конуса определяли осадку конуса. Погрешность определения величин подвижности и удобоукладываемости не превышала $\pm 2,5$ %.

Сроки схватывания цементного теста при заданной температуре были определены с помощью прибора Вика. Способ измерения основан на периодическом измерении погружения в твердеющий ПЦ состав иглы под действием определенного веса. Приготавливали 300 мл смеси, которую заливали в кольцо прибора Вика. Первое погружение иглы в раствор производили через 1 ч после затворения, последующие – через каждые 15 мин. Время, прошедшее от начала затворения до момента, когда игла на 1–2 мм не доходит до дна формы с раствором, принималось за начало схватывания, а время, прошедшее от затворения до момента, когда игла погружается в раствор не более чем на 1 мм, – за конец схватывания.

Для определения плотности и прочности бетонов при сжатии ($\sigma_{сж.}$), из смесей формовали образцы кубической формы и отверждали их при нормальных температурно-влажностных условиях ($T = 20 \pm 2$ °С), относительная влажность $\approx 80\text{--}90$ %). $\sigma_{сж.}$ образца вычисляли как частное от деления разрушающей нагрузки на площадь грани образца. Величины прочности определяли как на ранних стадиях твердения бетонов (1–3 сут), так и во временном интервале до 28 сут. При этом исследовали кинетику набора прочности бетонов. Коэффициенты вариации плотности и прочности бетонов составляли соответственно $\pm 2,5$ и $\pm 3,5$ %.

В группу специальных методов исследований входили определение их водопоглощения, коррозионной стойкости, водонепроницаемости, скорости прохождения воды через отвержденный материал.

Для оценки водопоглощения [286] образцы отвержденных бетонов помещали в наполненную водой емкость с таким расчетом, чтобы уровень воды в ней был выше верхнего уровня уложенных образцов примерно на 50 мм. Температура воды в емкости составляла 20 °С. Образцы взвешивали через каждые 24 ч на весах с погрешностью не более $\pm 0,1$ %. Испытания проводили до тех пор, пока результаты двух последовательных взвешиваний отличались не более чем на 0,1 %. После окончания процесса водонасыщения бетоны высушивали до постоянной массы.

Водопоглощение бетонов определяли как среднее арифметическое трех и более результатов испытаний. По изменению массы образцов при выдерживании в течение 28 сут в рассолах была изучена кинетика набухания мелкозернистых бетонов различного состава и функционального назначения. Коэффициенты коррозионной стойкости их рассчитывали по соотношениям прочности бетонов после 28-суточного хранения в 10 %-ном растворе сульфата натрия с прочностью бетонов, отвержденных в течение этого же времени в нормальных температурно-влажностных условиях и хранившихся 28 сут в воде по следующей формуле:

$$K_{\text{ст}} = R_{\text{сж.}}^1 / R_{\text{сж.}},$$

где $K_{\text{ст}}$ – коэффициент коррозионной стойкости; $R_{\text{сж.}}$ – предел прочности при сжатии бетона после его экспозиции в воде, МПа; $R_{\text{сж.}}^1$ – предел прочности при сжатии бетона после экспозиции в растворе сульфата натрия, МПа.

Важной характеристикой составов для изготовления гидроизоляционных перемычек является их адгезионное сцепление с солевыми породами рудников ОАО «Беларуськалий». Адгезионное сцепление определяли с помощью измерителя адгезии ПСО 2,5 МГ 4 методом нормального отрыва образцов испытываемых составов через 7 сут после затворения от поверхности солевых минералов в соответствии с результатами работы [288, 289]. Проведенные исследования показали достаточно высокую адгезию покрытия на основе песчанистого цемента, включающего Стахемент-2000 М, добавки с СБС и КРД-2 к сильвинитовой поверхности. Во всех случаях отрыв был когезионный (по породе), равно как и в исследованиях адгезии к прожилкам из глинистого минерала (рис. 78, табл. 23). Из анализа кинетических кривых набора прочности бетонов (рис. 79, а) видно, что добавление ЗПП-2 к СП способствует некоторому росту прочности бетонов как на ранних, так и на более поздних стадиях их твердения. Несмотря на то, что в соответствии с [287], при выбранных содержаниях ЗПП-2 в бетонах маловероятно образование непрерывной пленки, кольматирующей открытые поры



Рис. 78. Фотография образца пласта сильвинита с нанесенным составом для гидроизоляционных перемычек после испытаний на отрыв

цементного камня, количество полимера в данном случае достаточно для образования «соматричной» фазы, присутствие которой обеспечивает хорошие физико-механические свойства полученного бетона.

Таблица 23. Адгезионное сцепление композиции для гидроизоляционных перемычек с породой (сильвинитом)

Состав	Сила отрыва, кН	Адгезионное сцепление, МПа	Примечание
ПЦП 400Д0, 1 % Стахемент-2000 М	0,57	0,92	Разрыв по границе раздела
ПЦП400Д0, 1 % Стахемент-2000 М, 1 % СБС	0,67	1,4	Разрыв по породе
ПЦП 400Д0, 1 % Стахемент-2000 М, 1 % СБС, 10 % КРД-2	0,81	1,94	»
ПЦП400Д0, 1 % Стахемент-2000 М, 1 % СБС, 19 % КРД-2	0,95	2,29	»

Использование в данных бетонах расширяющей добавки КРД-2 приводит к некоторому повышению прочностных свойств полученных бетонов (рис. 79, б, кривая 2).

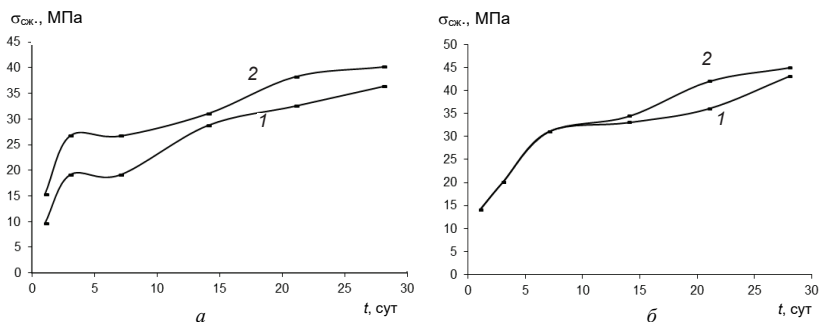


Рис. 79. Кинетика набора прочности бетонов ($\sigma_{сж.}$), модифицированных
а – 1 % Стахемент-2000 М (1) и 1 % Стахемент-2000 М + 1 % ЗПП-2 (2);
б – 1 % Стахемент-2000 М + 1 % ЗПП-2 (1) и 1 % Стахемент-2000 М +
1 % ЗПП-2 + КРД-2 (2)

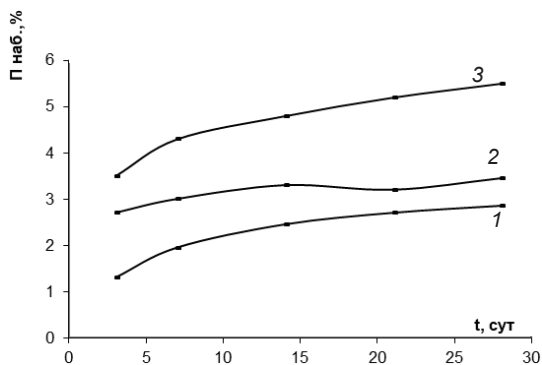


Рис. 80. Кинетика набухания ($P_{\text{наб}}$) в воде бетонов: пластифицированные СП (Стахемент-2000 М) (3), содержащие смеси СП и ЗПП-2 (2), а также СП, ЗПП-2 и КРД-2 (1)

На рис. 80 приведены результаты исследования кинетики набухания в воде бетонов, содержащих СП Стахемент-2000 М и продукт его смешивания с ВД СБС, содержащейся в добавке ЗПП-2, свидетельствующие о высокой эффективности введения такой комплексной добавки в составы бетонов.

Водонепроницаемость бетонов характеризуется возможностью прохождения воды в материале под давлением. Различные методы ее определения изложены в ГОСТ 12730.5-84. Наряду с результатами определения марки водонепроницаемости по этому ГОСТу (марка бетонов с гидрофобизирующими добавками, составляла W12–W14). В данной работе ее определяли также по высоте капиллярного поднятия воды при погружении в воду образцов – балок размером 40×40×160 мм (метод Королева) [286]. После затворения водой балки выдерживали в течение 28 сут в нормальных температурно-влажностных условиях твердения ($t - 20^{\circ}\text{C}$, влажность – 100 %), а затем 1 сут при комнатной температуре в нормально сухих условиях (влажность 50–60 %).

Перед установкой на испытание на дно поддона равномерно укладывалась ткань, а затем в него заливали воду, чтобы ткань была максимально пропитана и ее поверхность совпадала с поверхностью поддона. Образцы балок устанавливали на торец в поддон на влажную ткань и через 24 ч производили замер вы-

соты капиллярного поднятия с погрешностью до 1 мм. Замеры производились для каждого образца по его ребрам и середине грани с расчетом среднего арифметического из 8 значений. Из данных по трем образцам рассчитывали среднее значение капиллярного поднятия влаги для каждого состава (h_0). Расчет показателей водонепроницаемости производили в следующей последовательности:

1) расчет эффективного радиуса макрокапиллярных сквозных пор бетона (мкм) осуществляли по формуле:

$$r = 5,03 \cdot 10^{-6} \sqrt{h_0},$$

где h_0 – высота капиллярного поднятия воды, м;

2) расчет значения показателя сопротивления бетона проникновению воды (ат/м) рассчитывали по формуле:

$$t = 36,63/r^3,$$

где r – радиус микрокапилляров, мкм;

3) расчет марочной водонепроницаемости проводили согласно уравнению

$$W = t(0,15 - h_0).$$

Из данных табл. 24 следует, что при введении ЗПП-2 водостойкость существенно повышается, а водопроницаемость снижается по сравнению с контрольными образцами в 2–6 раз. Дополнительное же введение расширяющей добавки КРД-2 способствует дальнейшему росту этих эффектов.

ВД СБ латексов и в составе ЗПП-2 являются также эффективными гидрофобизаторами бетонов. В табл. 25 приведены результаты исследования композиции, содержащей ЗПП-2 и поликарбоксилатный СП, предлагаемой для изготовления конструкций гидроизоляционных перемычек и заполнения скважин. Процесс гидрофобизации бетонов пластифицирующей добавкой ЗПП-2 сопровождался также повышением стойкости бетонов в солевых растворах. Так, установлено, что при выдерживании таких бетонов в растворах солей, моделирующих рассолопритоки, происходит продолжение процесса гидратации. Положительный эффект от уплотнения структуры бетона вследствие

кольматации его крупных пор кристаллами соли и труднорастворимыми продуктами твердения способствует снижению пористости и росту прочности образцов бетонов на начальной и более поздних стадиях испытаний [289–292]. В этом случае упрочнение бетонов выражено в большей степени, чем при их выдержке в воде. При коэффициенте солестойкости ($K_{ст}$) контрольных составов 0,7–0,8 этот параметр бетонов с такими добавками составил после 28 сут пребывания в солевых растворах – 1,0–1,3, что открывает возможность использования водорассолов для гидратации бетонных смесей при возведении перемычек и позволяет экономить на закачке воды в штреки с водных накопителей, находящихся на поверхности.

Введение дополнительно расширяющей добавки КРД-2 способствует увеличению эффектов. На рис. 80 были приведены результаты исследования кинетики набухания в воде бетонов, содержащих СП и продукт его смешивания с СБС, свидетельствующие о заметной достигнутой эффективности.

Таблица 24. Оценка водонепроницаемости материалов по методу А. С. Королева

Вид цемента	Содержание добавок, %	Высота поднятия воды за 24 ч, h , мм (среднее значение)	Эффективный радиус пор, r , мкм	Показатель сопротивления бетона, t , атм	Водонепроницаемость по Королеву, атм
ПЦ400Д0	1 Стахем-2000 М	11,1	0,53	242	33,6
ПЦ400Д0	1 Стахем-2000 М+ 1 СБЛ	9,4	0,49	316	44
ПЦ400Д0	1 Стахем-2000 М+ 1 СБЛ-10 КРД-2	3,6	0,3	1332	195
М500 Д20	1 Стахем-2000 М	40,2	1,01	35,4	3,9
М500 Д20	1 Стахем-2000 М+ 1 СБЛ	6,87	0,42	505	72
М500 Д20	1 Стахем-2000М+ 1 СБЛ+10 КРД-2	4,2	0,33	1049	152

Таблица 25. Свойства бетонов, содержащих добавки Стахемент-2000 М, ЗПП-2 и КРД-2

Вид цемента	В/Ц	Содержание добавки, %	$\sigma_{сж.}$ твердость, МПа	Водопоглощение, %	$\sigma_{сж.}$ в воде, МПа	Коэффициент водостойкости, Кв	Солепоглощение, %	$\sigma_{сж.}$ в растворах, МПа	Коэффициент солестойкости, К _{ст.}
ПЦП 400Д0	0,35	1 Стахемент-2000 М	39,2	4,7	39,7	1,01	4,8	36,7	0,92
ПЦП 400Д0	0,35	1 Стахемент-2000 М+1 СБЛ	40,6	3,0	42,4	1,04	3,14	48,6	1,15
ПЦП 400Д0	0,35	1 Стахемент-2000 М+1 СБЛ+10 КРД-2	40,5	2,8	49,3	1,22	2,9	55,7	1,13
М500 Д20	0,37	1 Стахемент-2000 М+1 СБЛ+10 КРД-2	44,6	4,6	45,7	1,02	5,0	56	1,23

Для испытаний защитных свойств разработанных нами композиций в филиале Белгорхимпрома при ОАО «Беларускалий» была собрана специальная схема (рис. 81), принцип устройства и функционирования которой заключается в следующем:

1) в центре кернового материала из породы силвинита диаметром 90 мм высверливалось круглое отверстие в 30 мм; такую физическую модель можно сравнивать с горной выработкой круглого сечения диаметром 3,0 м, окруженную со всех сторон пространством в 3,0 м; масштабность физической модели в данном случае составляет 1:100;

2) оборудование для функционирования этой физической модели состоит из замкнутой емкости с манометром и отводами к опрессовочному насосу и керновому образцу (рис. 82);

3) отверстие в керновом материале по всей его длине заполняли гидрофобизирующими, тампонажными и гидроизоляционными композициями, после отверждения которых и набора марочной прочности проводили испытание на герметичность;

4) подача рассолов в отверстие внутри кернового образца осуществлялась через специальный патрубок с помощью опрессованного насоса при контролируемом давлении.

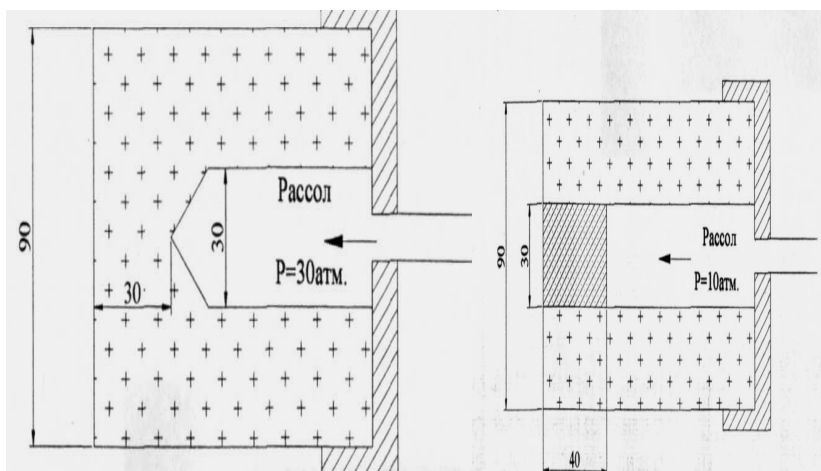


Рис. 81. Принципиальная схема физической модели при испытании разработанных составов, блокирующих поступление водопритоков в шахту



Рис. 82. Установка для испытаний защитных свойств разработанных составов при поступлении водо-рассолопритоков под давлением (а); образец после разгерметизации (б)

Результаты испытаний приведены в табл. 26.

Из табл. 26 следует, что используя аддитивное заполнение отверстий в керновом образце сильвинита разработанными в ИОНХ НАН Беларуси гидрофобизирующим обмазочным, тампонажным и гидроизоляционным полимерцементными составами, можно достигнуть высокой герметичности системы при давлении водо-рассолопритоков в 30 атмосфер.

Таблица 26. Результаты лабораторных испытаний рассолопроницаемости контакта соляных пород с разработанными защитными материалами на физических моделях образцов соляных пород

Описание образца	Давление, атм.	Время разгерметизации, ч	Причина разгерметизации
Заполнен составом для гидроизоляции перемычек (без КДР-2)	10	5	Течь на границе закладочного материала и поверхности сильвинита
Заполнен составами для перемычек, гидрофным обмазочным полимерцементным составом	15	5	Течь между закладочным материалом и образцом не доходила до нижнего слоя
Заполнен тампонажным составом (содержит ГИПЛАНАН и КРД-2), обмазочным полимерцементным составом	20	0,4	С торца между закладкой и образцом пошла течь струей
Заполнен тампонажным составом (содержит ГИПЛАНАН без КРД-2), обмазочным полимерцементным составом в 2 слоя	20	1	Течь каплями между закладочным материалом и поверхностью сильвинита
Керн заполнен гидрофобизирующим обмазочным полимерцементным составом, составом для перемычек, тампонажным составом (содержит и КРД-2), снова полимерцементным составом и материалом для перемычек	30	360	Появление капель жидкости в торце керна на границе закладочного материала и поверхности сильвинита

4.4. Исследование низкотемпературного процесса получения и свойств оболочковых пигментов-наполнителей, колер-паст и структурно-декоративных покрытий на их основе

В последнее время во многих странах мира значительное внимание уделяется исследованию и разработке нетрадиционных методов получения пигментов: ядерных, микрокапсулированных, внутриволновых. Известно, что функции, которые призваны выполнять пигменты (обеспечение оптической плотности среды, цветотона и т. д.) связаны с оптическими явлениями – отражением, поглощением и рассеиванием световых лучей. Эти явle-

ния происходят в основном в приповерхностном слое, поэтому в целях экономии сырьевых ресурсов (в особенности соединений цветных металлов) целесообразным было в качестве ядра использовать дешевые материалы, а на его поверхности формировать тонкую пленку (несколько сотен нанометров) более дефицитного цветообразующего вещества. Исследования в области синтеза частиц «ядро-оболочка» вызывает повышенный интерес в науке и материаловедении [294, 295], что объясняется тем, что подобные структуры являются потенциальными строительными блоками для изготовления композитных материалов с периодически модулируемой структурой, составом и функциями.

4.4.1. Получение оболочковых пигментов-наполнителей путем гетероадагуляции синтетических латексов, содержащих дисперсные органические красители, на микрочастицах минералов

В подразделе представлены экспериментальные данные по получению и исследованию свойств хроматических оболочковых порошков голубого, пурпурного и желтого цветов (основные цвета полиграфической триады с использованием которых субтрактивным или автотипным синтезом можно воспроизвести любой цветотон объекта).

В основу создания данных оболочковых порошков положены процессы контролируемой гетерокоагуляции латексов на минеральных микро- и макроядрах, сопровождаемые затем тепловой обработкой гетерокоагулянтов при температурах не превышающих 100 °С.

В качестве ядроформирующего материала использовали частицы SiO_2 со средним диаметром 5 мкм, полученные из отходов производства фосфорной кислоты (ТУ РБ 00203714006-94) Гомельского химического завода и мраморную крошку фракцией 1–3 мм, а в качестве оболочкообразующей композиции – суспензионную смесь ВД полимеров и цветообразующих веществ органической природы: СБ, АК и СА латексы; ВД органических красителей – алый (ТУ 6-14-946-87), голубой (ТУ 2463-125-05-

05800142-2003) (Россия) и желтый VERSANYL ZLUTY N-GXD Z4038 (производство Германия).

Предварительная обработка поверхности базовых ядрообразующих частиц перед нанесением оболочки включала следующие операции: а) травление в 5 %-ном растворе серной кислоты; б) промывка водой до pH промывных вод 5–7; в) сушка в диапазоне 0–200 °С.

Получение оболочковых микропорошков на основе оксида кремния и макронаполнителей на основе мраморной крошки осуществляли смешением латексов, ядрообразующих частиц и хроматических агентов в различных перемешивающих устройствах: лопастной мешалке, скоростном механическом смесителе (диссольтере), в шаровой планетарной мельнице «САНД» и ультразвуковом диспергаторе (тип УЗДИ-1УЧ.2).

Термообработку полученного гетерокоагулята осуществляли в термостате при 50 °С в течение 2 ч. С целью проверки прочности сцепления оболочки с ядром производили промывку образцов в воде при 20 °С в течение суток. Затем оболочковые порошки досушивали на воздухе при 20 °С в течение суток.

Устойчивость окраски полученных хроматических порошков и мраморной крошки зависит от адгезии оболочки к ядру и ее водопроницаемости. Эти свойства оценивали, измеряя оптическую плотность промывных вод (образуются при промывке гетерокоагулята) методом турбидиметрии. Чем выше оптическая плотность промывных вод по отношению к эталону (дистиллированная вода), тем меньше адгезия и выше водопроницаемость оболочки. Измерение оптической плотности промывных вод проводили на фотоэлектрическом фотометре КФК-3 при активных длинах волн.

Седиментационную устойчивость суспензий полученных оболочковых порошков в водной дисперсионной среде изучали методом их коллективного оседания. Для этого 1 % дисперсии порошков помещали в цилиндр с делениями и следили за перемещением границы дисперсионная среда – ДФ до полного осветления композиции.

Процессы формирования оболочковых структур изучали методами электронной сканирующей микроскопии (микроскоп

JSM-5610, Австрия), ИК-спектроскопии и дериватографии. Инфракрасные спектры поглощения образцов в области $400\text{--}4500\text{ см}^{-1}$ регистрировали на приборе ГК-20 с использованием призм КВг. Дифференциально-термический анализ пигментов выполняли на дериватографе марки Paulik-Paulik-Erday при скорости подъема температуры $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ и навеске 800 мг. В качестве эталона использовали прокаленный оксид алюминия марки «химически чистый».

Оптическую плотность порошков определяли на денситометре ДО-1М с применением соответствующих светофильтров.

Для изучения устойчивости полученных порошков к агрессивным средам их подвергали воздействию различных химических реагентов: горячей дистиллированной воды в течение 2 ч при $98\text{ }^{\circ}\text{C}$; 2 %-ного раствора гидроксида натрия, 4 %-ного раствора уксусной кислоты, 3 %-ного раствора хлорида натрия, 96 %-ного этилового спирта. Устойчивость окраски оценивали на приборе ФМШ-56М по разнице коэффициентов отражения образцов до и после воздействия реагентов.

На рис. 83, 84 представлены результаты исследования влияния химической природы, концентрации латексов и алого цветообразующего агента, температуры предварительной сушки ядроформирующего SiO_2 на прочность сцепления на границе «ядро–оболочка». Из них следует, что зависимость плотности промывных вод от концентрации латексов носит экстремальный характер. Это объясняется тем, что, по-видимому, адгезия оболочки к поверхности частиц ядер SiO_2 существенно зависит от ее толщины, которая, в свою очередь, определяется концентрацией латекса. В частности, известно [296], что с повышением толщины покрытия может происходить заметное снижение его адгезии к субстрату.

Из зависимостей, представленных на рис. 83, 84, следует также, что образование прочной композитной оболочки на поверхности частиц SiO_2 , придающей ему интенсивную алую окраску, зависит от того, при какой температуре происходила сушка ядрообразующего материала перед нанесением оболочкообразующей композиции.

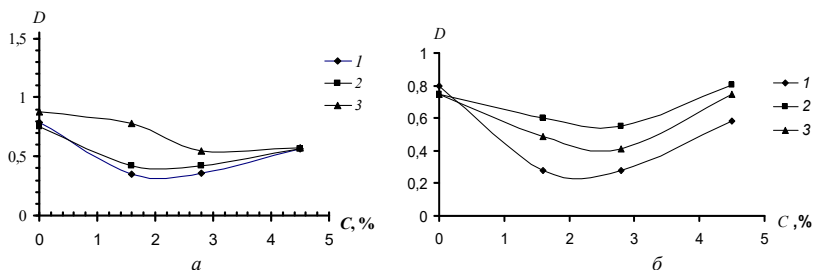


Рис. 83. Зависимость оптической плотности (D) промывных вод от концентрации (C) латексов: a – АК сополимера; b – СА сополимера при различных температурах предварительной термообработки оксида кремния: 1 – 120 °C; 2 – 20 °C; 3 – 200 °C

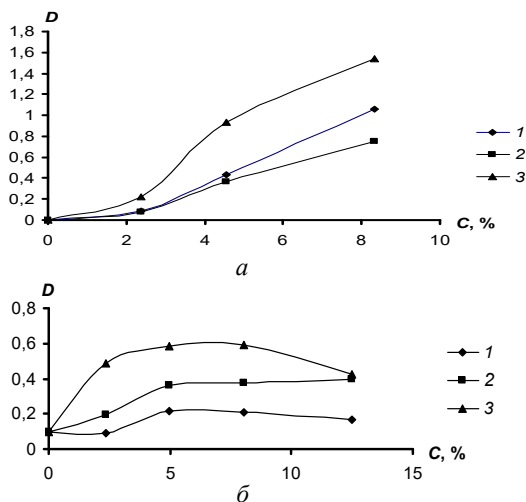


Рис. 84. Зависимость оптической плотности (D) промывных вод пигментов-наполнителей от концентрации (C) цветообразующего агента алого, продиспергированного в различных латексах: a – АК; b – СА. Цветообразующий агент наносился при различных температурах предварительной термообработки оксида кремния, °C: 1 – 120; 2 – 20; 3 – 200. Концентрация латексов – 2,38 %

Как следует и рис. 83, 84 оптимальной является температура сушки – 120 °C. При этой температуре, по-видимому, удаляется частично физически адсорбированная вода, что облегчает доступ оболочкообразующего агента к поверхности оксида крем-

ния, но структурные ОН-группы не претерпевают каких-либо изменений.

Прогрев при более высокой температуре (выше 150 °С) может приводить к заметным структурным изменениям в поверхностном слое ядер и частичной потере гидрофильности. В результате ухудшается смачиваемость их, что в конечном итоге, вероятно, и приводит к снижению адгезии оболочки (рост оптической плотности промывных вод над осадком, рис. 83, 84, кривые 3).

Неконтролируемое повышение концентрации цветоагентов в оболочкообразующей композиции наряду с пропорциональным увеличением интенсивности окрашивания порошков приводит к увеличению оптической плотности промывных вод для всех используемых латексных систем. При концентрации цветообразующего агента менее чем 2 мас.% оптическая плотность промывных вод приближается к оптической плотности эталонного раствора (рис. 84).

Полученные зависимости позволили определить оптимальные условия, при которых достигается эффективная модификация поверхности SiO_2 , что также позволяет в последствии исключить стадию промывки готовых порошков.

Заметное влияние на свойства и морфологию гетерокоагулята SiO_2 –оболочкообразователя оказывают различные способы механообработки, применяемые при получении оболочковых порошков (табл. 27).

Так, из табл. 27 следует, что наибольшей седиментационной устойчивостью (самое высокое значение ВПО) обладают дисперсии оболочковых порошков, полученных при механообработке на планетарной мельнице «САНД», а наиболее высокая интенсивность окраски характерна для гетерокоагулята, образующегося из дисперсий, подвергнутых ультразвуковому диспергированию. При диспергировании на скоростном смесителе интенсивность окраски несколько ниже, чем при воздействии ультразвука. Длительное же диспергирование на мельнице «САНД» приводит, по-видимому, к некоторому разрушению верхнего слоя оболочки, чем и объясняется снижение интенсивности окраски порошков.

Полученные данные подтверждаются и электронно-микроскопическими исследованиями (рис. 85). Порошки, полученные на мельнице в среднем имеют размеры меньшие, чем у исходного ядрообразующего материала.

Таблица 27. Свойства оболочковых порошков в зависимости от способа и длительности механообработки

Способ механообработки	Номер дисперсии	Время диспергирования, мин	Время полного оседания частиц, ч	Оптическая плотность, ед. ГОСТ
Скоростной механический смеситель	1	15	2	1,05
	2	30	2	1,15
	3	60	2	1,15
Шаровая планетарная мельница «САНД»	4	60	28	0,99
	5	120	30	0,95
	6	180	31	0,95
Ультразвуковой диспергатор	7	2	4	1,2
	8	5	4	1,18
	9	10	4,5	1,14

С целью выявления механизма процесса, протекающего при образовании оболочковых структур проанализируем данные, полученные с применением ДТА и ИК-спектроскопии. На термограммах индивидуального SiO_2 и гетерокоагулята голубого цветотона наблюдали эндоэффекты средней интенсивности в интервале температур 160–168 °С, обусловленные удалением адсорбированной воды и началом терморазложения модификатора (рис. 86).

Эндоэффект относительно низкой интенсивности в интервале 307–325 °С характерен только для гетерокоагулята и может свидетельствовать об образовании достаточно прочного адсорбционного комплекса на границе «ядро–оболочка». Об образовании такого комплекса говорит также смещение интенсивного экзоэффекта, характерного для оболочкообразующего вещества, связанного с термораспадом и окислением его продуктов, в область более высоких температур.

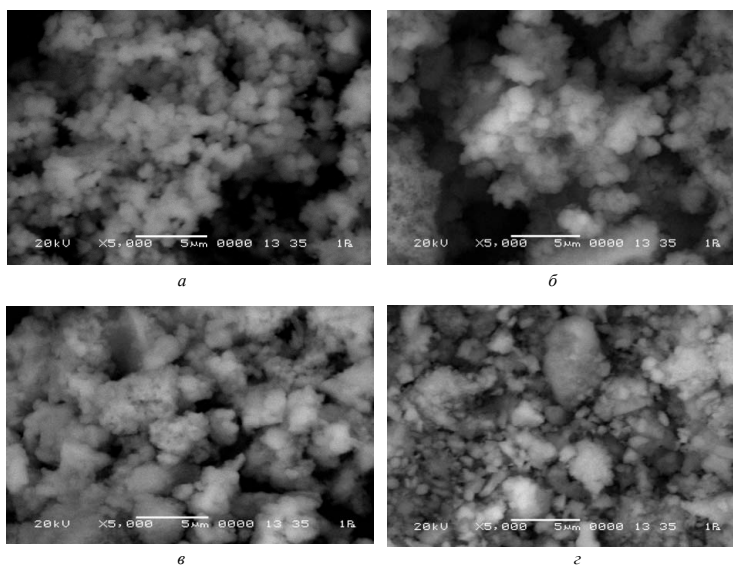


Рис. 85. Электронные фотографии исходного SiO_2 (а) и голубых пигментов-наполнителей, полученных на его основе при различных механовоздействиях на композицию: б – в скоростном механическом смесителе (ЛДУ-3МПР); в – в ультразвуковом диспергаторе (УЗДН-1УЧ.2); г – в шаровой планетарной мельнице «САНД»

Образование комплексного соединения на границе «ядро–оболочка» подтверждается также данными ИК-спектроскопии (рис. 87). Так, для гетерокоагулята SiO_2 –латекс–цветообразующий агент наблюдали почти полное исчезновение пиков в области $1520 - 1250 \text{ см}^{-1}$, характерных для цветообразующего вещества и повышение гидрофильности поверхности полученного порошка (особенно при использовании мельницы «САНД»). Об этом также свидетельствует рост интенсивности поглощения в областях $3000 - 3450$ и 1750 см^{-1} , отвечающих валентным и деформационным колебаниям ОН-групп адсорбированной воды.

Прочность адгезионного соединения «ядро–оболочка» полученных порошков оценивали на примере композиции SiO_2 –стирол-акриловый латекс–цветообразующий агент голубой по устойчивости его к кипячению в воде, к слабым кислотам и щелочам, а также к малополярному органическому растворителю (табл. 28).

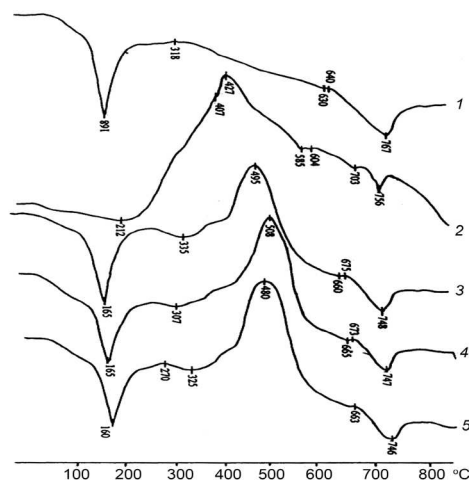
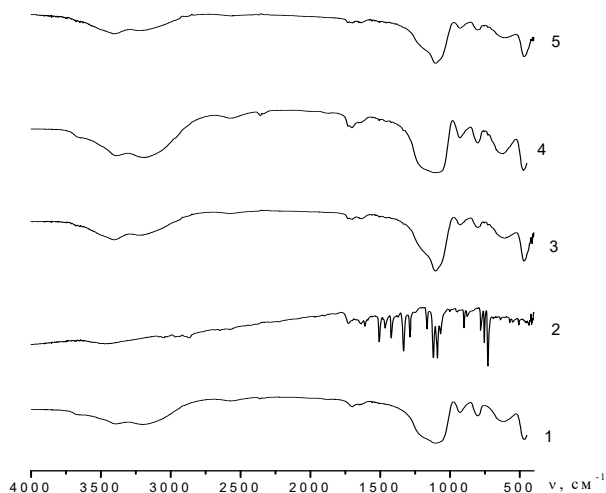


Рис. 86. Термограммы SiO_2 (1), цветообразующего агента голубого (2) и окрашенных порошков, полученных различными способами механообработки композиции: 3 – на скоростном механическом смесителе; 4 – на мельнице «Санд»; 5 – на ультразвуковом диспергаторе



**Таблица 28. Влияние воздействия химических реагентов
на оптические свойства порошков**

Наименование обработки	Коэффициенты отражения порошков при длинах волн света, %		
	$\lambda = 457 \text{ нм}$	$\lambda = 490 \text{ нм}$	$\lambda = 540 \text{ нм}$
Без обработки	37	28	9,5
3 %-ный раствор NaCl, 2 ч, 20 °С	37	28	9,5
96 %-ный этиловый спирт, 2 ч, 20 °С	37	28	9,5
4 %-ный раствор уксусной кислоты, 2 ч, 20 °С	37	28	9,5
2 %-ный раствор гидроксида натрия, 2 ч, 20 °С	34	24	8,6
Дистиллированная вода, 2 ч, 98 °С	37	27	8,8

Как видно из табл. 28, полученные порошки выдерживают воздействие вышеперечисленных реагентов практически без изменения интенсивности окраски (коэффициента отражения), что свидетельствует о прочности адгезионного слоя «ядро–оболочка».

Оболочковые порошки интенсивно пурпурного и голубого цветов были испытаны с положительным результатом в качестве пигментов-наполнителей при производстве водно-дисперсных красок, сухих строительных смесей и структурно-декоративных штукатурок.

4.4.2. Физико-химические свойства оболочковых пигментов-наполнителей основных цветов полиграфической триады

Экспериментальные данные, позволившие получить оптимальные составы пигментов-наполнителей голубого, пурпурного и желтого цветотонов, а также разработать технологии их получения, легли в основу создания необходимой нормативно-технической документации: рецептур, технических условий и технологического процесса. В лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ИОНХ НАН Беларуси изготовлены экспериментальные образцы, а на КУП «Бытовой химии» (г. Калинковичи) –

опытные партии пигментов-наполнителей, а также определены их свойства (табл. 29).

На рис. 88 представлены спектры отражения полученных голубых пигментов-наполнителей.

Таблица 29. Свойства пигментов-наполнителей голубого цвета, полученных обработкой смеси ингредиентов в различных устройствах для механообработки

Свойства	ЛДУ-ЗМПР	УЗДН-1УЧ.2	«САНД»
Насыпной объем, $\text{дм}^3/\text{кг}$	2,53	2,24	2,18
Дисперсность, мкм, не более	10	10	10
Укрывистость, $\text{г}/\text{м}^2$	80,0	75,0	72,5
Цветотон, нм	457	457	457
Условная светостойкость, балл, не менее	6	6	6
Светостойкость, ч, более	24	24	24
Устойчивость к статическому воздействию воды, при 20 °С, сут, не менее	40	40	40
рН водной вытяжки	5	5	5

Свойства пигментов-наполнителей различного цветотона приведены в табл. 30, 31, на рис. 89–91 представлены кривые распределения их частиц по размерам, а на рис. 91, 92 – их внешний вид.

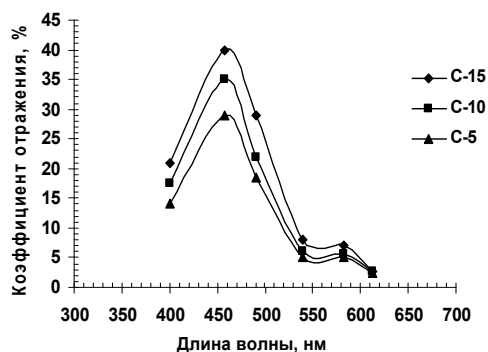


Рис. 88. Спектры отражения голубых пигментов-наполнителей в зависимости от содержания цветообразующего агента (C) в оболочкообразующей композиции, мас. %: C-5 – 5; C-10 – 10; C-15 – 15

Таблица 30. Свойства пигментов-наполнителей пурпурного (красного) цвета, полученных обработкой смеси ингредиентов при их получении в различных устройствах для механообработки

Свойства	ЛДУ-ЗМПР	УЗДН-УЧ.2	«САНД»
Насыпной объем, дм ³ /кг	2,52	2,47	2,40
Дисперсность, мкм, не более	5	5	5
Укрывистость, г/м ²	98,0	976,0	95,0
Цветотон, нм	612	612	612
Условная светостойкость, балл, не менее	5	5	5
Светостойкость, ч, более	24	24	24
Устойчивость к статическому воздействию воды, 20 °С, сут, не менее	30	30	30
рН водной вытяжки	5	5	5

Таблица 31. Свойства оптимальных составов пигментов-наполнителей желтого цвета

Свойства	ЛДУ-ЗМПР	УЗДН-УЧ.2
Насыпной объем, дм ³ /кг	2,5	2,8
Дисперсность, мкм, не более	5	5
Укрывистость, г/м ²	100	97
Цветотон, нм	540	540
Условная светостойкость, балл, не менее	6	6
Светостойкость, ч, более	24	24
Устойчивость к статическому воздействию воды, 20 °С, сут, не менее	30	30
рН водной вытяжки	5	5

Как видно из табл. 29–31 и рис. 88–92 все свойства полученных порошков соответствуют техническим требованиям, предъявляемым к пигментам, используемым при разработке составов для изготовления интерьерных лакокрасочных композиций. Новизна технологии получения оболочковых пигментов подтверждена в публикациях [296–303].

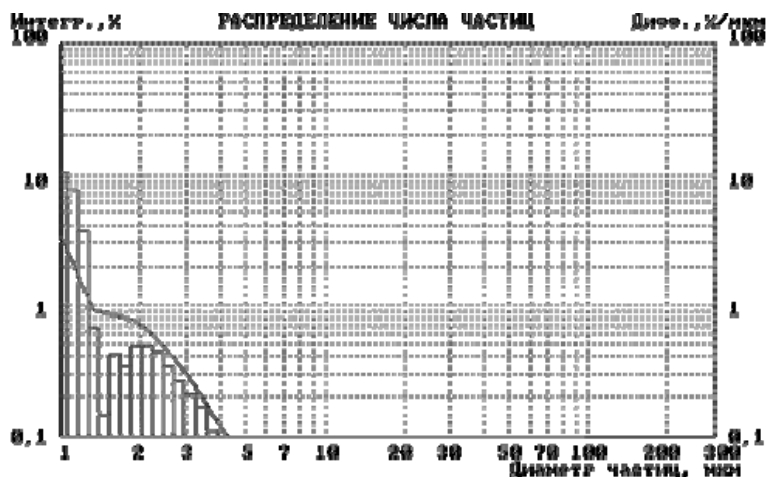


Рис. 89. Распределение числа частиц по размерам пигмента-наполнителя голубого цвета

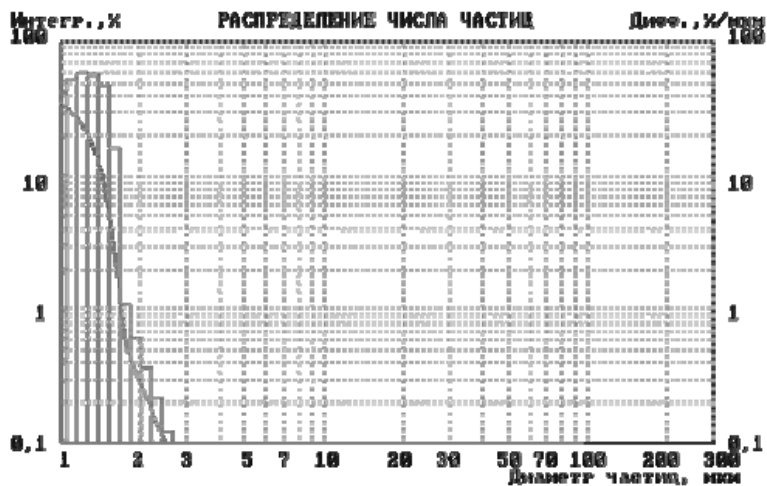


Рис. 90. Распределение числа частиц по размерам пигмента-наполнителя пурпурного цвета

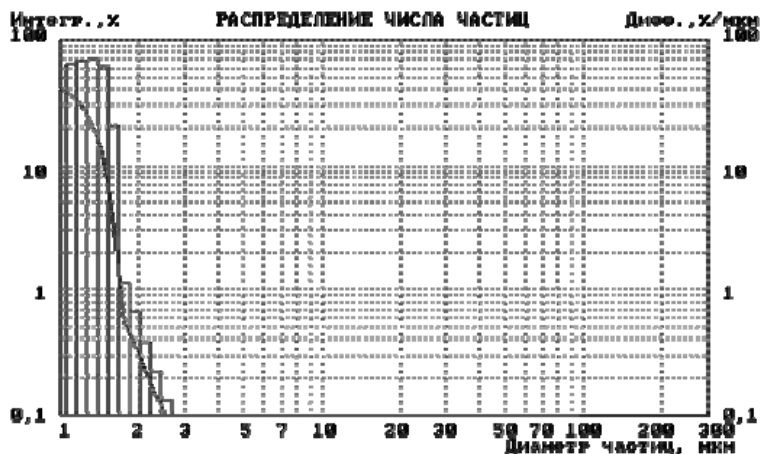


Рис. 91. Распределение числа частиц по размерам пигмента-наполнителя желтого цвета



Рис. 92. Оболочковые пигменты-наполнители на основе микрокапсулированного техногенного оксида кремния

4.4.3. Колер-пасты на основе микрокапсулированных пигментов-наполнителей

Колеровочная пигментная паста представляет собой стабилизированную дисперсию пигментов в жидкой фазе. Обязательным условием получения качественных паст является равномерное распределение частиц твердой фазы в объеме дисперсии-

онной среды в течение заданного времени, что достигается при определенной степени дисперсности частиц пигмента и присутствия стабилизаторов. В состав пигментных паст, как правило, входят следующие компоненты: пигменты, пленкообразователи, функциональные добавки (смачиватели, диспергаторы, пеногасители, загустители и др.).

В качестве пигментов использовали полученные нами оболочковые пигменты-наполнители. Дисперсионной средой служили ВД СА-латекс.

Для улучшения смачивания пигментов-наполнителей СД применяли неионногенное ПАВ ОП-10, представляющее смесь моно- и диалкилфенолов с окисью этилена.

Как известно, стабилизация в ВД может протекать по двум механизмам: а) за счет электростатического отталкивания частиц ДФ в результате образования ДЭС; б) стерического фактора, обусловленного перекрытием адсорбированных частицами слоев, состоящих из низкомолекулярных ПАВ и макромолекул полимеров (структурно-механический барьер). При сближении двух таких частиц флокуляции их не происходит, если силы отталкивания больше, чем силы межмолекулярного (ван-дер-ваальсового) притяжения.

Добавки, способствующие созданию положительного расклинивающего давления, содержат два типа функциональных групп: с высоким сродством к поверхности твердой частицы и с высоким сродством к дисперсионной среде. Все это приводит к образованию пространственных адсорбционно-сольватных слоев, дополнительно препятствующих агрегированию и флокуляции частиц ДФ. В качестве добавок, влияющих на стабилизацию дисперсий, могут применяться классические низкомолекулярные диспергаторы, образующие истинные или коллоидные растворы, или олигомеры с молекулярной массой 300–1000 и активными функциональными группами на неразветвленных или слаборазветвленных углеводородных цепях.

При проведении экспериментов по созданию рецептур колерпаст на основе разработанных нами оболочковых пигментов-наполнителей использовали диспергаторы различной химической

природы, такие как цетилпиридиния хлорид (катионное ПАВ), Метолат 514 (анионное ПАВ, соль поликарбоновой кислоты) и ОП-10 (неионогенный ПАВ). При диспергировании пигментов-наполнителей на приборе ЛДУ-ЗМПР в присутствии ОП-10 в течение 30 мин формировалась устойчивая дисперсия. При использовании катионноактивного ПАВ получали также устойчивую дисперсию, но время диспергирования составило не менее 3 ч. При хранении данная дисперсия постепенно теряла текучесть из-за сильного структурообразования.

При получении паст в присутствии Метолата 514 наблюдали обильное пенообразование. Для минимизации этого нежелательного эффекта применяли специальные добавки – пеногасители (низкомолекулярные вещества или полимерные жидкости, нерастворимые в дисперсионной среде, снижающие поверхностное натяжение на границе воздух – дисперсионная среда и пенообразование на поверхности и в объеме). В ходе исследования были опробованы следующие коммерческие пеногасители: AGITAN-218 и БИК-037. Наибольший эффект по гашению пены достигнут при введении БИК-037. Пеногаситель БИК-037 представляет собой силиконсодержащую эмульсию гидрофобных компонентов в минеральных маслах на основе парафина.

Для установления оптимальной вязкости композиции и приданию ей необходимых структурно-механических свойств использовали реологические добавки (загустители). Классические реологические добавки – это бентонитовые глины, производные мочевины, пластические полиуретаны и др. Нами были опробованы следующие загустители: неионогенный полиуретан марки TAFIGEL PUR 40, ассоциативные загустители марок Акрисол (ТТ-935, RM 1020), загуститель на основе бентонитовых глин марки LAVIOTHIX P 100 и на основе метилгидроксиэтилцеллюлозы Walocel XM. Вышеперечисленные загустители вводили в состав композиций в количестве 0,3 мас.%. Добавка метилгидроксиэтилцеллюлозы марки WALOCEL XM 20 000 обладает наилучшим загущающим эффектом и обеспечивает максимальную седиментационную устойчивость. В пасты также вводили полиэтиленгликоль для снижения температуры ее замерзания.

4.4.3.1. Разработка состава колер-пасты голубого цвета

С применением некоторых перечисленных ингредиентов получен состав голубой колер-пасты, реологические характеристики которой представлены на рис. 93. Паста – вязкопластичная система со статическим пределом текучести 100 Па. Реологические кривые носят плавный характер хода, свидетельствующий о том, что дефлокуляция и деагломерация системы с увеличением скорости сдвига протекает без разрыва сплошности структуры системы.

Из рис. 93 также следует, что эффективная вязкость пасты при изменении направления режима деформации (от большей к меньшей) восстанавливается с небольшим запаздыванием, т. е. имеет незначительную петлю гистерезиса. В табл. 32 приведены колеровочные свойства полученной голубой пасты при ее разбавлении растворителем или введении в акриловую белую фасадную краску для осуществления ее колеровки.

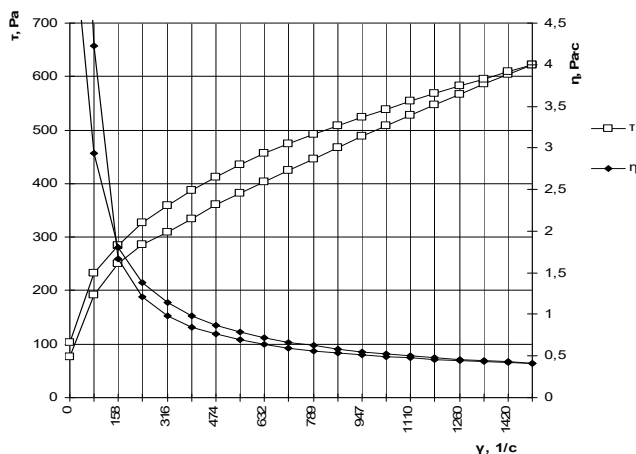


Рис. 93. Реологические кривые оптимального состава голубой пасты

Таблица 32. Колеровочные свойства пасты голубого цвета

Состав, мас.%	Оптическая плотность	Цветотон
100 %-ная голубая паста	1,79	Темно-синий
90 % голубой пасты + 10 % воды	1,78	Темно-синий
80 % голубой пасты + 20 % воды	1,73	Синий
50 % голубой пасты + 50 % краски	0,92	Темно-голубой
40 % голубой пасты + 60 % краски	0,83	Темно-голубой
30 % голубой пасты + 70 % краски	0,67	Голубой
20 % голубой пасты + 80 % краски	0,58	»
10 % голубой пасты + 90 % краски	0,44	»
5 % голубой пасты + 95 % краски	0,32	Светло-голубой

Как видно из табл. 32, паста голубого цвета обладает хорошими колеровочными свойствами.

4.4.3.2. Колер-пасты желтого и пурпурного (красного) цветов

В практически аналогичных условиях получали пасты пурпурного и желтого цвета. В качестве оболочковых пигментов использованы алый и желтый .

Вначале были определены ζ -потенциалы частиц пигментов-наполнителей алого и желтого цветов. Оказалось, что все разработанные пигменты-наполнители имеют отрицательный знак ζ -потенциала, поэтому при подборе компонентов для колер-паст красного и желтого цветов были использованы некоторые функциональные добавки, применяемые ранее при разработке состава голубой колер-пасты.

Для получения колеровочных паст желтого и пурпурного цветов с учетом химического строения выбраны следующие ингредиенты: оболочковые пигменты-наполнители соответствующих спектральных характеристик, пленкообразователь (СА лакс), смачиватель ОП-10, пеногаситель БИК-037, противоморозная добавка (этиленгликоль), загуститель Walocel XM 20 000, дисперсионная среда – вода. Проведены исследования влияния концентрации ингредиентов на реологическое поведение паст

и свойства образуемых покрытий. Зависимость вязкости колеровочных желтых паст от содержания пигмента-наполнителя и скорости сдвига отражена на рис. 94. Полученные составы представляют собой вязко-пластичные жидкие коагуляционные системы с относительно высокой прочностью структуры. Увеличение концентрации пигмента приводит к упрочнению межчастичных взаимодействий. Минимальная вязкость практически разрушенных структур не достигается даже при скоростях сдвига в диапазоне $1200\text{--}1500\text{ с}^{-1}$.

Тем не менее такое динамическое состояние указанных дисперсных систем соответствует их максимальной текучести и отвечает условию максимальной скорости процессов, протекающих на межфазных границах, наибольшей однородности распределения компонентов в многокомпонентных системах и получению однородных структур дисперсионных материалов.

Для изучения влияния концентрации пленкообразователя на свойства колеровочных паст были приготовлены составы желтой пасты с содержанием пленкообразователя СА – 10, 15 и 20 мас.%

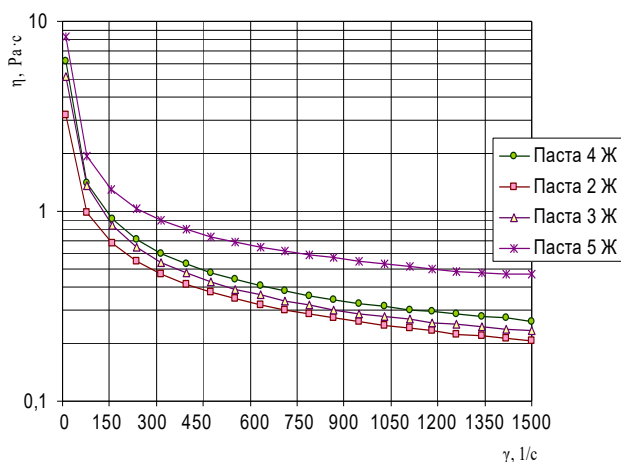


Рис. 94. Влияние концентрации пигмента на эффективную вязкость желтых колер-паст. Латекс СА – 20 мас.%. Реологическая добавка – 0,4 мас.%;
2Ж – 36 мас.%; 3Ж – 38; 4Ж – 40; 5Ж – 44

(4Ж, 7Ж, 8Ж) и постоянным содержанием пигмента-наполнителя – 44 мас.%. Свойства этих паст приведены в табл. 33.

Увеличение количества пленкообразователя в составе влияет на оптическую плотность колеровочных паст: при концентрации 10 % пленкообразователя оптическая плотность составляет 0,89, при 20 % – 0,98 отн. ед. При содержании латекса более 24 % колеровочная паста обладает очень высокой вязкостью (низкой текучестью), менее 10 % – низкой вязкостью и седиментационной устойчивостью. И то и другое приводит к аномалии реологического поведения паст, связанного с образованием трудно перемешиваемого осадка (рис. 95, а, б).

Таблица 33. Свойства желтых колеровочных пигментных паст в зависимости от содержания латекса в их составе

Свойства	Индекс колеровочной пасты		
	4Ж	7Ж	8Ж
Концентрация пленкообразователя, мас.%	10,0	15,0	20,0
Вязкость по ВЗ-2464 (текучесть)	35	150	180
Оптическая плотность, отн. ед.	0,89	0,9	0,98
Седиментационная устойчивость в течение месяца	Расслоение не наблюдается	Расслоение не наблюдается	Расслоение не наблюдается

Как следует из рис. 95, а, эффективные вязкости желтых паст 4Ж и 7Ж имеют практически одинаковые значения во всем диапазоне скоростей сдвига. Анализ рис. 95, б показывает, что все пасты имеют статические пределы текучести, при деформациях ниже которых они проявляют упругие свойства: 20–30 Па – для паст 4Ж, 7Ж, 180 Па – для пасты 6Ж.

Для изучения влияния концентрации реологической добавки (загустителя) при фиксированном количестве пигмента и пленкообразователя были приготовлены пасты на основе состава, содержащего 36 мас.% пигмента и 20 % пленкообразователя, концентрация реологической добавки изменялась от 0,4 до 0,8 мас.%. Свойства таких колеровочных паст представлены в табл. 34.

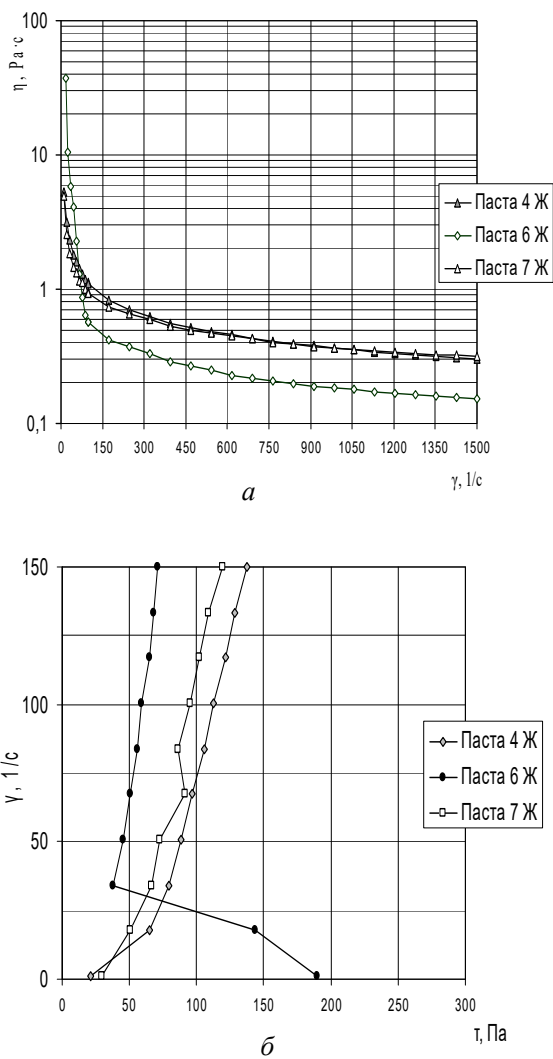


Рис. 95. Зависимость эффективной вязкости (a) и напряжения сдвига от скорости сдвига при различных концентрациях пленкообразователя (латекса). Концентрация пигмента-наполнителя во всех пастах желтого цветотона составляла 40, а реологической добавки – 0,4 мас.%.

Таблица 34. Свойства колеровочных пигментных паст желтого цвета в зависимости от концентрации реологической добавки

Свойства	Индекс колеровочной пасты				
	9Ж	10Ж	11Ж	12Ж	12Ж
Концентрация реологической добавки, мас.%	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Вязкость по ВЗ-246, с	40	55	80	145	160
Оптическая плотность, отн.ед.	0,97	0,98	0,98	0,97	0,98
Устойчивость, до признаков водоотделения, сут	100	140	220	365	365

Как видно из табл. 34, увеличение количества загустителя приводит к заметному уменьшению текучести паст, но не оказывает влияния на их оптическую плотность. На рис. 96 представлена зависимость эффективной вязкости этих паст от скорости сдвига. Количество загустителя влияет на эффективную вязкость во всем диапазоне изменения скорости сдвига. Минимальная вязкость достигается уже при 1500 с^{-1} .

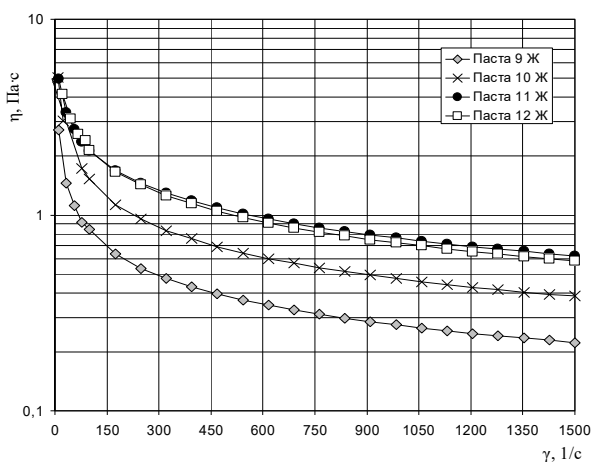


Рис. 96. Зависимость эффективной вязкости желтой пасты от скорости сдвига при различных концентрациях загустителя

На кривых зависимости вязкости от скорости сдвига наблюдается два участка изменения вязкости: лавинообразное ее снижение при малых скоростях, сопровождающееся преобладающим распадом структуры на агрегаты из частиц и, возможно, отдельные частицы, их ориентацией в направлении сил сдвига, и одновременным возникновением новых агрегатов при непрерывном сдвиговом деформировании; на втором участке (кривая почти параллельна оси абсцисс) наблюдается течение при значительном разрушении структуры с распадом ее на «первичные» частицы и наименьшего уровня вязкости практически разрушенной структуры с распадом ее на агрегаты уменьшенных размеров и отдельные частицы (но такое течение еще не является ньютоновским).

Для определения предела текучести на рис. 97 представлены зависимости напряжения сдвига от скорости сдвига для паст 9Ж – 12Ж. Статические пределы текучести всех паст 9Ж–12Ж составляют 25–30 Па. Таким образом, желтые колеровочные пасты данных составов имеют вязкопластичный характер течения с проявлением упругих свойств в области, предшествующей напряжению сдвига 25 Па.

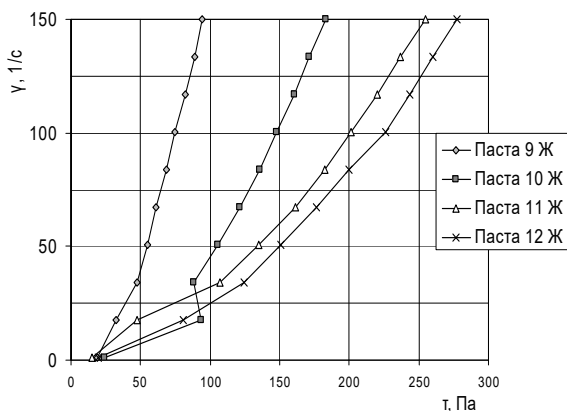


Рис. 97. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для желтых паст различного состава

Проведенные исследования позволили создать базовый состав желтой колер-пасты, содержащий следующие компоненты в мас. %: пигмент-наполнитель – 40, пленкообразователь – 20, реологическая добавка – 0,5–0,6, пеногаситель – 0,4, смачиватель – 0,4, этиленгликоль – 5. На основании этих базовых составов были получены также композиции 13Ж с 0,6 мас. % и 14Ж с 0,5 мас. % реологической добавки и изучены их реологические свойства в диапазоне скоростей сдвига, которым подвергаются водно-дисперсионные композиции при нанесении их на поверхность кистью (рис. 98).

Как видно из рис. 98, реологические кривые после преодоления статического предела текучести имеют монотонный ход, что свидетельствует о том, что разрушение структуры до минимальной вязкости идет без признаков разрывов сплошности систем.

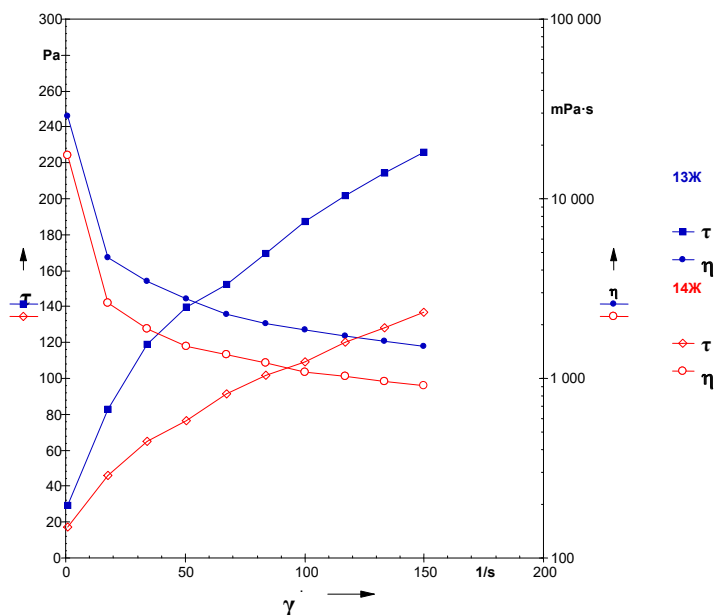


Рис. 98. Реологические кривые желтых колер-паст 13Ж и 14Ж, содержащих 0,5 и 0,6 мас. % реологической добавки соответственно

При деформировании этих систем в диапазоне скоростей сдвига $0,1\text{--}1500\text{ с}^{-1}$ статические пределы текучести исчезают (рис. 99). Выявлено, при изменении направления деформирования наличие у них тиксотропных свойств (появление гистерезисной петли) указывает на возможность их нанесения на вертикальные поверхности.

В табл. 35 приведены значения условной вязкости при скоростях сдвига $100, 1500\text{ с}^{-1}$ паст 13Ж, 14Ж, а также вязкости этих паст при хранении в течение месяца – пасты 13Ж-1, 14Ж-1.

На рис. 99 приведены реологические кривые паст 13Ж, 14Ж непосредственно после процесса диспергирования (свежих) и реологические кривые их после хранения в течение месяца (13Ж-1, 14Ж-1).

Как следует из рис. 100 и табл. 35, оба состава обладают удовлетворительной сохранныостью.

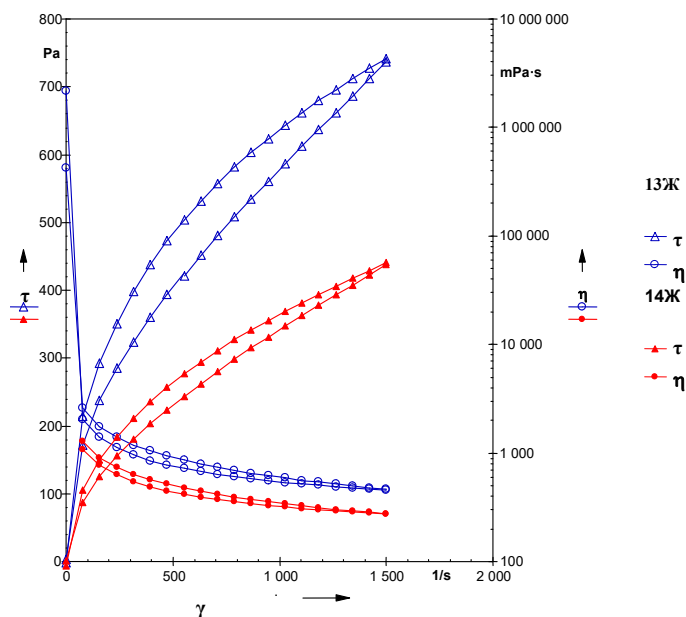


Рис. 99. Реологические характеристики паст 13Ж, 14Ж в диапазоне скоростей сдвига $0\text{--}1500\text{ с}^{-1}$

**Таблица 35. Эффективная вязкость свежеприготовленных
и после месячного хранения паст при различных скоростях сдвига**

Индекс пасты	Вязкость при скорости сдвига 100 с^{-1}	Вязкость при скорости сдвига 1500 с^{-1}
13Ж	1,952	0,434
13Ж-1	2,999	0,4468
14Ж	1,076	0,2939
14Ж-1	2,35	0,3538

Для определения способности желтой пасты к колеровке белой базовой краски были введены в ее состав различные концентрации (табл. 36).

Как видно из табл. 36, желтая паста обладает достаточно хорошими колеровочными свойствами.

Для получения базового состава колер-пасты пурпурного цвета исследовали влияние пигмента-наполнителя, пленкообразователя и реологической добавки на их свойства. Вначале была изучена серия составов с фиксированным содержанием пленко-

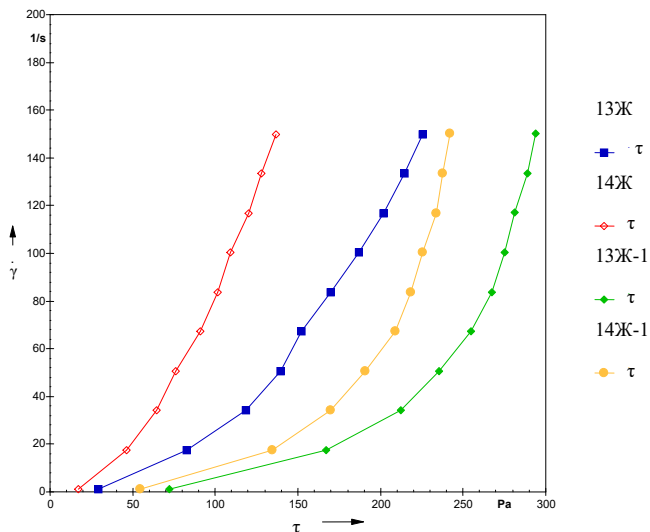


Рис. 100. Реологические кривые паст 13Ж, 14Ж до и после хранения

образователя (18 мас.%), функциональных добавок (0,4 мас.%) и с изменяющейся концентрацией пигментовнаполнителей от 36,0 до 44 мас.%. Свойства таких паст приведены в табл. 36.

Таблица 36. Колеровочные свойства желтой пасты оптимального состава

Индекс смеси	Состав, мас.%	Оптическая плотность	Цвет, оттенок
ПЖ-1	100 %-ная желтая паста	0,96	Желтый, яркий
ПЖ-2	90 % желтой пасты + 10 % воды	0,92	»
ПЖ-3	80 % желтой пасты + 20 % воды	0,84	»
ПЖ-4	50 % желтой пасты + 50 % краски	0,55	Желтый
ПЖ-5	40 % желтой пасты + 60 % краски	0,47	»
ПЖ-6	30 % желтой пасты + 70 % краски	0,44	»
ПЖ-7	20 % желтой пасты + 80 % краски	0,35	Светло-желтый
ПЖ-8	10 % желтой пасты + 90 % краски	0,26	»
ПЖ-9	5 % желтой пасты + 95 % краски	0,21	»

Таблица 37. Свойства колеровочных пигментных паст пурпурного цвета

Свойства	Индекс колеровочной пасты				
	1П	2П	3П	4П	5П
Концентрация пигментов-наполнителей, мас.%	36,0	38,0	40,0	42,0	44,0
Вязкость по ВЗ 246, с	60	90	100	500	580
Оптическая плотность	1,38	1,37	1,38	1,38	1,36
Седиментационная устойчивость (водоотделение) в течение месяца, мл	1,5	1,0	1,0	0	0

Как видно из табл. 37 концентрация пигментов-наполнителей (от 36 до 44 %) мало влияет на оптическую плотность пасты, но оказывает заметное воздействие на текучесть и седиментационную устойчивость. Составы 4П, 5П обладают очень низкой текучестью, а для составов 1П–3П характерно небольшое водоотделение. Для улучшения седиментационной устойчивости на

основе пасты состава 1П была разработана серия паст 6П–9П с фиксированным содержанием пигмента, пленкообразователя, пеногасителя, смачивателя и изменяющимся содержанием реологической добавки от 0,4 до 0,8 мас.%. Свойства составов таких паст приведены в табл. 38.

Таблица 38. Свойства колеровочных пурпурных паст в зависимости от концентрации реологической добавки

Свойство	Индекс колеровочной пасты				
	1П(К)	6П(К)	7П(К)	8П(К)	9П(К)
Концентрация реологической добавки, мас.%	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8
Вязкость по ВЗ-246, с	60	70	113	125	180
Оптическая плотность	1,38	1,38	1,39	1,39	1,37
Седиментационная устойчивость (водоотделение) в течение месяца, мл	1,5	0,5	0,3	0,15	0,14

В результате, как это видно из данных табл. 38, варьированием содержания реологической добавки удалось на порядок снизить водоотделение при хранении паст.

Изменение эффективной вязкости в зависимости от концентрации реологической добавки и скорости сдвига показано на рис. 101. Реологическая добавка несколько повышает эффективную вязкость композиций за счет дополнительного усиления структурообразования, а это обеспечивает повышение вклада гидродинамического фактора в механизм стабилизации пасты (табл. 39).

Для окончательного устранения имеющего место водоотделения при хранении колер-пасты были приготовлены составы 10П–14П с увеличенными концентрациями латекса до 24 мас.% (табл. 39).

Как видно из табл. 39, лучшей седиментационной устойчивостью, отсутствием водоотделения и необходимой текучестью обладают составы 10П, 11П.

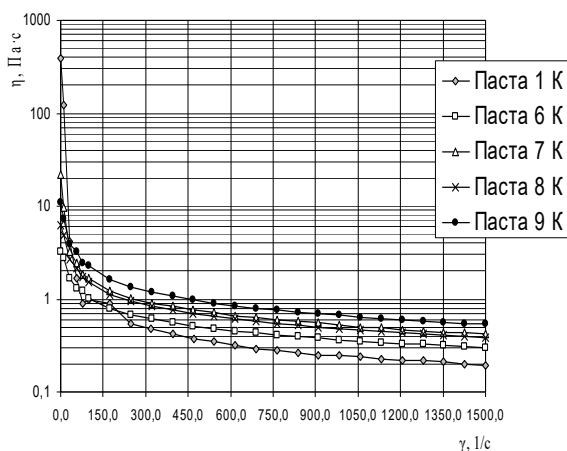


Рис. 101. Зависимость вязкости от скорости сдвига пурпурных (К) колеровочных паст

Таблица 39. Свойства пурпурных колеровочных паст с повышенной концентрацией латекса

Свойства	Индекс колеровочной пасты				
	9П	10П	11П	12П	14П
Концентрация пленкообразователя, мас.%	19,0	21,0	22,0	23,0	24,0
Вязкость по ВЗ-246, с	180	210	380	460	480
Водоотделение через 30 сут хранения, мл	0,14	Нет	Нет	Нет	Нет

Таким образом, пурпурная колеровочная паста оптимального состава содержит 34–36 мас.% пигмента-наполнителя, 20–22 мас.% пленкообразователя, 0,4–0,8 мас.% реологической добавки, по 0,4 мас.% пеногасителя и этиленгликоля. С целью тестирования этого состава колер-пасты на ее сохранность регистрировали реологические кривые свежеприготовленного образца 14П(К) и хранящегося в 30 сут 14 П(К)-1 (рис. 102).

Как видно из рис. 102, реология пасты мало изменяется за время хранения в течение месяца, что свидетельствует о хорошей ее стабильности.

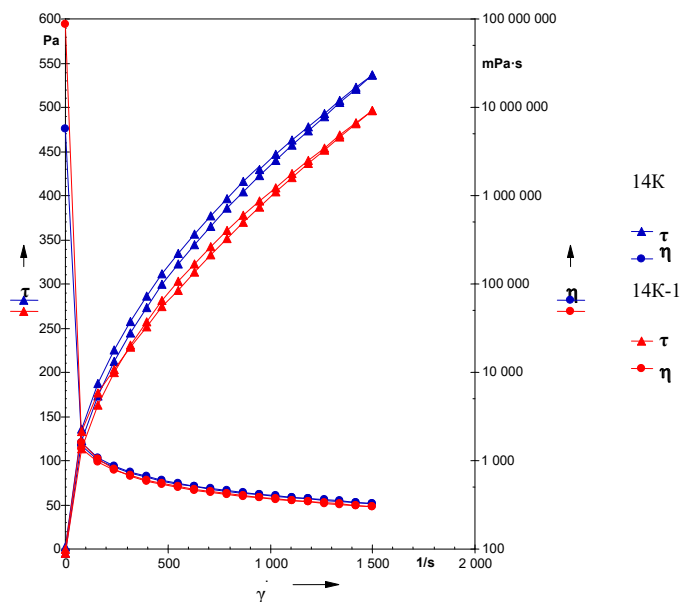


Рис. 102. Реологические кривые пурпурной пасты оптимального состава в момент получения и после хранения

Таблица 40. Колеровочные свойства колер-пасты пурпурного цветотона

Индекс состава	Состав	Оптическая плотность, отн. ед.	Цвет, оттенок
ПК-1	100 %-ная паста	1,64	Алый, яркий
ПК-2	90 % пасты + 10 % воды	1,53	Алый, яркий
ПК-3	80 % пасты + 20 % воды	1,42	Алый
ПК-4	50 % пасты + 50 % краски	0,79	Красный, яркий
ПК-5	40 % пурпурной пасты + 60 % краски	0,7	Красный, яркий
ПК-6	30 % пурпурной пасты + 70 % краски	0,6	Розовый, яркий
ПК-7	20 % пурпурной пасты + 80 % краски	0,48	Розовый
ПК-8	10 % пурпурной пасты + 90 % краски	0,36	Светло-розовый
ПК-9	5 % пурпурной пасты + 95 % краски	0,26	Светло-розовый

Для определения способности пасты пурпурного цвета к колеровке водно-дисперсионных ЛКМ и строительных композиций анализировали изменение интенсивности окраски при разбавлении пасты растворителем или введении ее в базовую латексную краску белого цвета (табл. 40).

Как видно из табл. 40, данная колер-паста обладает достаточно хорошими колеровочными свойствами.

На оборудовании Калинковичского завода бытовой химии по разработанным техническим условиям были изготовлены опытно-промышленные партии колер-паст на основе пигментов-наполнителей. Некоторые их свойства приведены в табл. 41.

Таблица 41. Свойства опытно-промышленных колер-паст на основе оболочковых пигментов наполнителей

Свойства	Колер-паста голубого цвета	Колер-паста желтого цвета	Колер-паста пурпурного цвета
Степень перетира (по «Клину»), мкм	20	20	30
Вязкость по ВЗ-246, с, не менее	200	160	180
Сухой остаток, %	52	53	50
Укрывистость, г/м ²	90	220	150
Оптическая плотность, отн. ед.	1,79	0,96	1,64
Седиментационная устойчивость, мес., не менее	6	6	6

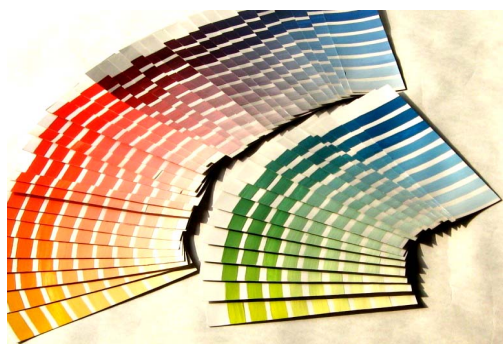


Рис. 103. Эталоны расцветок получаемых с применением голубой, пурпурной и желтой колер-паст на основе оболочковых пигментов-наполнителей

Полиграфическим автотипным синтезом с применением разработанной основной триады колер-паст получены полиграфические отпечатки широкого спектра цветовых тонов (рис. 103) различной интенсивности и разработаны соответствующие эталонные карты красок.

4.4.4. Полихроматические структурно-декоративные покрытия несущих конструкций зданий и сооружений

Декоративно-защитный состав (структурно-декоративная штукатурка) предназначен для защиты и оформления внутренних и наружных поверхностей несущих конструкций промышленных зданий, офисов, квартир, загородных коттеджей, гостиниц, больниц, детских учреждений, спортивных сооружений и т. п. В основе его получения лежат три технологических процесса:

а) изготовление искусственного окрашенного камня на основе, например, мраморной крошки методом микрокапсулирования;

б) изготовление латексосодержащего связующего для штукатурки;

в) получение декоративной штукатурки.

Технологический процесс окрашивания камня (мраморной крошки) состоит из следующих стадий:

1) подготовка поверхности камня к микрокапсулированию;

2) микрокапсулирование камня с приданием ему необходимого цветотона;

3) сушка окрашенного полупродукта.

Искусственно окрашенные камни должны соответствовать нормативным требованиям по размеру, твердости, цветотону, устойчивости к действию водных, слабокислых или слабощелочных растворов, света и т. д.

Виды сырья и материалов для получения и их наиболее важные показатели приведены в табл. 42.

Основу технологии окрашивания составляют процессы обработки камня модифицирующей композицией, включающей колер-пасту, а также термофиксацию. Указанные процессы могут быть осуществлены в различных вариантах технологической схемы:

а) с применением механического смесителя и вибросита с обогревом;

б) с применением бетономешалки или смесителя и вращающегося сушильного барабана;

в) с применением смесителя и распылительной сушилки.

В данном случае рассматривается производство декоративной штукатурки с использованием схемы (б).

Таблица 42. Характеристика сырья, материалов и полупродуктов для получения окрашенного камня

Наименование	Состав, %	Регламентируемые показатели
Камень (мрамор, известняк, щебень, гранит и т. д.)	Соответствует применяемой породе	Твердость, нерастворимость, светлый окрас
Модифицирующая смесь, мас. %	ПАВ – 1,5, дисперсия акрилового сополимера – 37, некаль – 3 %, вода – остальное	Устойчивость к расслаиванию, не менее 72 ч
Пигмент желтый, светопрочный	VERSANYL ZLUTY N-GXD Z4038 (производство Германия)	Светостойкость, 7 баллов, дисперсность, не более 1 мкм
Пигмент голубой 23У фталоцианиновый	ТУ 2463-125-05-05800142-2003 (Россия)	Светостойкость 7–8 баллов, дисперсность, не более 2 мкм
Пигмент алый “ж”	Азопигмент ТУ 6-14-946-87 (Россия)	Светостойкость 5 баллов, дисперсность, не более 0,5 мкм

В смеситель из кислотоупорного материала заливают рассчитанное количество 5 %-ного раствора NaOH, а затем с помощью дозатора засыпают исходное сырье (фракция камня) и содержимое перемешивают в течение 30 мин при комнатной температуре. В результате этого процесса происходит очистка поверхности камня от различного рода минеральных и органических наслоений и создание поверхностных пор. Отделенный от камня раствор проходит через фильтр и используется повторно, а камень после промывки водой подается в сушильный барабан. Далее подготовленный к окрашиванию камень подается в сме-

ситель, куда закачивается композиция для окрашивания минерального наполнителя (оболочкообразующая композиция), ранее приготовленная в отдельной емкости в результате смешивания модифицирующего раствора и пигмента в строго рассчитанном соотношении. Процесс окрашивания сопровождается хемосорбцией пигмента и одновременной гетероадагуляцией латекса на поверхности обрабатываемого камня с образованием полимерной микрооболочки. Длительность процесса составляет 30 мин, температура – 15–35 °С. После завершения процесса окрашивания полупродукт отделяется от модифицирующего раствора и поступает на сушильный барабан, а раствор возвращается в смеситель для окрашивания новой порции камня. В сушильном вращающемся барабане в потоке горячего воздуха 60–80 °С происходит химическая термофиксация продуктов адсорбции модифицирующего раствора на поверхности частиц. В случае, когда изготавливается окрашенный камень для применения его в качестве наполнителя декоративного защитного покрытия наружной эксплуатации, необходимо проводить операцию промывки его после стадии термофиксации с последующей гидрофобизацией поверхности.

Основные эксплуатационные характеристики получаемых искусственных камней на основе мраморной крошки приведены в табл. 43.

Таблица 43. Основные эксплуатационные показатели полихромных искусственно окрашенных камней

Показатель	Значение
Размер фракции, мм	0,5–3,0
Цветотон	Белый, черный, пурпурный, голубой, желтый и их аддитивное сочетание
Устойчивость к действию влаги, сут, не менее	50
Светостойкость, балл, не менее	5

Получение органического вяжущего для декоративной штукатурки. Сырье и материалы, используемые для изготовления вяжущего приведены в табл. 44.

**Таблица 44. Характеристика сырья, материалов и полупродуктов
для получения органического вяжущего**

Наименование	Состав, %	Регламентируемые показатели	Выполняемые функции
Стирол-акриловый латекс Lipaton AE 4620	50	Плотность, г/см ³ – 1,04, средний размер частиц – 0,1 мкм, вязкость, мПа с – 650	Вяжущее
Карбоксиметицеллюлоза	Не менее 99	Оптическая плотность, отн. единиц, не более – 0,2	Реологическая добавка
Пеногаситель – продукт 132–182 (Россия)	100	Светостойкость, 7 баллов, дисперсность, не более 1 мкм	Пеногашение
Метанин	100		Биоцидная добавка

Композицию вяжущего готовят при комнатной температуре и атмосферном давлении в строгом соответствии с рецептурой в механическом смесителе из нержавеющей стали якорного типа при скорости вращения 120 об/мин. Время перемешивания составляет 20 мин.

Изготовление структурно-декоративной штукатурки и покрытия на ее основе. Для приготовления структурно-декоративной штукатурки используют смеситель с вращающимся барабаном, установленным под углом 45° к горизонтали (прототип – бетономешалка). Перемешивание ведут при комнатных температурах до получения однородной композиции, обладающей тиксотропными свойствами, что дает возможность наносить ее на вертикальные поверхности.

Перед получением структурно-декоративного покрытия поверхность должна пройти соответствующую подготовку: удаление жирных пятен, грязи, инородных тел, зачищение вздутий, заполнение трещин, выравнивание поверхности и др. Весьма эффективным для подготовки поверхности является использование пескоструйного аппарата типа ПА 1МГУ ЖС, который позволяет сделать ее ровной и шереховатой и повысить адгезию покрытия. Предварительное нанесение на окрашиваемую поверхность грунтовочного слоя повышает силу сцепления ее с субстратом (табл. 45).

Таблица 45. Характеристика качества формирующегося покрытия при условиях различной подготовки поверхности

Поверхность	Доля отслоившегося материала, %	Разнотолщинность покрытия, %	Адгезия покрытия к поверхности, мПА, ГОСТ 28574-90
Сухая негрунтованная	40	20	1,15
Влажная негрунтованная	30	15	1,08
Сухая грунтованная	10	8	1,36
Влажная грунтованная	5	3	1,28

Структурно-декоративные покрытия могут быть сформированы способами, которые широко применяются в процессе выполнения общестроительных штукатурных работ при отделке стен: с применением мастерка (шпателя), с помощью валика, методом распыления с использованием таких технических средств, как краскораспылитель СО-24, пневматический растворомет типа С-405 с полосой покрытия 25 см и т. п. В связи с этим были определены свойства наносимых покрытий в зависимости от силы удара выбрасываемой массы распыляющим устройством о поверхность. Считали, что сила удара обратно пропорциональна расстоянию технического средства от покрываемой бетонной поверхности (табл. 46).

Таблица 46. Свойства покрытий в зависимости от силы удара выбрасываемой массы о поверхность

Тип оборудования	Адгезия, мПА			Разнотолщинность, %		
	Расстояние до поверхности, м					
	0,5	1,0	2	0,5	1,0	2
Краскораспылитель СО-24	1,47	1,21	1,05	25	41	54
Пневмораспоромет	1,63	1,34	1,12	15	30	50

Из табл. 46 следует, что наиболее высокое качество покрытий получено с применением пневмораспоромета при расстоянии его 0,5 м от поверхности объекта.

Таблица 47. Эксплуатационные параметры структурно-декоративных покрытий, нанесенных на бетонную поверхность

Наименование	Регламентируемые показатели	Метод испытаний
Цвет и внешний вид	Соответствует эталону и требованию потребителя	В соответствии ТУ
Морозостойкость, цикл, не менее	50	ГОСТ 7025
Коэффициент паропроницаемости, мг/чм ² Па	0,012	ГОСТ 28575
Адгезия к бетону, мПа, не менее	1,4	ГОСТ 28754
Устойчивость к статистическому воздействию воды, сут, не менее	150	ГОСТ 9.403
Устойчивость к воздействию переменных температур, цикл, не менее	30	ГОСТ 27037
Условная светостойкость, балл, не менее	5	ГОСТ 21903

Основные эксплуатационные параметры полученного, структурно-декоративного покрытия приведены в табл. 47, а их внешний вид на рис. 104.



Рис. 104. Некоторые образцы структурно-декоративных покрытий по бетонным поверхностям

4.5. Перспективы дальнейшего развития исследований и возможные варианты применения искусственных латексов, стабилизированных органическими микрочастицами, для решения научных и прикладных задач

Водные дисперсии промышленных полимеров (искусственные латексы) нашли широкое применение в качестве пленкообразующих агентов при изготовлении ЛКМ, герметиков клеевых композиций и т. п. В последнее время повышенный интерес вызывают дисперсии с высоким содержанием полимера (более 60 мас.%). Это связано с необходимостью снижения энергозатрат на сушку таких пленкообразователей, увеличения производительности оборудования и снижения расходов на транспортировку. Однако при получении высококонцентрированных дисперсий возникает ряд технологических проблем: увеличение концентрации ДФ приводит к росту вязкости системы, к снижению ее АУ. Высокая вязкость затрудняет процессы получения и переработки концентрированных ВД (например, возникают сложности при перемешивании и снятии выделяемого тепла, которое может накапливаться и вызвать инверсию фаз). Недостаточная агрегативная устойчивость может привести к образованию коагулюма и фазовому расслоению дисперсии.

Проведенные нами исследования, направленные на установление новых путей повышения устойчивости концентрированных ВД полимеров (в частности, ЭС) с применением дополнительной их стабилизации коллоидными частицами органической природы (например, частицами синтетических латексов), позволили продвинуться вперед при решении этой сложной проблемы. Так, были получены высокостабильные концентрированные дисперсии с необходимой эффективной вязкостью, переходящей при незначительных сдвиговых нагрузках в ньютоновскую. Это открыло перспективы осуществления процессов пигментирования таких пленкообразователей при невысоких энергетических затратах, достигая максимальной текучести, необходимой для реализации динамического состояния дисперсных систем, отвечающего основному условию оптимизации и интенсификации

разнообразных гетерогенных химико-технологических процессов – получения широкого класса дисперсных композиционных материалов. Оставался не до конца ясным вопрос, в чем состоит различие механизмов стабилизации концентрированных дисперсий (эмульсий) полимеров коллоидными частицами органической природы латекса и минеральными микропорошками, что потребовало дополнительных исследований.

В соответствии с изложенным, дальнейшее рассмотрение круга вопросов, связанных с условиями и механизмом образования таких дисперсных систем, а также с динамикой контактных взаимодействий макрокапель и коллоидных твердых частиц, выступающих в качестве стабилизатора, является чрезвычайно востребованным. Необходимо вскрыть механизм течения таких структурированных дисперсий в динамических условиях с обоснованием путей и методов достижения максимальной текучести при полном их дезагрегировании. Кроме того, в числе новых перспективных направлений физико-химической механики концентрированных ВД (эмульсий) полимеров является установление механизма растекания структурированных и разработка теоретических основ новых методов реализации разнообразных химико-технологических процессов в высококонцентрированных и высокодисперсных системах.

Для получения относительно устойчивых к расслоению высококонцентрированных дисперсий полимеров различного типа широко используются низкомолекулярные ПАВ, которые подбираются с учетом известного правила Банкрофта (правило гидрофильно-липофильного баланса), согласно которому «гидрофильный» коллоид (мицелла) стремится сделать воду дисперсионной средой, в то время как «гидрофобный» коллоид – дисперсной фазой. Иными словами это правило предсказывает, что при эмульгировании приблизительно одинаковых объемов воды и масла, прямая эмульсия масло/вода должна получаться при использовании ПАВ, которое лучше растворяется в воде, чем в масле, и наоборот. Однако это правило позволяет определить тип эмульсии, но ничего не говорит о ее устойчивости.

Новые публикации зарубежных исследователей и данные полученные нами свидетельствуют о том, что подобранные эмульгаторы с учетом правила Банкрофта в ряде случаев не обеспечивают даже удовлетворительной стабильности концентрированным ВД высокомолекулярных соединений, а также не объясняют факта высокой стабилизации этих систем твердыми микро- или наночастицами, в том числе и без применения специально введенных ПАВ. Оказалось, что представления о механизме эмульгирующего действия низкомолекулярных ПАВ могут быть применимы для описания устойчивости эмульсий с твердыми стабилизаторами. Аналогом гидрофильно-липофильного баланса для случая стабилизированных твердыми частицами высококонцентрированных эмульсий с радиусом частиц $R = 100\text{--}1000$ нм может служить отношение площадей поверхности твердой частицы, смачиваемой водой и маслом

$$HLB = S_w/S_o = 1 + \cos \theta / 1 - \cos \theta,$$

где θ – контактный угол, или угол смачивания. В случае гидрофильных частиц контактный угол θ с границей раздела масло/вода острый (такие частицы лучше смачиваются водой, чем маслом) и стабилизируют эмульсии масло/вода ($HLB > 1$). В случае гидрофобных частиц θ – тупой $> \pi/2$ ($HLB < 1$). Ими стабилизируются эмульсии второго рода вода/масло. Такие соотношения аналогичны используемым для гидрофильных и гидрофобных ПАВ при стабилизации «классических» эмульсий. При эмульгировании примерно одинаковых объемов воды и полимера (масло) гидрофильные твердые частицы, локализуясь вблизи поверхности раздела фаз вода/масло, будут стремиться искривить межфазный слой в положительном направлении (сделать его выпуклым в сторону водной фазы). Это отвечает преимущественному образованию капель полимера в непрерывной водной среде. В то же время гидрофобные частицы будут стремиться сделать кривизну межфазного слоя отрицательной, что способствует образованию обратных эмульсий.

Полученные нами экспериментальные данные фундаментальной направленности (см. п. 2.3, 2.3.1–2.3.3) послужили научной базой для возможных новых вариантов применения стабилизированных концентрированных ВД ЭО при решении не только научных, но и прикладных задач.

4.5.1. Разработка рецептуры двухупаковочного клея на базе водной дисперсии эпоксидного олигомера и применение его для реставрации бетонных конструкций с использованием волокнистых материалов

На основе проведенных исследований по подбору компонентов была составлена предварительная рецептура двухупаковочного клея, в которой в качестве компонентов применялись следующие вещества: водная эпоксидная дисперсия (ТУ ВУ 100029049.060-2008), стабилизированная частицами акрилового латекса; отвердитель – Epilink 701 (производство Нидерланды); модификатор ЭС – кремнеорганический эфир (ТБОС); ультрадисперсные частицы алмаза (УДА-ВК); вода.

Для углеволоконного усиления бетона использовали однонаправленную углеткань марки «УРАЛ-ЛЮ» производства СПО «ХИМВОЛОКНО» Республики Беларусь. Поверхность бетонных образцов, на которую наклеивали ткань, подвергалась шлифованию для удаления загрязнений и слабых ее фрагментов. Поверхность бетонных кубиков была ровной (допустимая высота неровностей составляла не более 0,5 мм). Ткань нарезали на куски необходимой длины. Эпоксидный клей наносили на требуемое место образца, прикладывали ткань и прикатывали роликом. Этим же клеем приклеивали стальные диски для проведения испытаний на отрыв с помощью разрывной машины FP-100.

Исследования показали, что присутствие 20 мас.% ТБОС в составе эпоксидного клеевого материала значительно повышает его физико-механические свойства. Поэтому данный материал был использован в качестве клея в системе углеволоконного усиления бетона. Данные по адгезии композиций к бетону приведены в табл. 48.

Таблица 48. Сравнительные характеристики прочности сцепления эпоксидных композиций с бетоном при толщине клеевого шва 2 мм

Свойство	Без модификатора	0,1 % УДА-ВК	20 % ТБОС	20 % ТБОС и 0,1 % УДА-ВК
Прочность сцепления, МПа	Без углеткани			
	2,97	5,68	5,10	5,80
	С углетканью			
	3,24	5,91	5,34	5,95

После проведения испытаний на всех образцах наблюдается когезионный отрыв по бетону [304].

В табл. 49 представлены сравнительные механические характеристики разработанного нами двухкомпонентного клея и импортного промышленного эпоксидного клея «Sikadur-30», используемого в строительной индустрии.

Таблица 49. Механические характеристики клеевых соединений

Свойства	Опытный эпоксидный клей ТУ ВУ 0029049.0982015	Клей «Sikadur-30»
Адгезия к бетону в системе с углетканью, МПа	5,95	4,0
Время жизнеспособности клея, мин	70	30
Термический коэффициент линейного расширения в интервале температур 20–40 °С ⁻¹	$8,8 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$

Таким образом, в результате проведенных исследований разработан состав водного двухкомпонентного клея холодного отверждения, который по эксплуатационным характеристикам превосходит известный клей «Sikadur-30». Созданный клей рекомендован в системе с углетканью марки «УРАЛ-ЛЮ» для ремонта строительных бетонных конструкций, в том числе и мостовых, с целью их сохранения или увеличения несущей способности [305–307]. Благодаря высокой прочности на растяжение углеткани, а также неподверженности воздействию агрессивных факторов окружающей среды ее применение создает альтернативу стальным элементам усиления.

4.5.2. Применение эпоксидных композиций, модифицированных синтетическими латексами, для нанесения структурно-декоративных слоев на теплоизоляционные строительные плиты

Получение эпоксидных покрытий, в том числе и на основе ВД ЭС, обладающих улучшенными показателями (повышенными ударными характеристиками, пониженной хрупкостью и т. п.), имеет важное научно-техническое значение. Такие эпоксидные композиции были изготовлены на основе 60 %-ной эпоксидной дисперсии (ТУ ВУ 100029049.060-2011), модифицированной латексом, и сшивающего агента (отвердителя) Epilink 701. В качестве модификатора использовали 60 %-ную водную акриловую дисперсию (латекс) марки Plextol R 5511. Выбор данной дисперсии обоснован ее преимуществами по сравнению с другими известными латексами, имеющими иную химическую природу: образованием покрытий с хорошей эластичностью, поддерживающуюся в широком диапазоне температур от 0 до -40°C , а также их высокой водо-, щелоче- и грязестойкостью. Представлялось выяснить возможность использования этой дисперсии, наполненной окрашенным минералом, для нанесения декоративно-защитных покрытий по теплозащитным плитам из пористых природных или искусственных теплоизоляционных материалов.

В качестве субстрата применяли пенополистирольные плиты марки 20, предназначенные для утепления фасадов зданий по методу «термошуба», а адгезива – ВД ЭС ЭД-20 концентрацией 5–20 %, включающей отвердитель в массовом соотношении 1:1. Наполнителем служила мраморная крошка фракции 1–2 мм, технология искусственного окрашивания которой описана в п. 4.4.4. Жизнеспособность таких полимер-минеральных композиций при температуре 20°C составляет 1,5–2,0 ч, а время отверждения до потери липкости покрытия при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ около 2 ч. Окончательное отверждение наступает при нормальной температуре через 7 сут. Сушка при температуре 60–80 $^{\circ}\text{C}$ значительно ускоряет процесс формирования покрытия.

Исследования показали, что прочность на изгиб модифицированных таким образом эпоксидных покрытий составляет 30 мм. Введение в их состав латекса способствует значительному увеличению эластичности покрытий. Было установлено, что влагопоглощение эпоксидных пленок на основе немодифицированной композиции составляет 3,7 % при продолжительности их испытаний 200 ч. Введение же латекса в качестве стабилизирующей добавки уменьшает влагопоглощение пленок. Так, при содержании полимера 10 % влагопоглощение пленок составляет 2,9 %; 20 – 2,2; 30 – 1,8; 40% – 1,5 %. Модификация ЭД латексом способствует также увеличению предела прочности при разрыве пленок.

Путем определения предела прочности на отрыв была изучена также адгезия эпоксидно-полимерминеральных композиций к пенополистирольной плите (табл. 50).

Таблица 50. Предел прочности на отрыв покрытий, нанесенных на полистирольную плиту

Свойства	Без модификатора	Содержание латекса, мас.%				
		5	10	20	30	40
Прочность на отрыв, МПа	2,1	2,6	2,9	3,4	3,7	4,2
Прочность на отрыв после предварительного грунтования плиты, МПа	2,9	3,3	3,5	4,4	5,2	6,3

Из данных табл. 50 следует, что прочность сцепления такого структурно-декоративного покрытия на основе эпоксидной композиции, содержащей 30–40 % латекса, к полистирольной плите составляет около 6 МПа. Причем отрыв носил когезионный характер. Водопоглощение теплоизоляционных плит с декоративным слоем не превысило 2,0 %.

Установлено, что прочность сцепления покрытия окрашенной мраморной крошки с основанием находится в допустимых пределах при 50 циклах попеременного замораживания плит до –40 °С и последующего оттаивания. Светостойкость фасадных плит с декоративным слоем превышает 50 ч УФ-облучения. Расход композиции и декоративной мраморной крошки составляет соответственно 200–400 г/м².

Технология производства теплоизоляционных отделочных плит несущих конструкций с декоративным слоем включает в себя следующие основные процессы:

- 1) предварительное грунтование пенополистирольной плиты;
- 2) отверждение грунтовочного слоя в течение 2–3 ч;
- 3) нанесение полимерной клеевой композиции, состоящей из ВД ЭС и отвердителя;
- 4) распыление окрашенной мелкозернистой крошки с последующим уплотнением декоративно-защитного слоя резиновым валиком с пригрузом;
- 5) отверждение покрытия при комнатной температуре в течение 7 сут;
- 6) упаковка и складирование плит.

Разработанный отделочный теплоизляционный материал рекомендован для облицовки новых и реставрации эксплуатируемых зданий различной этажности (рис. 105).

Предложенная технология нанесения структурно-декоративного покрытия по теплоизоляционным плитам дает возможность осуществлять процесс в заводских условиях конвейерным способом. Это позволяет значительно упростить и обезопасить применение метода «термошубы» при утеплении зданий, исключив трудоемкие высотные работы по штукатурке и окраске теплоизоляционных плит непосредственно на объектах.



Рис. 105. Пример применения модифицированной ВД ЭС (а) для нанесения структурно-декоративного покрытия на поверхность пенопласта (б)

4.5.3. Композиции для создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах на основе полимерцементов

Травматизм является серьезной проблемой для разных стран мира, в том числе и для Республики Беларусь. Ежегодно в нашей стране травмируется около 800 000 человек. В структуре травматизма уличные травмы среди пешеходов составляют 14,7 %, притом большая часть из них регистрируется в осенне-зимне-весенний период. Основной причиной травматизма пешеходов является гололедица. Согласно статистике, например, за зиму 2014–2015 гг. в г. Минске травму в результате гололеда получили 2774 человека, в том числе 119 детей. Госпитализировано 379 пострадавших (данные Республиканского центра экстренной медицинской помощи). Отмечается тенденция роста такого травматизма, что требует принятия соответствующих мер. Одним из решений такой социальной проблемы может быть создание в местах повышенной опасности (остановочные пункты общественного транспорта, пешеходные переходы, крутые спуски и подъемы) специальных противоскользящих полос. Снижение скользкости в зоне посадки–высадки пассажиров из общественного транспорта актуально как в зимний период, так и летом во время дождей. Стоит отметить, что используемые зимой противогололедные материалы (как правило, песчано-глинистые соледержащие смеси), оказывают негативное воздействие на окружающую среду. Их применение малоэффективно, так как они быстро удаляются с гладкой поверхности тротуаров и ступеней лестниц, что требует неоднократного их нанесения. Использование в качестве противогололедных материалов хлоридов в сочетании с их чрезмерным количеством оказывает негативное воздействие на тротуарную плитку, бетонные и металлические элементы дорог, подвергая их сильной солевой коррозии, что, в свою очередь, значительно снижает их эксплуатационные характеристики.

В лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов был разработан новый материал для полос противосколь-

жения. Его новизна заключается в создании шероховатых пористых устойчивых структур, задерживающих противогололедные материалы, обеспечивающих сцепление с подошвой обуви и отводящих воду из зоны их контакта. Оригинальность технического решения заключается в использовании ПЦ связующего на основе искусственного латекса (ВД ЭС), в котором, входящая в его состав вода, с одной стороны, обеспечивает гидратацию (твердение цемента), а с другой – при высыхании – создание дополнительной пористой структуры (микрошероховатости). Макрошероховатость регулируется частицами минерального заполнителя, нанесенного на поверхность полимерцементного покрытия.

В результате применения таких полос противоскольжения, имеющих продолжительный срок эксплуатации, на остановочных пунктах, пешеходных переходах, а также в травмоопасных местах обеспечивается минимизация травматизма пешеходов и уменьшаются затраты бюджета на содержание и лечение пострадавших в медицинских учреждениях, сокращаются выплаты по больничным листам. Организация полос противоскольжения позволит также в несколько раз сократить объем использования экологически неполноценных противогололедных материалов, и, как следствие, снизить затраты на восстановление зеленых насаждений в придорожной полосе.

После проведенных испытаний установлено, что слой противоскольжения увеличивает водонепроницаемость бетона и тротуарной плитки в 3 раза, что скажется на длительности сроков их эксплуатации. Разработка прошла предварительную апробацию в РУП «Минскавтодор-Центр» (рис. 106) и доказала свою практическую состоятельность.

Устройство 1 м^2 слоя противоскольжения составляет порядка 30 руб. Ремонт же 1 м^2 подвергнутой коррозии тротуарной плитки составляет 72 руб. Укладку слоя противоскольжения можно производить по бетонной поверхности любого технического состояния. Клеевая составляющая полос противоскольжения пропитывает и восстанавливает дефекты основания, укрепляет и гидрофобизирует его. При помощи технологии самовыравни-



Рис. 106. Опытный участок по нанесению полос противоскольжения на остановочном пункте городского транспорта

вания можно устранить практически все неровности на поверхности. Нанесенная на клеевую составляющую фрикционная часть придает поверхности эффект «новой поверхности» и значительно продлевает ее срок службы. Таким образом, слой противоскольжения позволяет ремонтировать разрушающуюся поверхность бетонной плитки, не выводя ее из эксплуатации [308].

Расчет показал, что для одного остановочного пункта требуется укладка 1,5–2,5 м² полос противоскольжения. Только в г. Минске насчитывается около 2000 остановочных площадок. Общая площадь полос противоскольжения составит 5000 м². Для нанесения всех необходимых полос противоскольжения потребуются примерные затраты в объеме 150 тыс. руб.

4.5.4. Гидрофобизирующая композиция на основе искусственного латекса. Механизм образования, структура и свойства покрытий на ее основе

Подземные воды, граничащие с вмещающими полезное ископаемое породами, могут проникать в горные выработки. Особенно это часто происходит на рудниках по производству калийных удобрений. Проблема борьбы с рассоло- и водопритоками, несмотря на используемые в настоящее время многочисленные материалы и технологии, воспринимается до сих пор особенно

остро и требует повышенного внимания. Даже ничтожные притоки воды или рассолов в горные выработки следует быстро и надежно ликвидировать тампонажем каналов их прорыва, а изоляцию опасных участков остальной площади шахт провести, осуществляя герметизацию шахтных и вентиляционных перемычек [309–310]. Важное значение при строительстве любых надземных объектов имеет также эффективная и экологически полноценная внешняя и внутренняя гидроизоляция подвалов, лифтовых шахт, фундаментов, гидротехнических сооружений, резервуаров для воды хозяйственно-бытового назначения, очистных сооружений, паводковых бассейнов, сооружений для водоподготовки, конструкций, работающих в контакте с морской водой и т. д.

Интересна идея использования дисперсионной среды ВД ЭО для гидратации такого химически активного наполнителя, как ПЦ. Известно, что на свойства модифицированных ВД полимеров (синтетическими латексами) бетонов влияет множество факторов, в том числе тип полимера, полимерцементное (П/Ц), В/Ц отношения, содержание вовлеченного воздуха и условия выдержки. Направленная модификация бетонов и растворов на основе ПЦ с использованием водной дисперсионной среды синтетических латексов происходит вследствие взаимного влияния процессов гидратации цемента и процессов образования полимерной пленки в формирующейся новой фазе [311, 312]. Образующийся жесткий пространственный неорганический скелет укрепляется в ослабленных дефектных точках (поры, трещины) иммобилизованным в него полимером. Это приводит к созданию композиционного материала с повышенными прочностью и эластичностью, благодаря шарнирному соединению блоков сросшихся гидратных новообразований с более гибкими ассоциатами, сетками и пленками одновременно органических полимеров, обладающих к тому же высокими адгезионными свойствами.

Отсутствует, однако, информация о том, какая картина будет наблюдаться при введении в цементные растворы искусственных латексов, которые отличаются от своих синтетических аналогов более высокими средним диаметром частиц ДФ,

полидисперсностью, а также более низкой кинетической устойчивостью и универсальным сродством к любым поверхностям.

В качестве цемента использовали ПЦ марки 400ДО (ОАО «Красносельскстройматериалы», Республика Беларусь). Взятый для исследования цементный клинкер имеет следующий состав, мас. %: CaO – 67; SiO₂ – 0, 22; Al₂O₃ – 5, 3; Fe₂O₃ – 3, другие компоненты – 3 % других компонентов. Связующее содержит четыре главные фазы: алитную, белитную, алюминатную и алюмоферритную, а также в небольших количествах щелочные сульфаты и оксид кальция (портландит). Условные обозначения, применяемые далее в тексте, приведены в табл. 51.

Таблица 51. Условные обозначения кристаллических фаз портландцемента

Наименование	Химическая формула	Условное обозначение
Алит	Ca ₃ SiO ₅	C3S
Белит	Ca ₂ SiO ₄	C2S
Алюминат	Ca ₃ Al ₂ O ₆	C3A
Алюмоферрит	Ca ₄ AlFeO ₅	C4AF

В качестве среды для гидратации ПЦ использовали три состава ВД собственного производства ЭО DER 330 (аналог ЭД-22). Состав № 1 изготовлен с применением в качестве эмульгатора смеси высокомолекулярного полимера в бутилдигликоле (ВПвБД) и алкилполиэтиленгликолевого эфира (LCN-287). Состав № 2 получен с применением только эмульгатора ВПвБД. Состав № 3 содержит в качестве эмульгатора ВПвБД, а в качестве загустителя-стабилизатора – дисперсию неионогенного полиуретана в воде.

Массовое соотношение фаз олигомер:вода во всех случаях составляла 3:1. В качестве отвердителя композиций применяли водный раствор аминов (производства Чехия).

Полимерцементные растворы на основе ВД ЭО и ПЦ были приготовлены по общепринятой методике получения цементных растворов.

Подвижность затворенных смесей и сохраняемость ее во времени оценивали по СТБ 1545-2005. Для этого через каждые 30 мин определяли диаметр расплыва образца из мини-конуса, образовавшегося на горизонтальной поверхности сразу после приготовления и в течение 3 ч выдержки. Погрешность определения подвижности не превышала $\pm 2,5$ %.

Определение условной вязкости композиций проводили с использованием заводского визкозиметра ВЗ-4 с диаметром сопла 4 мм по ГОСТ 8420-74.

Для определения прочности на сжатие ($\sigma_{сж.}$) из полимерцементной смеси формировали образцы кубической формы и проводили отверждение при нормальных условиях (ГОСТ 10180-90). При этом значение $\sigma_{сж.}$ измеряли как на ранних стадиях твердения, так и во временном интервале 1–28 сут.

Адгезию к загрунтованному специальным составом солевого пласту породы (сильвиниту) гидроизоляционных обмазочных составов определяли методом нормального отрыва стальных дисков в соответствии с ГОСТ 28574. Для бетонных поверхностей образцы готовили аналогичным образом, но без предварительного нанесения специального грунта. Стальные диски были также наклеены непосредственно на сильвинитовую поверхность без обмазочного покрытия с целью определения когезионной прочности самой породы.

Структуру и механизм гидратации (твердения) разрабатываемых составов изучали методами ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. ИК-исследования проводили на спектрофотометре М200 с Фурье-преобразованием (Midas, USA). Спектры регистрировали в диапазоне волновых чисел $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ (разрешение 4 см^{-1}) и обрабатывали с помощью программы GRAMSS/32 (фирма Galactic, США).

Рентгенофазовый анализ (РФА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-3 с применением CuK_2 -излучения.

Устойчивость покрытий (Пк) из обмазочного гидрофобизирующего состава к статическому воздействию солевых растворов оценивали по изменению внешнего вида образцов, а также по определению набухания его в солевых растворах [313].

Для сравнительных экспериментов были получены также свободные пленки ПЦ составов по ГОСТ 14243-78 (метод 2). Толщина пленок, измеряемая магнитным толщиномером МТЦ-24-4, составляла 100–150 мкм.

Эксперименты по исследованию гидроизоляционных свойств ПЦ Пк проводили с образцами, отличающимися составом водной эпоксидной дисперсии. Образцы для испытаний составов № 1 и № 2 получали нанесением двухслойного Пк на поверхности соляного камня из рудниковой породы, в том числе и загрунтованного специальным составом. Отверждение проводили в течение 7 сут при температуре 20 °С.

В качестве модельных, имитирующих основные составляющие компоненты рассолопритоков, были использованы следующие коррозионные среды: растворы KCl (концентрации 160 и 320 г/л), NaCl (концентрации 80 и 160 г/л); смесь растворов NaCl (160 г/л) и KCl (320 г/л); насыщенный раствор CaCl₂. Относительная вязкость и подвижность затворяемых ПЦ смесей и ее сохраняемость во времени демонстрируются в табл. 52 и на рис. 107.

Таблица 52. Зависимость относительной вязкости композиций от П/Ц и В/Ц и вид получаемых на их основе покрытий

№ образца	В/Ц	П/Ц	Относительная вязкость, с	Внешний вид покрытия
1	0,15	0,15	500 (смесь очень густая, с очень слабой текучестью ввиду недостаточности жидкой фазы)	Матированное, его образование характеризуется значительными усадочными процессами
2	0,2	0,2	250 (смесь достаточно подвижная)	На бетон композиция наносится хорошо, на солевые поверхности – неудовлетворительно. Большая усадка
3	0,23	0,23	175 (смесь текучая, седиментационно устойчивая)	Покрытие с металлическим блеском, равномерное, хорошо наносится кистью и распылением

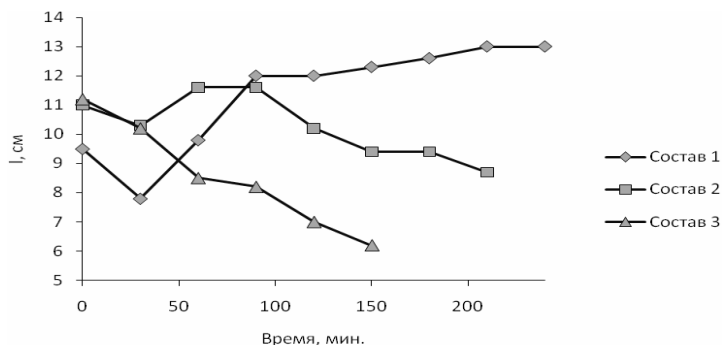


Рис. 107. Изменение во времени подвижности ПЦ растворов на основе ВД ЭС, стабилизированных латексами, составов № 1–3

Из рис. 107 видно, что подвижность ПЦ композиции состава № 1 сразу после перемешивания несколько падает, а затем с замедляющей скоростью возрастает и сохраняет подобное изменение более 3 ч, что свидетельствует о заметном пластифицирующем эффекте, создаваемом введенной ВД ЭО. Зависимость подвижности состава № 2 от времени (при низких его значениях) носит аналогичный экстремальный характер, но по достижении 100 мин подвижность его резко снижается. Подвижность композиции № 3 заметно снижается уже с началом процесса гидратации. Таким образом, полученные три обмазочных гидроизоляционных состава имеют различные подвижности и времена их сохраняемости и могут быть использованы в зависимости от выдвигаемых требований к формирующимся покрытиям. Кроме того, существует возможность несколько изменять их свойства корректируя соотношения В/Ц и П/Ц, а также варьируя способы и условия нанесения.

На рис. 108 приведены фотоснимки непокрытой поверхности породы солевого пласта (сильвинита) и покрытой обмазочным гидрофобизирующим составом № 2, которые демонстрируют его хорошую кроющую способность. Изменения прочности на сжатие образцов, изготовленных из индивидуального цементного теста и из ПЦ составов № 1–3 с увеличением времени твердения, приведены в табл. 53.

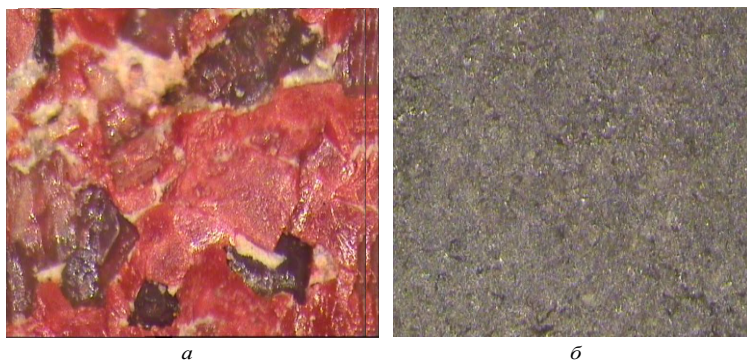


Рис. 108. Необработанная поверхность солевого пласта (а) и поверхность, покрытая обмазочным составом № 2 (б). $\times 30$

Таблица 53. Прочностные характеристики образцов

Индекс образцов	Прочность на сжатие, МПа		
	1 сут	7 сут	28 сут
Цементное тесто	15,28	28,65	42,02
Композиция № 1	0,41	28,65	42,51
Композиция № 2	0,84	29,12	43,97
Композиция № 3	4,29	32,47	44,37

Как следует из табл. 53 нарастание прочности в образцах, изготовленных из ПЦ композиций, в 1 сут гидратации идет гораздо медленнее (сказывается пластифицирующее действие дисперсии ЭО), но к 7 сут у них достигается такая же прочность, как и для контрольного образца. В то же время все ПЦ составы имеют более высокие марочные прочности, чем контрольный образец.

Данные по адгезии обмазочной композиции к поверхности силвинита и бетона представлены в табл. 54, а на рис. 109 показан вид образцов после проведенных испытаний покрытия на адгезионный отрыв.

Как следует из табл. 54, разрыв испытываемых образцов идет либо по монолиту породы (когезионный разрыв), либо по клеящему веществу без повреждения покрытия, что свидетельствует

о достаточно хорошем сцеплении с породой. Покрытия на основе этих же составов, нанесенные на бетонную поверхность, в некоторых случаях вообще не удастся отделить, так как максимально возможное приложенное усилие используемого прибора в 2,5 кН не достаточно.

Таблица 54. Когезионная и адгезионная прочность системы «гидроизоляционное покрытие–субстрат»

Индекс образца	Подложка	Усилие отрыва, кН	Прочность сцепления, МПа	Характер разрыва
Покрытие № 1	Сильвинит без грунта	0,37	1,18	По клею, покрытие без повреждений (адгезионный)
Покрытие № 1	Сильвинит с грунтом	0,94	3,09	По сильвиниту (когезионный)
Покрытие № 2	Сильвинит без грунта	0,46	1,46	По клею, покрытие без повреждений
Покрытие № 2	Сильвинит с грунтом	0,59	1,88	По клеевому шву
Покрытие № 3	Сильвинит без грунта	0,5	1,59	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 3	Сильвинит с грунтом	0,59	1,63	По клеевому шву, покрытие без повреждений
Покрытие № 1	Бетонная поверхность	1,36	4,33	Когезионный
Покрытие № 2	»	2,05	6,53	Когезионный
Покрытие № 3	»	0,78	2,48	По клеевому шву, покрытие без повреждений

Из результатов проведенных опытов, а также имеющихся литературных данных следует, что все испытываемые составы дают покрытия с требуемой адгезией как к солевому пласти, так и к поверхности бетона. Когезионная прочность самой породы, измеренная в таких же условиях, колеблется в пределах 1,56–2,96 МПа в зависимости от количества в ней галита, сильвина или глинистых включений.

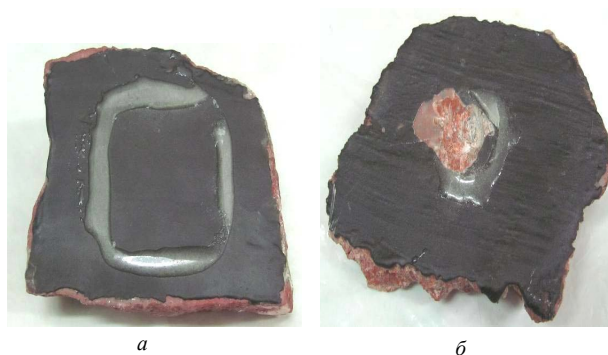


Рис. 109. Механизм разрушения адгезионной прочности солевой пласт–гидрофобизирующее покрытие: *а* – по клеевому шву (без повреждения покрытия), *б* – когезионный разрыв (по массиву солевого пласта)

Важным для оптимизации защитных действий гидроизоляционных обмазочных составов является установление механизма, лежащего в основе процесса формирования покрытий с их применением.

С помощью РФА определяли природу кристаллических фаз, содержащихся в исследуемом материале. Для этого сопоставляли экспериментальные значения межплоскостных расстояний (d) и относительных интенсивностей (I) линий в сравнении с контрольным образцом (рис. 110). Наиболее характерен для трехкальциевого силиката (C3S) угол отражения $51,8^\circ$.

По интенсивности этого пика можно судить о содержании данной структурной составляющей в исследуемых составах. Так, из рис. 110, кривые 3, 4 следует, что в процессе гидратации за указанный промежуток твердения, количество алита значительно уменьшается по сравнению с исходным негидратированным порошком (кривая 1).

Это также подтверждается изменением интенсивности пиков рентгенограммы в области 2θ от 29 до 35, характерной для других структурных составляющих цементного клинкера.

ИК-спектры [314] негидратированных сухих цементов имеют полосы (от умеренных до сильных) при 525 и 925 см^{-1} , соответствующие алиту, при 1120 и 1145 см^{-1} , характерные для коле-

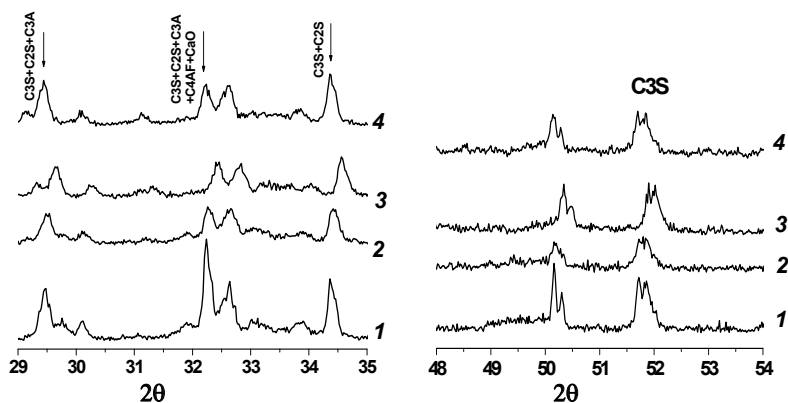


Рис. 110. Данные рентгенофазового анализа исходного порошка ПЦ (кривая 1) и исследуемых полимеркомпозиций: 2 – состав № 1; 3 – состав № 2; 4 – состав № 3. Время твердения 7 сут

баний связей S–O, и слабую полосу при 3500 см^{-1} , относящуюся к гидроксильным группам воды (рис. 111, кривая 1). Раннее образование этtringита при гидратации (сразу после введения цемента в ВД смолы) можно определить по изменению интенсивности поглощения сульфатной группы (появляется полоса при $1140\text{--}1150\text{ см}^{-1}$). Гидратация силикатной фазы вызывает сдвиг широкой полосы Si–O от 925 до 970 см^{-1} . Данные ИК-спектроскопии также указывают на то, что алюмоферритные фазы, образовавшиеся в цементном тесте, менее закристаллизованы, а в алюмоферритных фазах с течением гидратации уменьшается количество ионов SO_4^{2-} .

Для ИК-спектров индивидуальной отвержденной пленки ЭД характерны полосы поглощения с максимумом при 3390 см^{-1} , свойственны валентным колебаниям гидроксильной группы (OH^-) и колебаниям при 1608 см^{-1} , принадлежащим простым эфирным связям. Для изучения химических превращений ЭС наиболее пригодна полоса поглощения эпоксидной группы при 910 см^{-1} , остальные перекрываются другими полосами поглощения. Но это применимо только к индивидуальным пленкам, а в случае с исследуемыми составами полоса поглощения перекрывается

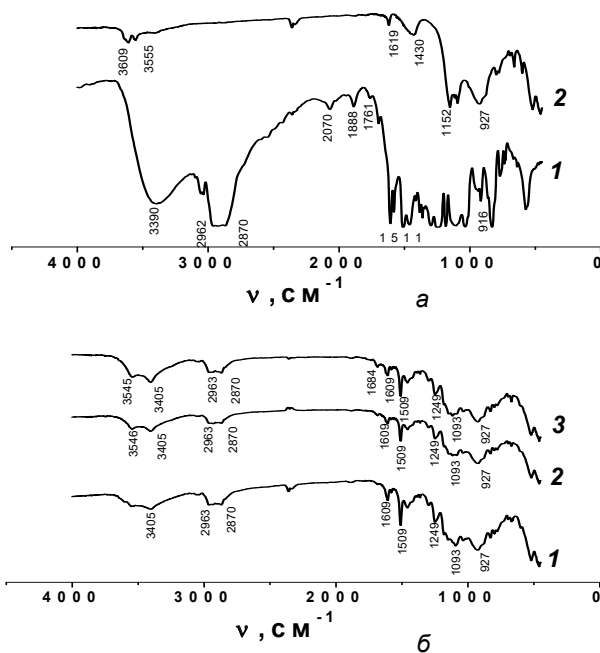


Рис. 111. ИК-спектры исходных компонентов (а): 1 – отвержденная пленка из дисперсий ЭС; 2 – порошок ПЦ и исследуемых составов (б): 1 – состав № 1; 2 – состав № 2; 3 – состав № 3

полосой гидратации силикатной фазы. Такое положение со временем усугубляется еще и наложением полосы сульфата, образующегося в процессе твердения цемента.

В спектре отвержденной пленки (рис. 111) наблюдается появление полос поглощения с максимумами при 2070, 1888 и 1761 cm^{-1} , характерных для карбонильной группы сложноэфирной связи. Из рис. 111, б следует, что наиболее полное отверждение ЭС происходит в составе № 3 (рис. 111, б, кривая 3). Об этом свидетельствует полоса поглощения 1684 cm^{-1} , соответствующая продуктам присоединения ароматических аминов к эпоксидным группам (сложноэфирная связь).

Таким образом, прочность образующегося структурного каркаса полимербетонного камня будет зависеть от двух одновре-

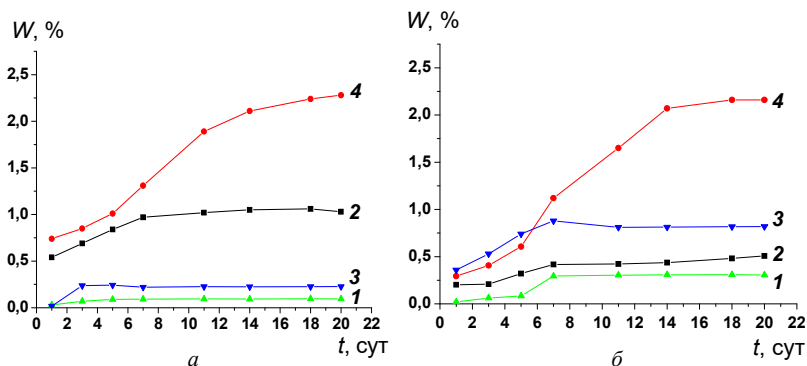


Рис. 112. Зависимость набухания минерала с покрытием (а) и свободной пленки (б), сформированных на основе различных составов (2, 4 – состав № 1; 1, 3 – состав № 2) от продолжительности воздействия раствора CaCl_2 (кривые 1, 2) и смешанного раствора NaCl (160 г/л) и KCl (320 г/л) (кривые 3, 4)

менно протекаемых процессов: гидратации цементного клинкера и пространственной сшивки макромолекул ЭО, иммобилизованных на микроповерхности новообразований.

Способность материала противостоять воздействию агрессивных сред и сохранять эксплуатационную пригодность в течение всего срока службы определяется его поверхностными свойствами, химией дисперсионной среды, природой и степенью межфазных взаимодействий, а также прочностью адгезионного соединения Пк с субстратом.

На рис. 112 представлены результаты исследования устойчивости к набуханию (W , %) покрытий и свободных пленок, сформированных из составов № 1, 2, в зависимости от продолжительности воздействия на них модельных солевых сред различной концентрации.

Общий анализ полученных данных показал, что в начальный момент набухание (привес массы) W Пк возрастает. Это связано с тем, что межфазные слои вследствие еще недостаточно плотной упаковки макромолекул олигомера вблизи поверхности цементных частиц и новообразований из-за уменьшения их сегментальной подвижности характеризуются большим свободным объемом, поэтому в процессе диффузии влаги они способны

аккумулировать заметное количество воды [315]. С течением времени процесс поглощения влаги приостанавливается и характеризуется участком кривой, параллельной оси абсцисс. Значения набухания (привес массы) Пк и пленок в течение 20 сут не превышают 3 %. Установлено, что качественно процесс набухания протекает по одинаковым закономерностям. Так, ход кривых при воздействии агрессивных сред как на образцы минерального камня, так и на свободные ПЦ пленки, практически аналогичен. Однако в количественном отношении защитные свойства сравниваемых объектов оказались различными. Рассмотрим подробнее влияние природы и концентрации солевого раствора на изменение набухания W (%).

Из данных, приведенных на рис. 113, следует, что после выдержки образцов с обмазочным полимербетонным Пк (*a*) и свободных пленок (*b*) в растворе CaCl_2 и смешанном растворе ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) наблюдаются участки кривых, переходящие в прямую, почти параллельную оси абсцисс, показывающие неизменность набухания от продолжительности действия указанных растворов. Однако для образцов с Пк, полученным с применением состава № 2 плато наступает через 3-е сут выдержки в растворах, а для образцов состава № 1 – не менее чем через 7 сут воздействия смешанного раствора. Для свободных пленок появление плато происходило, начиная с 7-х сут воздействия растворов, за исключением Пк на основе состава № 1, для которого плато появляется после 14-х сут. Образцы, защищенные обмазочным составом № 2, имеют заметно меньшее набухание. Менее агрессивное влияние оказывает раствор CaCl_2 . Набухание Пк состава № 1 (1,032 %) в этом растворе и в смешанном растворе ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) после 20 сут выдержки в 10 раз превышает W (%) состава № 2 (0,095 %). Максимальное W имеют покрытия на основе состава № 1 при воздействии на такое покрытие смешанного раствора ($\text{KCl} + \text{NaCl}$) в течение 20 сут – 2,28 %.

Высокая устойчивость и гидрофобность Пк на основе состава № 2 обеспечивается за счет формирования наиболее оптимальной структуры, характеризующейся образованием непрерывной полимерной пленки на продуктах гидратации цемента (новообразований), что приводит к снижению их проницаемости.

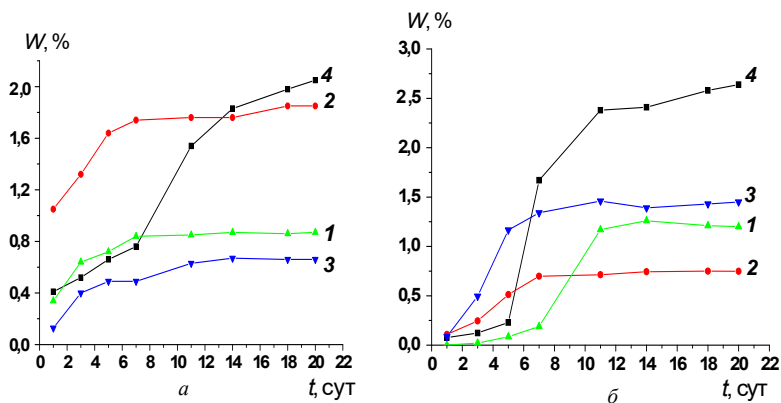


Рис. 113. Зависимость набухания минерала с покрытием (а) и свободной пленки (б), сформированных на основе различных составов (2, 4 – состав № 1; 1, 3 – состав № 2) от продолжительности воздействия раствора KCl следующих концентраций: 1, 4 – 160 г/л; 2, 3 – 320 г/л

В ходе экспериментов на некоторых образцах уже после нанесения и отверждения покрытий обнаружены дефекты (поры, в некоторых случаях сквозные), высолы, неравномерность нанесенного слоя. Был установлен факт снижения массы образца минерала с Пк в течение 20 сут экспозиции в растворе NaCl на 3 %, в то время как для свободных пленок такого эффекта не наблюдалось. Это свидетельствует о том, что через образующиеся поры происходит диффузия влаги к минералу, что приводит к его необратимому растворению и увеличению потери массы образцов с течением времени, т. е. возрастанию скорости коррозии Пк. Для устранения дефектности Пк в таких случаях рекомендуется нанесение второго слоя. Таким образом, хорошие технологические свойства обмазочного состава и его качественное нанесение на образцы минерала, играют определяющую роль в получении гидроизоляционных Пк хорошего качества.

Изложенные выше данные сведены в табл. 55.

В результате проведенных исследований по изучению коррозионной устойчивости покрытий в модельных средах было установлено, что гидроизоляционные свойства покрытий в первую очередь зависят от качества нанесения (бездефектность

поверхности) и состава самого покрытия. Самые высокие гидроизоляционные свойства имеют покрытия, сформированные на основе состава № 2. Привес массы образца при экспонировании в растворах в течение 20 сут не превышает 0,5 %, максимум значений набухания пленок до 3 % наблюдается для покрытий на основе состава № 1. Привес массы образца может быть вызван наряду с проникновением растворов солей в приповерхностный слой покрытия, механическим отложением их на поверхности. По степени роста агрессивного воздействия модельных солевых растворов на набухание покрытий их можно расположить в следующий ряд: $\text{CaCl}_2 - \text{KCl} - (\text{KCl} + \text{NaCl}) - \text{NaCl}$.

Таблица 55. Устойчивость покрытий в модельных растворах солей

Состав	Устойчивость покрытий при экспозиции в солевых растворах в течение 20 сут, прирост массы, %					
	NaCl 160 г/л	NaCl 80 г/л	KCl 160 г/л	KCl 320 г/л	Смесь (KCl+NaCl) (320+160) г/л	CaCl_2 50 %-ный раствор
Инъекционный*	2,41	2,26	2,05	1,85	2,28	1,03
Обмазочный	0,76	0,52	0,87	0,66	0,227	0,095

* Разбавленная ВД ЭС, используемая при получении обмазочного состава № 2.

Ход кривых зависимости набухания от продолжительности воздействия солевых растворов имеет аналогичный вид как для образцов с Пк на минерале, так и для свободных пленок (рис. 113, 114), независимо от природы раствора и характеризуется наличием участка на кривой параллельного оси абсцисс, что свидетельствует о прекращении набухания покрытий и пленок со временем.

Данные, полученные при исследовании гидроизоляционных свойств обмазочных составов в модельных солевых системах, совпадают с результатами испытаний их в рассолах рудника ОАО «Беларуськалий».

Состав и консистенция разрабатываемых обмазочных гидроизоляционных покрытий зависит от способа нанесения и регулируется В/Ц и П/Ц соотношением.



Рис. 114. Вид покрытий, нанесенных на поверхность солевого пласта в вентиляционном штреке 2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий» непосредственно после формирования (*а*) и через год эксплуатации (*б*)

На солевые поверхности тоннелей шахты 2РУ ОАО «Беларуськалий» методом воздушного распыления были нанесены покрытия составов № 1, 2 (рис. 114) и проанализировано их состояние через год выдержки.

Все покрытия имеют хорошую адгезию с горными породами рудника, вздутий, пузырей и отслоения покрытия за время исследований не наблюдалось.

Таким образом, методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии установлено, что прочность образующегося структурного каркаса полимербетонного камня зависит от двух одновременно протекаемых процессов: гидратации цементного клинкера и пространственной сшивки свободных макромолекул ЭО, иммобилизованных на микроповерхностях новообразований.

Показано, что изменяя состав дисперсий ЭО, марку ПЦ, В/Ц и П/Ц отношения можно получать гидроизоляционные и герметизирующие композиции различного назначения [316]. Проведенные лабораторные и полупромышленные испытания в шахте 2-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий» свидетельствуют о высоких защитных свойствах разработанных полимербетонных обмазочных гидрофобизирующих паст.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Латексы – водные коллоидные дисперсии высокомолекулярных соединений – занимают важнейшее место среди полимерных материалов широкого потребления. Мелованная бумага, искусственная и облагороженная натуральная кожа, водоразбавляемые лакокрасочные материалы и строительные смеси, эластичный и гидрофобизированный бетон, адгезивы для сцепления резиновых и текстильных элементов, метеорологические шары, полимербитумные дорожные покрытия, нетканые текстильные материалы, герметики, антиэрозионный материал для покрытия почвы – далеко не полный перечень изделий, полученных с применением латексов.

В книге приведены результаты собственных исследований ее авторов и представителей всемирно известных школ коллоидно-химических свойств широкого круга водных дисперсий полимеров и различных композиций на их основе.

Латексы представляют собой типичный пример коллоидного состояния вещества. В связи с этим коллоидная химия латексов включает научные основы технологических процессов их переработки, которые базируются на решении одной из центральных проблем – их агрегативной и кинетической устойчивости. В отличие от растворов водные дисперсии полимеров термодинамически неустойчивы, так как для значительной части таких систем присуща высокоразвитая межфазная поверхность. В монографии к рассмотрению причин устойчивости и дестабилизации латексов продемонстрирован подход с разных позиций: с учетом того, что в одних случаях они стабилизированы

ионогенными, в других – неионогенными низкомолекулярными эмульгаторами, в третьих – водорастворимыми полимерами, и наконец – функциональными гидроксильными группами, входящими в состав самих полимеров, из которых и состоит дисперсная фаза. На механизм гомотоагуляции латексов существенное влияние оказывает степень насыщенности поверхности его глобул эмульгаторами.

При теоретическом рассмотрении вопроса устойчивости синтетических латексов необходимо строго разграничивать многие виды воздействий, способные привести к преодолению потенциального барьера и нарушению стабильности таких коллоидных систем. К ним относятся прежде всего старение латексов при длительном хранении, нагревание в герметичной упаковке, испарение воды с открытой поверхности, введение электролитов, изменение pH водной фазы, механическое воздействие (в особенности на высококонцентрированные композиции), замораживание и последующее оттаивание, введение высокодисперсных наполнителей и органических жидкостей, контактирование с инородными микро- и макроповерхностями. Следует заметить, что некоторые из перечисленных воздействий широко используются для агломерации частиц при переработке композиций на основе латексов.

Сложность и разнохарактерность всех перечисленных дестабилизирующих латексные системы факторов затрудняет в значительной степени создание единой количественной теории АУ этих широко применяемых систем, различающихся прежде всего природой полимера и стабилизирующих агентов.

Центральное место в книге занимает проведенное ее авторами системное исследование поведения латексов в присутствии инородных микроповерхностей – минеральных порошков различного химического состава, размеров и морфологии.

Впервые на примере модельных и реальных композиций проведено обстоятельное изучение влияния химической природы, концентрации дисперсных фаз, их электрохимического потенциала, pH дисперсионной среды на агрегативную и седиментационную устойчивость низко- и высококонцентрированных

смешанных дисперсий латексов и минеральных порошков, включающих разнородные частицы дисперсных фаз с однотипными электрическими зарядами. Установлены граничные значения рН дисперсионной среды, при которых, во-первых, гетероадагуляция латексов на частицах минералов, осуществляемая через прослойку дисперсионной среды, повышает агрегативную устойчивость таких смешанных дисперсий; во-вторых, в результате частичной переадсорбции эмульгатора на инородные поверхности делает системы менее устойчивыми; в-третьих, при достижении изоэлектрической точки происходит мгновенная коагуляция, сопровождающаяся «гибелью» латексной системы.

Построенные на основе большого объема собственного экспериментального материала реологические кривые таких концентрированных дисперсных систем позволили вскрыть основополагающие факторы их АУ и дать оценку возможности применения для их описания и расчета основных структурно-механических параметров известных реологических моделей и уравнений (Максвелла, Бингама–Шведова, Кэссона, Гершеля–Балкли и Эйнштейна).

Была выявлена причина аномального реологического поведения концентрированных дисперсий латексов, содержащих микрочастицы минералов более крупных размеров, чем полимерные глобулы, заключающаяся в нарушении сплошности коагуляционно-тиксотропного каркаса уже при небольших сдвиговых напряжениях и локализации его непосредственно в области границ разрывов.

Установленный факт привел к важному в практическом плане следствию: при механическом сдвиговом воздействии на такие системы в ламинарном режиме не может быть достигнуто изотропное разрушение структурного каркаса, а значит, и не могут быть получены для них полные реологические кривые. Однако при исследовании реальных смешанных дисперсий удалось найти метод устранения этого нежелательного явления (залечивание локальных разрушений структуры). Результаты исследований реологического поведения латексов, содержащих инородные микрочастицы, позволили объяснить некоторые явления,

происходящие в водно-дисперсионных пигментированных материалах при их химико-технологической переработке.

В книге также показаны широкие возможности новых приложений экспериментальных результатов фундаментальной значимости, полученных ее авторами, в различных технических областях. Особенно хотелось заострить внимание на имеющем важное как теоретическое, так и прикладное значение, способе сильной стабилизации водных дисперсий промышленных полимеров (искусственных латексов) твердыми полимерными нано- и микрочастицами органического происхождения. В отличие от классического способа стабилизации эмульсий твердыми минеральными микрочастицами, адсорбирующимися на поверхности их капель с образованием непосредственного контакта, микрочастицы органического происхождения с ними не контактируют, а лишь локализуются в непосредственной близости дисперсной фазы, взаимодействуя с ней через прослойки дисперсионной среды.

Широко представленные новые материалы и технологии, основанные на явлениях гетероадагуляции и гетерокоагуляции латексов на инородных поверхностях, уже нашли или могут найти в ближайшем будущем применение в народно-хозяйственном комплексе Республики Беларусь.

Авторы книги выражают благодарность сотрудникам лаборатории химии лакокрасочных и вяжущих материалов ИОНХ НАН Беларуси Е. В. Шинкаревой, В. Г. Шкадревой и Д. А. Буселу, принимавшим участие в некоторых совместных экспериментальных исследованиях и прикладных разработках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лунина, М. А. Критерий гетероадагуляционной активности частиц высокодисперсных металлов в различных системах / М. А. Лунина, А. А. Хачатурян // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59, № 3. – С. 407–408.
2. Хачатурян, А. А. Гетерокоагуляция дисперсных металлов на поверхности минеральных оксидов / А. А. Хачатурян, М. А. Лунина // Коллоид. журн. – 1984. – Т. 46, № 3. – С. 523–527.
3. Агеев, А. А. Нанотехнология формирования модифицирующих покрытий на волокнах для маслооталкивающей отделки тканей / А. А. Агеев, А. М. Амарлуи, В. А. Волков // Журн. технический текстиль. – 2010. – № 24. – С. 1–8.
4. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – С. 184.
5. Сергеева, М. Н. Закономерности получения гибридных нанокомпози́тов на основе синтетических латексов и коллоидного кремнезема / М. Н. Сергеева, Н. А. Шабанова, В. Н. Вережников // Успехи в химии и химической технологии. – 2007. – Т. XXI, № 3–4 (72). – С. 26–30.
6. Шабанова, Н. А. Агрегативная устойчивость смесей золя коллоидного кремнезема и полистирольного латекса / Н. А. Шабанова, Юй ЦУН-син, К. Б. Мусабеков // Коллоид. журн. – 2001. – Т. 63, № 5. – С. 711–714.
7. Шабанова, Н. А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н. А. Шабанова, П. Д. Саркисов. – М. : Академкнига, 2004. – 208 с.
8. Inverse emulsion and microemulsion polymerization / R. H. Otteville [et al.] // Colloid. Polym. Sci. – 1997. – Vol. 275. – P. 274–283.
9. Вережников, В. Н. Особенности механизма коагуляции гидрозолей нанокристаллической целлюлозы и латекса / В. Н. Вережников, И. В. Останкова, В. А. Кузнецов // Коллоид. журн. – 2014. – Т. 76, № 6. – С. 717–724.
10. Воюцкий, С. С. Диффузионная теория адгезии сополимеров друг к другу / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич // Коллоид. журн. – 1957. – Т. 19, № 3. – С. 268–273.
11. Saunders, F. L. The effect of methylcellulose on the electrolyte stability of dilute synthetic latex / F. L. Saunders, J. M. Sanders // J. Colloid. Sci. – 1956. – Vol. II. – P. 260–265.

12. Влияние природы защитных веществ и степени покрытия поверхности глобул на коллоидно-химические свойства смесей бутадиен-стирольных латексов / Д. М. Крастелева [и др.] // Коллоид. журн. – 1966. – Т. 28, № 1. – С. 76.
13. Александрова, Е. А. Исследование взаимодействия латексов с наполнителями / Е. А. Александрова, Д. М. Сандомирский, Б. А. Догадкин // Коллоид. журн. – 1976. – Т. 28, № 6. – С. 781–788.
14. Воюцкий, С. С. Процессы вулканизации каучуков различного строения / С. С. Воюцкий, Р. М. Панич, К. А. Кальянова // Тр. Моск. ин-та тонкой хим. технологии им. Ломоносова. – 1953. – Т. 4. – С. 30.
15. Александрова, Е. М. Коагуляция латексов полистирола электролитами / Е. М. Александрова, П. В. Мочало // Коллоид. журн. – 1954. – Т. 16, № 3. – С. 161–165.
16. Нейман, Р. Э. Взаимная коагуляция латексов / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко // Коллоид. журн. – 1960. – Т. 22. – С. 757–762.
17. Нейман, Р. Э. К вопросу о методе оценки устойчивости латексов к коагуляции электролитами / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко // Коллоид. журн. – 1962. – Т. 24, № 4. – С. 494–496.
18. Нейман, Р. Э. Влияние pH на кинетику медленной коагуляции дивинил-стирольных латексов электролитами / Р. Э. Нейман, В. Н. Вережников // Коллоид. журн. – 1962. – Т. 24, № 5. – С. 593–597.
19. Нейман, Р. Э. Устойчивость и коагуляция разбавленных латексов / Р. Э. Нейман, О. Г. Киселева // Коллоид. журн. – 1963. – Т. 25. – С. 354–358.
20. Нейман, Р. Э. Исследования устойчивости и коагуляции синтетических латексов. Электронномикроскопические данные / Р. Э. Нейман, А. И. Куриленок, А. П. Кирдеева // Коллоид. журн. – 1966. – Т. 28, № 1. – С. 105–109.
21. Нейман, Р. Э. Исследования устойчивости и коагуляции синтетических латексов. О механизме первой стадии коагуляции / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко, А. П. Кирдеева // Коллоид. журн. – 1966. – Т. 28, № 1. – С. 110.
22. Влияние жесткости полимеров на формирование коагуляционных структур в латексах / О. Г. Киселева [и др.] // Коллоид. журн. – 1966. – Т. 28. – С. 843–847.
23. Нейман, Р. Э. Докторская диссертация / Р. Э. Нейман. – М. : ИФЗ АН СССР, 1965.
24. Нейман, Р. Э. Об адсорбционном титровании латексов А. П. Кирдеева / Р. Э. Нейман // Коллоид. журн. – 1967. – Т. 29, № 4. – С. 604–605.
25. Нейман, Р. Э. К характеристике первой стадии коагуляции синтетических латексов / Р. Э. Нейман, О. А. Ляшенко, А. П. Кирдеева // Мономеры. Химия и технология СК : сб. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1964. – Вып. 3. – С. 128–132.
26. Дерягин, Б. В. Кинетика коагуляции латексов электролитами / Б. В. Дерягин // Изв. АН СССР. Сер. хим. наук. – 1937. – № 5. – С. 1153–1160.
27. Munro, L. A. Electrophoresis of resin emulsions: the effect of emulsifying agents / L. A. Munro, F. N. Sexsmith // Canad. J. Chem. – 1953. – Vol. 31. – P. 287, 985, 1189.

28. Nonionic, Anionic, and Cationic Emulsifiers in GR-S Polymerizations / A. F. Helin [et al.] // *Ind. Eng. Chem.* – 1953. – Vol. 45. – P. 1330–1336.
29. Roe, C. P. The effect of aliphatic detergents on the mechanical stability of polystyrene latex / C. P. Roe, P. D. Brass // *J. Coll. Sci.* – 1955. – Vol. 10. – P. 194–201.
30. Orr, R. J. Molecular areas of soaps at the surface of latex particles / R. J. Orr, L. Breiten // *Canadian J. Chem.* – 1960. – Vol. 38. – P. 668–681.
31. Исследования свойств латексов, полученных с применением неионных стабилизаторов / Р. М. Панич [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1974. – Т. 36, № 4. – С. 694–698.
32. Нейман, Р. Э. Исследование устойчивости и коагуляции синтетических латексов: латекс, стабилизированный неионогенным эмульгатором / Р. Э. Нейман, С. И. Тарановская // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т. 31, № 3. – С. 436–439.
33. Коллоидные поверхностно-активные вещества / К. Шинода [и др.]. – М. : Мир, 1966. – 319 с.
34. Нейман, Р. Э. Исследование устойчивости и коагуляции синтетических латексов / Р. Э. Нейман, А. К. Егоров // *Коллоид. журн.* – 1969. – Т. 31, № 2. – С. 265–269.
35. Нейман, Р. Э. Влияние концентрации синтетических латексов на кинетику коагуляции их электролитами / Р. Э. Нейман, И. Н. Лебедева, Н. Н. Частухина // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т. 41, № 4. – С. 798–801.
36. Беспокоев, А. С. Влияние неионогенного эмульгатора ОП-10 на свойства стирол-акриловой дисперсии и лакокрасочного покрытия на ее основе / А. С. Беспокоев, Б. К. Басов, М. Н. Миронова // *Изв. высш. учеб. заведений. Химия и химическая технология.* – 2004. – Т. 47, вып. 6. – С. 82–84.
37. Лебедев, А. В. Коллоидная химия синтетических латексов / А. В. Лебедев. – Л. : Химия, 1976. – 100 с.
38. Лебедев, А. В. Кинетика коагуляции латексов с ненасыщенной поверхностью электролитами / А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц // *Каучук и резина.* – 1963. – № 11. – С. 14–19.
39. Лебедев, А. В. Модификация синтетических латексов / А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц // *V Всесоюз. конф. по коллоидной химии : тез. докл.* – М., 1962. – С. 229.
40. Nonionic, Anionic, and Cationic Emulsifiers in GR-S Polymerizations / A. F. Helin [et al.] // *Ind. Eng. Chem.* – 1953. – Vol. 45. – P. 1330–1336.
41. Orr, R. G. Molecular areas of soaps at the surface of latex particles / R. G. Orr, L. Breiten // *Can. J. Chem.* – 1960. – Vol. 38. – P. 668–680.
42. Гродский, А. С. Об обратимости коагуляции синтетических латексов. Влияние дисперсности полистирольных латексов / А. С. Гродский, Н. А. Шабанова, Е. М. Александрова // *Коллоид. журн.* – 1979. – Т. X LI, № 3. – С. 416–420.
43. Hamilton, J. F. Hexagonal Distant Packing of Synthetic Latexes / J. F. Hamilton, F. A. Hamm // *J. Appl. Phys.* – 1956. – Vol. 27. – P. 190–197.
44. Schuller, H. Kolloidphysikalische Untersuchungen an Kunststoff-Latices / H. Schuller // *Kolloid Z. Polimer.* – 1966. – Vol. 211. – P. 113–121.

45. Hilther, P. A. Diffraction of light by ordered suspensions / P. A. Hilther, J. M. Krieger // *J. Phys. Chem.* – 1969. – Vol. 73. – P. 2386–2389.
46. Электронно-микроскопическое исследование структуры пленок из фторполимерного латекса / З. М. Устинова [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1968. – Т. XXX, № 3. – С. 432–437.
47. Ефремов, И. Ф. Взаимодействие коллоидных частиц и других микро-объектов на дальних расстояниях и образование периодических коллоидных структур / И. Ф. Ефремов, А. Г. Усъяров // *Успехи химии.* – 1976. – Т. 45, № 5. – С. 877–907.
48. Влияние дисперсности и адсорбционных слоев ПАВ на коагуляцию полистирольных латексов / Е. М. Александрова [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1975. – Т. 37, № 3. – С. 537–540.
49. Ефремов, И. Ф. Взаимодействие частиц дисперсионной фазы на далеком расстоянии. Взаимная фиксация дисперсных частиц различных размеров и формы / И. Ф. Ефремов, А. Г. Усъяров // *Коллоид. журн.* – 1972. – Т. 34, № 2. – С. 213–218.
50. Усъяров, О. Г. Закономерности коагуляции лиофобных дисперсных систем на далеком расстоянии при произвольных потенциалах поверхности / О. Г. Усъяров, М. В. Серебровская // *Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах* : сб. – М. : Наука, 1972. – С. 52–59.
51. Нейман, Р. Э. Исследование устойчивости и коагуляции синтетических латексов / Р. Э. Нейман, В. Н. Варезникова // *Коллоид. журн.* – 1962. – Т. 24, № 5. – С. 599–601.
52. Нейман, Р. Э. Влияние концентрации синтетических латексов на кинетику коагуляции их электролитами / Р. Э. Нейман, И. Н. Лебедева, Н. Н. Частухина // *Коллоид. журн.* – 1978. – № 4. – С. 798–801.
53. Влияние коагулирующего действия хлоридов щелочных металлов на полистирольный и бутадиен-стирольный латексы / Т. Н. Пояркова [и др.] // *ЖПХ.* – 2012. – Т. 85, вып. 9. – С. 1533–1535.
54. Агрегативная устойчивость бутадиен-стирольного латекса в присутствии неорганических солей / О. А. Пликус [и др.] // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2010. – № 2. – С. 24–29.
55. Опанасенко, О. Н. Кинетика коагуляции бутадиен-стирольного латекса неорганическими солями / О. Н. Опанасенко, О. А. Пликус, Н. П. Крутько // *Изв. НАН Беларуси. Сер. хим. наук.* – 2009. – № 2. – С. 19–23.
56. Шверова, Н. М. Коллоидно-химические свойства синтетических латексов, полученных с применением неперелетных ПАВ : авторефер. дис. ... канд. хим. наук / Н. М. Шверова. – Иваново, 1991. – 11 с.
57. Получение и свойства полистирольных латексов с сополимеризующимся эмульгатором – сомономером / А. С. Гордеев [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1990. – Т. 52, № 3. – С. 574–578.
58. Современные способы коагуляции синтетических латексов при производстве эмульсионных каучуков / В. Н. Папков [и др.] // *Производство и использование эластомеров.* – 2000. – № 6. – С. 3–5.

59. Сравнительная оценка эффективности органических флокулянтов для выделения эмульсионных бутадиен-стирольных каучуков / А. П. Один [и др.] // Нефтепереработка и нефтехимия. – 2006. – № 11. – С. 34–39.
60. Особенности флокуляции синтетических латексов при использовании четвертичного аммониевого соединения на основе смоляных кислот и канифоли / Н. В. Крючков [и др.] // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 2. – С. 288–292.
61. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(альфа-метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита поли-N,N¹-диметил-N-2-гидроксипропиламмонийхлорида / Н. В. Крючков [и др.] // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 2. – С. 1893–1897.
62. Alinec, B. Cationic latex: Colloidal behavior and interaction with anionic pulp fibers / B. Alinec, P. Arnoldova, R. Frolik // J. Appl. Polym. Sci. – 2000. – Vol. 76, № 11. – P. 1677–1682.
63. Hisachi, T. Latex deposition on fibers: Effect of electrolytes on rate and interaction energy / T. Hisachi, S. Toshiro // Coll. Int. Sci. – 1981. – Vol. 88, № 2. – P. 372–377.
64. Данюшин, Г. В. Взаимодействие латексных частиц с противоположно заряженными субстратами / Г. В. Данюшин, В. А. Волков // Синтетические латексы, их применение и модифицирование : тез. III Всесоюз. науч. техн. конф., Воронеж, 17–21 июня 1991. – М., 1991. – С. 130.
65. Взаимная коагуляция противоположно заряженных латексов величины в присутствии неорганических солей / Е. А. Гринфельд [и др.] // Тез. докл. 7-й Рос. науч.-практ. конф. резинщиков. – М., 2000. – С. 136.
66. Химическая агломерация частиц адсорбционно-ненасыщенных латексов под действием высококарбоксилированного агента / Е. А. Гринфельд [и др.] // Вестн. ВГУ. Сер. Химия. Биология. Фармация. – 2006. – № 2. – С. 40–43.
67. Вережников, В. Н. Взаимодействие катионного полимерного флокулянта с анионными стабилизаторами в латексе / В. Н. Вережникова, Т. В. Минькова, Т. Н. Пояркова // ЖПХ. – 2005. – Т. 78, № 7. – С. 1174–1177.
68. Крючкова, Н. В. Исследование процесса выделения эмульсионных бутадиен-(метил)стирольных каучуков с применением катионного полиэлектролита / Н. В. Крючкова, Ю. Н. Орлов, С. В. Леванова // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 11. – С. 1893–1897.
69. Стерическая стабилизация частиц полимерных суспензий поверхностно-активными веществами олигомерными пероксиэфирами / А. И. Кандцева [и др.] // Коллоид. журн. – 1999. – Т. 61, № 1. – С. 67–71.
70. Кажуро, И. П. Коллоидно-химические свойства дисперсий минеральных порошков в латексах : дис. ... канд. хим. наук / И. П. Кажуро. – Минск, 2012.
71. Диспергирование диоксида титана в среде синтетических латексов и агрегативная устойчивость образующихся смешанных дисперсий / И. П. Кажуро [и др.] // ЖПХ. – 2011. – Т. 84, № 2. – С. 183–187.
72. Кошевар, В. Д. Устойчивость смешанных дисперсий каолина, диоксида титана в синтетических латексах различной химической природы / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, Г. В. Бычко // Изв. вузов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 2. – С. 60–64.

73. Blackley, D. C. High polymer latices: their science and technology / D. C. Blackley. – London ; New York, 1966. – Vol. 1 : Fundamental principles. – 856 p.
74. Нейман, Р. Э. Коагуляция синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж, 1967. – 187 с.
75. Roe, C. P. The effect of aliphatic detergents on the mechanical stability of polystyrene latex / C. P. Roe, P. D. Brass // J. Coll. Sci. – 1955. – Vol. 10. – P. 194–201.
76. Шиц, Л. А. Влияние электролитов на агрегативную устойчивость полистирольных латексов с различным содержанием стабилизатора / Л. А. Шиц, Е. М. Александрова, И. С. Кривопалова // Тр. МХТИ им. Менделеева. – 1963. – Т. 41. – С. 42–48.
77. Stamberge, P. J. The mechanical stability of colloidal dispersions / P. J. Stamberge // J. Coll. Sci. – 1962. – Vol. 17. – P. 146–154.
78. Factors Influencing the Stability of SBR Latex / F. O. Sliemers [et al.] // Rubb. Chem. A. Techn. – 1960. – Vol. 33. – P. 535–544.
79. Киселева, О. Г. Влияние неионогенных полимеров на механическую устойчивость бутадиен-стирольных латексов : автореф. дис. ... канд. хим. наук / О. Г. Киселева. – Воронеж, 1966. – 16 с.
80. Левич, В. Г. О стабилизации суспензий, эмульсий и коллоидов / В. Г. Левич // Докл. АН СССР. Физическая химия. – 1955. – Т. 103. – С. 453–456.
81. Влияние механической обработки на агрегативную устойчивость латекса и на расход коагулянтов при выделении каучуков / В. Н. Вережников [и др.] // ЖПХ. – 2016. – Т. 89, № 10. – С. 1345–1350.
82. Нейман, Р. Э. Влияние сдвигового напряжения на устойчивость полистирольного латекса / Р. Э. Нейман, И. Н. Лебедев, Л. Ф. Новикова // Коллоид. журн. – 1987. – Т. 49, № 4. – С. 791–793.
83. Влияние температуры на вязкость бутадиен-стирольных латексов / В. Л. Кузнецов [и др.] // Каучук и резина. – 1965. – Т. 27, № 3. – С. 16–19.
84. Нейман, Р. Э. Исследование устойчивости и коагуляции синтетических латексов: латекс, стабилизированный неионогенным эмульгатором / Р. Э. Нейман, С. И. Тарановская // Коллоид. журн. – 1969. – Т. 31. – С. 436–439.
85. Vanso, E. Particle size determination of film-forming latices by electron microscopy / E. Vanso, P. H. Marchessault, V. G. Stannet // Coll. Sci. – 1964. – Vol. 19. – P. 578–583.
86. Peltzbauer, Z. a. o. Determination of Dispersion Characteristics of Polychloroprene Latices by Electron Microscopy and Soap Sorption Methods / Z. Peltzbauer // J. Pol. Sci. – 1967. – Vol. 16, № 1. – P. 503–514.
87. Рахлин, П. И. Влияние различных факторов на устойчивость синтетических латексов к действию низких температур / П. И. Рахлин, И. Н. Лебедев // Коллоид. журн. – 1965. – Т. 27, № 4. – С. 598–600.
88. Talalay, L. Agglomeration and Reinforcement of Synthetic Latexes by Freezing / L. Talalay // Rubb. Chem. Techn. – 1963. – Vol. 36. – P. 581–596.
89. Alexander, A. E. A new technique for the determination of the number of latex particles per unit volume / A. E. Alexander, J. D. Robb // Koll. Z. Z. Pol. – 1968. – Bd. 228. – S. 64–65.

90. Способ повышения устойчивости латексов к замораживанию : а. с. СССР №166141. 1962 / И. И. Евриелев [и др.] // Бюл. изобр. – 1964. – № 1.
91. Daniels, T. T. Influencing the Stability of SBR Latex / T. T. Daniels, W. H. Watson, F. C. White // *Rubb. Plast. Age.* – 1959. – Vol. 40. – P. 1057–1061.
92. Kelsey, R. H. A Method for Preparing Rubber Latex Specimens for the Electron Microscope / R. H. Kelsey, E. E. Hanson // *Appl. Phys.* – 1946. – Vol. 17. – P. 675–677.
93. Поспелова, К. А. Повышение морозостойкости синтетических латексов и их моделей – эмульсия «масло-вода» / К. А. Поспелова, Т. А. Воробьева, П. Н. Зубов // *Коллоид. журн.* – 1962. – Т. 24, № 5. – С. 602–607.
94. Лебедев, А. В. Коллоидная химия синтетических латексов / А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц // *Каучук и резина.* – 1963. – № 11. – С. 14–19.
95. Лебедев, А. В. Синтез латексов и их применение / А. В. Лебедев, Н. А. Фермор, С. М. Минц. – Л. : Госхимиздат, 1961. – С. 128–133.
96. Кошевар, В. Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение / В. Д. Кошевар. – Минск : Белорус. наука, 2008. – 312 с.
97. Соколов, С. И. Физико-химия коллогена и его производных / С. И. Соколов. – М. : Гизлегпром, 1937. – 65 с.
98. Воюцкий, С. С. Сборник статей по теории и практике проклеивания обувных картонов / С. С. Воюцкий. – М. : Гизлегпром, 1952. – 132 с.
99. Александрова, Е. М. Сорбция частиц полистирола на бумаге / Е. М. Александрова, П. И. Мочалова // *Коллоид. журн.* – 1954. – Т. 16, № 6. – С. 401–405.
100. Агеев, А. А. Нанотехнология формирования модифицирующих покрытий на волокнах для маслооталкивающей отделки тканей / А. А. Агеев, А. М. Амарлуи, А. М. Волков // *Журн. технический текстиль.* – 2010. – № 24. – С. 562–566.
101. Gu, Sh. Preparation of silica-polystyrene core-shell particles up to micron sizes / Sh. Gu, T. Kondo, M. Konno // *J. Colloid Interface Sci.* – 2004. – Vol. 272. – P. 314–320.
102. Wen, N. Synthesis of PVAc/SiO₂ latices stabilized by silica nanoparticles / N. Wen // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 317. – P. 152–158.
103. Facile synthesis of silica/polymer hybrid microspheres and hollow polymer microspheres / G. Liu [et al.] // *Polymer.* – 2007. – Vol. 48, № 20. – P. 5896–5904.
104. Sharma, A. Measurement of Colloidal Stability in Solutions of Simple, Nonadsorbing Polyelectrolytes / A. Sharma, S. N. Tan, J. Y. Walz // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1997. – Vol. 190, № 2. – P. 392–407.
105. Nanoparticle halos: A new colloid stabilization mechanism / V. Tohver [et al.] // *PNAS.* – 2001. – Vol. 98, № 16. – P. 8950–8954.
106. Uricanu, V. Stability in colloidal mixtures containing particles with a large disparity in size / V. Uricanu, J. R. Eastman, B. Vincent // *J. Colloid Interface Sci.* – 2001. – Vol. 233. – P. 1–11.
107. Preparation of core-shell composite polymer particles by a novel hetero-coagulation based on hydrophobic interaction / K. Yamaguchi [et al.] // *Colloid Polym Sci.* – 2004. – Vol. 282. – P. 366–372.

108. Synthesis of composite particles through emulsion polymerization based on silica/fluoroacrylate-siloxane using anionic reactive and nonionic surfactant / A. Qu [et al.] // *J. Colloid Interface Sci.* – 2008. – Vol. 317. – P. 62–69.
109. Tiarks, F. Silica nanoparticles as surfactants and fillers for latexes made by miniemulsion polymerization / F. Tiarks, K. Landfester, M. Antonietti // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17. – P. 5775–5780.
110. Titanium dioxide/P(St-co-DVB)-MAA hybrid composite particles prepared by dispersion polymerization / D. G. Yu [et al.] // *Colloids Surf. A : Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2005. – Vol. 266, № 1–3. – P. 62–67.
111. Сергеева, М. Н. Агрегативная устойчивость смесей коллоидного кремнезема и синтетического латекса : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.11 / М. Н. Сергеева. – М., 2009. – 108 с.
112. Нефелометрическое исследование кинетики флокуляции латекса катионными полиэлектролитами / В. Н. Вережников [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1999. – Т. 61, № 1. – С. 37–40.
113. Влияние концентрации дисперсной фазы на закономерности флокуляции латекса катионным полиэлектролитом / В. Н. Вережников [и др.] // *Коллоид. журн.* – 2000. – Т. 62, № 1. – С. 26–30.
114. Wilson, S. R. Magnetic Birefringence Sizing of Latex Emulsion Particles Using a Single Low Intensity Pulse / S. R. Wilson, P. J. Rider, B. R. Jennings // *J. Colloid and Interface Sci.* – 1998. – Vol. 201, № 1. – P. 20–25.
115. Шабанова, Н. А. Агрегативная устойчивость смесей золя коллоидного кремнезема и полистирольного латекса / Н. А. Шабанова, Т. И. Юй Цунсин, К. Б. Мусабеков // *Коллоид. журн.* – 2001. – Т. 63, № 5. – С. 711–714.
116. Шабанова, Н. А. Закономерности агрегации частиц в системах латекс–гидрозоль кремнезема / Н. А. Шабанова // XVIII Менделеевский съезд по общ. и прикладной химии. – М., 2007. – 604 с.
117. Агрегативная устойчивость смесей коллоидного SiO_2 и полистирольного латекса / М. Н. Сергеева [и др.] // *Успехи в химии и хим. технологии*. – 2006. – № 3. – С. 70–73.
118. Barr Stephen, A. Effective interactions mixtures of silica microspheres and polystyrene nanoparticles / A. Barr Stephen, E. Luijten // *Langmuir*. – 2006. – Vol. 22, № 17. – P. 7152–7155.
119. Химическая агломерация частиц адсорбционно-ненасыщенных латексов под действием высококарбоксилированного агента / Е. А. Гринфельд [и др.] // *Вестн. ВГУ*. – 2006. – № 2. – С. 40–43.
120. Коллоидная химия синтетических латексов / Р. Э. Нейман [и др.] ; под общ. ред. Р. Э. Неймана. – Воронеж : Изд-во ВГУ, 1984. – 196 с.
121. Елисеева, В. И. Полимерные дисперсии / В. И. Елисеева. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
122. Полимеризационные пленкообразователи / В. И. Елисеева [и др.] ; под ред. В. И. Елисеевой. – М. : Химия, 1971. – 216 с.
123. Ashmore, M. Flocculation of latex particles of varying surface charge densities by chitosan / M. Ashmore, J. Hearn, F. Karpowicz // *Langmuir*. – 2001. – Vol. 17, № 4. – P. 1069–1073.

124. Дерягин, Б. В. Поверхностные силы / Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, В. М. Муллер. – М. : Наука, 1985. – 398 с.
125. Чураев, Н. В. Включение структурных сил в теорию устойчивости коллоидов и пленок / Н. В. Чураев // Коллоид. журн. – 1984. – Т. 46, № 2. – С. 302–313.
126. Chin, C.-J. Shear-Induced Flocculation of Colloidal Particles in Stirred Tanks / C.-J. Chin, S. Yiaccoumi, C. J. Tsouris // J. Colloid and Interface Sci. – 1998. – Vol. 206, № 2. – P. 532–545.
127. Hisachi, T. Deposition of Cationic Polystyrene Latex on Fibers / T. Hisachi, H. Akinori, T. Suzawa // J. Colloid and Interface Sci. – 1982. – Vol. 88, № 2. – P. 372–378.
128. Вережников, В. Н. Гетерокоагуляция анионного и катионного латексов с собственным зарядом частиц / В. Н. Вережников, И. Н. Пшеничная // ЖПХ. – 2006. – Т. 79, № 7. – С. 1168–1171.
129. Мягченков, В. А. Синергизм действия ионогенных сополимеров акриламида и электролита (NaCl) при флокуляции охры в режиме нестесненного оседания / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, № 6. – С. 1007–1010.
130. Мягченков, В. А. Эффект синергизма при седиментации суспензии охры в присутствии ионогенных полиакриламидных флокулянтов и электролита / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Ж. Н. Малышева // Химия и технология воды. – 2000. – Т. 22, № 5. – С. 462–472.
131. Проскурина, В. Е. Ионогенные полиакриламидные флокулянты, как активные добавки для процессов седиментации и уплотнения осадков суспензии охры в водной и водно-солевой средах / В. Е. Проскурина, В. А. Мягченков // ЖПХ. – 2001. – Т. 74, № 3. – С. 499–504.
132. Мягченков, В. А. Кинетика флокуляции охры в водно-солевых средах под действием полиакриламида и его смесей с полиоксиэтиленом / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина // ЖПХ. – 2000. – Т. 73, № 12. – С. 2030–2035.
133. Полиакриламидные флокулянты / В. А. Мягченков [и др.]. – Казань : Изд-во Технолог. ун-та, 1998. – 288 с.
134. Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л. : Химия, 1987. – 208 с.
135. Влияние анионного престола на устойчивость концентрированной суспензии карбоната кальция / В. Ф. Куренков [и др.] // Химическая технология. – 2008. – Т. 9, № 2. – С. 53–58.
136. Мягченков, В. А. Кинетические аспекты седиментации суспензии охры в режиме стесненного оседания в присутствии бинарных композиций из ионогенных полиакриламидных флокулянтов / В. А. Мягченков, В. Е. Проскурина, Г. В. Булидорова // Коллоид. журн. – 2000. – Т. 62, № 2. – С. 222–227.
137. Надеждин, И. Н. Влияние полиакриламида, его анионных и катионных производных на флокуляцию и стабилизацию суспензий карбоната кальция : дис. ... канд. хим. наук : 02.00.06 / И. Н. Надеждин. – Казань, 2008. – 148 с.

138. Tobori, N. Rheological behavior of highly concentrated aqueous calcium carbonate suspensions in the presence of polyelectrolytes / N. Tobori, T. Amari // *Coll. and Surf.* – 2003. – P. 163–171.

139. Седиментационная устойчивость суспензии карбоната кальция в присутствии катионных престолов / В. Ф. Куренков [и др.] // *Химическая технология.* – 2006. – Т. 7, № 5. – С. 12–16.

140. Влияние катионных престолов на седиментацию концентрированных суспензий карбоната кальция / В. Ф. Куренков [и др.] // *ЖПХ.* – 2007. – Т. 80, № 5. – С. 827–831.

141. Регулирование устойчивости концентрированной суспензии карбоната кальция катионным престолом / В. Ф. Куренков [и др.] // *Энциклопедия инженера химика.* – 2008. – № 8. – С. 30–34.

142. Flocculation of dilute titanium dioxide suspension by graft cationic polyelectrolytes / D. Li [et al.] // *Colloid Polym. Sci.* – 1999. – Vol. 277. – P. 115–121.

143. Проскураина, В. Е. Седиментация суспензии диоксида титана в присутствии полиакриламидных флокулянтов / В. Е. Проскураина, В. А. Мягченков // *Коллоид. журн.* – 2007. – Т. 69, № 4. – С. 534–541.

144. Aquatic and surface photochemistry / G. R. Eds [et al.]. – London ; Tokio : Lewis Publishtrs, 1994. – 358 p.

145. Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis. Fundamentals and applications / A. Fujishima, K. Hashimoto, I. Watanabe. – Osaka : Osaka Univ., 1998. – 343 p.

146. Nagpal, V. J. Novel thin films of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process / V. J. Nagpal, R. M. Davis, S. B. Desu // *J. Mater. Res.* – 1995. – Vol. 10, № 12. – P. 3068–3073.

147. Бобыренко, Ю. Я. Агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю. Я. Бобыренко // *Коллоид. журн.* – 1983. – Т. 45, № 1. – С. 150–153.

148. Синтез гидрозоля титана на основе гидролиза тетраэоксида титана / Л. И. Грищенко [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1993. – Т. 55, № 1. – С. 35–38.

149. Агрегативная устойчивость гидрозолей диоксида титана / Л. И. Грищенко [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1994. – Т. 56, № 2. – С. 269–271.

150. Изучение равновесных гидрозолей диоксида титана / О. Б. Павлова-Веревкина [и др.] // *Коллоидный журнал.* – 1996. – Т. 58, № 6. – С. 807–811.

151. Павлова-Веревкина, О. Б. Строение и свойства гидрозолей, гелей и ксерогелей диоксида титана, полученных из метилцеллозольвата титана / О. Б. Павлова-Веревкина, В. В. Назаров // *Коллоид. журн.* – 1997. – Т. 59, № 5. – С. 686–690.

152. Yotsumoto, H. Application of extended DLVO Theory. I. Stability of rutile suspensions / H. Yotsumoto, R.-N. Yoon // *J. Colloid Interface Sci.* – 1993. – Vol. 157, № 2. – P. 426–433.

153. Dumont, F. Influence of the point of zero charge of titanium dioxides hydrosols on the ionic adsorption sequence / F. Dumont, J. Warlus, A. Watillon // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 138, № 2. – P. 543–554.

154. Электроповерхностные свойства и агрегативная устойчивость водных дисперсий TiO_2 и ZrO_2 / Е. В. Голикова [и др.] // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57, № 1. – С. 25–29.
155. Никипанчук, Д. М. Межчастичные взаимодействия в дисперсиях диоксида титана / Д. М. Никипанчук, З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская // Коллоид. журн. – 1997. – Т. 59, № 3. – С. 350–354.
156. Устойчивость водных дисперсий гидратированного диоксида титана, полученного гидролизом его тетрахлорида / Б. В. Еременко [и др.] // Коллоид. журн. – 2001. – Т. 63, № 2. – С. 194–199.
157. Годнева, М. М. Химия подгруппы титана. Сульфаты и их растворы / М. М. Годнева, Д. Л. Мотов. – Л. : Наука, 1980. – 175 с.
158. Гидратированные оксиды элементов IV и V группы / Р. Н. Плетнев [и др.] ; под ред. Р. Н. Плетнева. – М. : Наука, 1986. – 160 с.
159. Реологические свойства и гидрофильность золь / Н. Г. Медведкова [и др.] // Коллоидный журнал. – 1994. – Т. 56, № 6. – С. 813–816.
160. Устойчивость водных суспензий наноразмерных частиц оксида алюминия в водных растворах электролитов / Б. В. Еременко [и др.] // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 3. – С. 460–467.
161. Синтез и свойства гидрозоля диоксида циркония, полученного гидролизом его оксихлорида / Е. В. Горохова [и др.] // Коллоид. журнал. – 1993. – Т. 55, № 1. – С. 30–34.
162. Van Dyk, A. C. Седиментационная устойчивость и фотоактивность порошков рутила (TiO_2) / A. C. Van Dyk, A. M. Heyns // J. Colloid Interface Sci. – 1998. – Vol. 206, № 2. – P. 381–391.
163. Яремко, З. М. Седиментационный анализ суспензий высокодисперсных порошков / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская, Н. В. Гурзель // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57, № 4. – С. 596–598.
164. Барань, Ш. Флокуляция суспензий каолина катионными полиэлектролитами / Ш. Барань, Д. Грегори // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 13–18.
165. Зонтаг, Г. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем / Г. Зонтаг, К. Штрэнге ; под ред. О. Г. Усырова. – Л. : Химия, 1973. – 152 с.
166. Бибик, В. С. Проблемы кинетики коагуляции суспензий / В. С. Бибик, А. В. Семячков // ЖПХ. – 2010. – Т. 83, № 5. – С. 755–759.
167. Sharma, A. Measurement of Colloidal Stability in Solutions of Simple, Nonadsorbing Polyelectrolytes / A. Sharma, S. N. Tan, J. Y. Walz // J. Colloid and Interface Sci. – 1997. – Vol. 190, № 2. – P. 392–407.
168. Li, D. Flocculation of dilute titanium dioxide suspension by graft cationic polyelectrolytes / D. Li [et al.] // Colloid Polym. Sci. – 1999. – Vol. 277. – P. 115–121.
169. Проскурина, В. Е. Седиментация суспензии диоксида титана в присутствии полиакриламидных флокулянтов / В. Е. Проскурина, В. А. Мягченков // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 4. – С. 534–541.
170. Aquatic and surface photochemistry / G. R. Eds [et al.]. – London ; Tokio : Lewis Publishtrs, 1994. – 358 p.

171. Fujishima, A. TiO_2 photocatalysis. Fundamentals and applications / A. Fujishima, K. Hashimoto, I. Watanabe. – Osaka : Osaka Univ., 1998. – 343 p.
172. Nagpal, V. J. Novel thin films of titanium dioxide particles synthesized by a sol-gel process / V. J. Nagpal, R. M. Davis, S. B. Desu // *J. Mater. Res.* – 1995. – Vol. 10, № 12. – P. 3068–3073.
173. Бобыренко, Ю. Я. Агрегативная устойчивость дисперсий диоксида титана в концентрированных растворах электролитов / Ю. Я. Бобыренко // *Коллоид. журн.* – 1983. – Т. 45, № 1. – С. 150–153.
174. Синтез гидрозоля титана на основе гидролиза тетраэтоксид титана / Л. И. Грищенко [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1993. – Т. 55, № 1. – С. 35–38.
175. Агрегативная устойчивость гидрозолей диоксида титана / Л. И. Грищенко [и др.] // *Коллоид. журн.* – 1994. – Т. 56, № 2. – С. 269–271.
176. Yotsumoto, H. Application of extended DLVO Theory. I. Stability of rutile suspensions / H. Yotsumoto, R.-N. Yoon // *J. Colloid Interface Sci.* – 1993. – Vol. 157, № 2. – P. 426–433.
177. Dumont, F. Influence of the point of zero charge of titanium dioxides hydrosols on the ionic adsorption sequence / F. Dumont, J. Warlus, A. Watillon // *J. Colloid Interface Sci.* – 1990. – Vol. 138, № 2. – P. 543–554.
178. Способ получения эпоксидной дисперсии : пат. 12535 Респ. Беларусь : МПК C08J3/02 / В. Д. Кошевар, Е. В. Шинкарева, И. П. Кажуро ; дата опубл. : 30.10.2009.
179. Шинкарева, Е. В. Влияние адсорбции неионных ПАВ на стабилизирующую способность латексов при получении эпоксидных эмульсий / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, О. А. Пликус // *ЖПХ.* – 2012. – Т. 85, № 8. – С. 1348–1355.
180. Шинкарева, Е. В. Новое поколение водно-дисперсионных систем – водные эмульсии эпоксидных смол и лакокрасочные материалы на их основе / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // *Химическая промышленность.* – 2012. – Т. 89, № 1. – С. 20–30.
181. Кошевар, В. Д. Свойства и применение водных дисперсий эпоксидного олигомера, полученных в присутствии различного типа эмульгаторов / В. Д. Кошевар // *ЖПХ.* – 2013. – Т. 86, № 7. – С. 1148–1154.
182. Кошевар, В. Д. Получение водных эмульсий блокированного полиизоцианата и их отверждение смесью бутиловых эфиров тетрапропилена и трипропиленгликоля / В. Д. Кошевар // *Химическая промышленность.* – 2013. – Т. 90, № 1. – С. 1–9.
183. Шинкарева, Е. В. Устойчивость эмульсий импортных аналогов CHS-EPOXY 520, CHS-EPOXY 530 российских эпоксидных смол. Свойства композиций на их основе / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // *Химическая промышленность.* – 2013. – Т. 90, № 1. – С. 28–40.
184. Шинкарева, Е. В. Устойчивость эмульсий эпоксидных смол и свойства композиций на их основе / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // *Химическая промышленность.* – 2013. – Т. 90, № 6. – С. 1425–1431.

185. Шинкарева, Е. В. Водные эпоксидные связующие системы / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 2. – С. 94–103.

186. Бусел, Д. А. Устойчивость и реологические свойства водных дисперсий эпоксидных смол / Д. А. Бусел, В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова // Вес. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2013, № 1. – С. 40–45.

187. Шинкарева, Е. В. Водные эмульсии промышленных олигомеров. Лакокрасочные материалы на их основе / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар. – Deutschland : LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013. – 362 p.

188. Кошевар, В. Д. Процессы эмульгирования промышленного олигомера и отверждения его водной дисперсии с целью получения защитных покрытий / В. Д. Кошевар // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 3. – С. 131–137.

189. Шинкарева, Е. В. Водные эпоксидные эмульсии / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, Н. Л. Будейко // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 5. – С. 32–40.

190. Получение водных дисперсий эпоксидного олигомера с применением высокомолекулярных стабилизаторов / Д. А. Бусел [и др.] // Вес. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 1. – С. 23–28.

191. Кошевар, В. Д. Границы существования устойчивых концентрированных эпоксидных эмульсий «масло/вода» / В. Д. Кошевар // Докл. НАН Беларуси. – 1917. – Т. 61, № 2. – С. 32–38.

192. Шинкарева, Е. В. Эмульсии промышленных смол в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение. Ч. 1. Физико-химические основы диспергирования эпоксидных смол в воде / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 4. – С. 163–179.

193. Шинкарева, Е. В. Эмульсии промышленных смол в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение. Ч. 2. Механизм стабилизации эпоксидных эмульсий твердыми микрочастицами полимеров (латексами) и исследование условий образования полимерных покрытий / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 6. – С. 215–224.

194. Шинкарева, Е. В. Эмульсии промышленных смол в водных средах. Регулирование их коллоидно-химических свойств и применение. Ч. 3. Устойчивость и коллоидно-химические свойства водных эмульсий алкидных смол и полиуретанов. Применение искусственных латексов для решения технических задач / Е. В. Шинкарева // Химическая промышленность. – 2014. – Т. 91, № 6. – С. 269–280.

195. Стабилизация водной дисперсии эпоксидного олигомера микрочастицами различной химической природы и морфологии / Д. А. Бусел [и др.] // Вес. НАН Беларуси. Сер. хим. наук. – 2015. – № 2. – С. 14–18.

196. Воюцкий, С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – М. : Химия, 1975. – 512 с.

197. Шинкарева, Е. В. Устойчивость и коллоидно-химические свойства эпоксидных эмульсий, стабилизированных латексами в присутствии неионного поверхностно-активного вещества / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар // ЖПХ. – 2010. – Т. 83, вып. 12. – С. 2060–2066.
198. Масалова, А. Я. Особенности реологических свойств и течения – роль концентрации и размера капель / А. Я. Масалова, В. Н. Малкин // Коллоид. журн. – 2007. – Т. 69, № 2. – С. 206–219.
199. Влияние структурообразования в водной фазе на свойства модельных эмульсионных пленок, стабилизированных твердыми микрочастицами / А. В. Нуштаева [и др.] // Коллоид. журн. – 2011. – Т. 73, № 6. – С. 826–834.
200. Physical and thermal properties of UV curable waterborne polyurethane dispersions incorporating hyperbranched aliphatic polyester of varying generation number / Samy A. Madbouly [et al.] // Polymer. – 2005. – Vol. 46, № 24. – P. 10897–10907.
201. Catastrophic phase inversion in region II of an ionomeric polymer–water system / S. Subramani [et al.] // Progress in Organic Coatings. – 2003. – Vol. 48, № 1. – P. 71–79.
202. Makarewicz, E. The analysis of phenomena and factors having an effect on the sedimentation stability and rheology of water-based dispersions of MMA/BA/MAA copolymer in xylene / E. Makarewicz, A. Zalewska // Progress in Organic Coatings. – 2005. – Vol. 54, № 2. – P. 144–154.
203. Фартунин, В. И. Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы на основе эпоксидных олигомеров / В. И. Фартунин, В. В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2001. – № 1. – С. 23–27.
204. Верхованцев, В. Малые добавки (аддитивы). Теория и практика. Ч. III. Эмульгаторы / В. Верхованцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1998. – № 7. – С. 8–10.
205. Нейман, Р. Э. Очерки коллоидной химии синтетических латексов / Р. Э. Нейман. – Воронеж : ВГУ, 1980. – 236 с.
206. Еркова, Л. Н. Латексы / Л. Н. Еркова, О. С. Чечик. – Л. : Химия, 1983. – 223 с.
207. Динамическая упругость пленок микрочастиц поли (N-изопропилакриламида) на водной поверхности / А. В. Аментьев [и др.] // Коллоид. журн. – 2017. – Т. 79, № 5. – С. 527–533.
208. Stability of rutile suspensions / M. Dexsribats [et al.] // Soft Mater. – 2011. – Vol. 7. – P. 76–89.
209. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии / Д. А. Фридрихсберг. – Л. : Химия, 1984. – 368 с.
210. Hunter, R. J. Foundations of Colloid Science / R. J. Hunter, Y. Adachi. – New York : Oxford Univ. Press, 2001. – 465 p.
211. Adachi, Y. Initial stage dynamics of bridging flocculation of polystyrene latex spheres with polyethelene oxide / Y. Adachi, T. Wada // J. Colloid and Interface Sci. – 2000. – Vol. 229. – P. 148–154.
212. Урьев, Н. Б. Высококонцентрированные дисперсные системы / Н. Б. Урьев. – М. : Химия, 1980. – 319 с.

213. Яхнин, Е. Д. О связи прочности дисперсных структур с силами взаимодействия между структурообразующими частицами и их упаковкой / Е. Д. Яхнин // Коллоид. журн. – 1998. – Т. 60, № 5. – С. 717–720.

214. Ижик, А. П. Поверхностные свойства и особенности структурообразования дисперсного технического углерода различной степени окисленности / А. П. Ижик, Н. Б. Урьев // Коллоид. журн. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 623–627.

215. Interactions of Silica Surfaces / G. Vigil [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 1994. – Vol. 165, № 2. – P. 367–385.

216. El-Sadi, H. Canges the rheological and colloidal proerties of paper coating liquids with paper yellowing inhibition additives / H. El-Sadi, P. Carreau, N. Esmail // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – Vol. 271, № 2. – P. 496–503.

217. Бибик, Е. Е. Реология дисперсных систем / Е. Е. Бибик. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1981. – 172 с.

218. Малкин, А. Я. Структурообразование при течении полимерных и коллоидных систем / А. Я. Малкин, А. В. Семаков, В. Г. Куличихин // Высокомолекулярные соединения. – 2010. – Т. 52, № 11. – С. 1879–1902.

219. Реология. Теория и приложения / под ред. Ф. Эйриха. – М. : Издательский центр «Издательство «ИЗДАТЕЛЬСТВО», 1962. – 824 с.

220. Ребиндер, П. А. Физико-химическая механика – новая область науки / П. А. Ребиндер. – М. : Знание, 1958. – 64 с.

221. Физико-химическая механика дисперсных структур : сб. ст. АН СССР / редкол.: П. А. Ребиндер (отв. ред.) [и др.]. – М. : Наука, 1966. – 400 с.

222. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1978. – 368 с.

223. Овчаренко, Ф. Д. Исследования в области физико-химической механики дисперсий глинистых минералов / Ф. Д. Овчаренко, С. П. Ничипоренко, Н. Н. Круглицкий. – Киев : Наук. думка, 1965. – 178 с.

224. Волярович, М. П. Комплексные исследования водных свойств и процессов структурообразования дисперсных систем / М. П. Волярович, Н. И. Гамаюнов, И. И. Лиштван // Успехи коллоидной химии : сб. ст. – М. : Наука, 1973. – С. 212–222.

225. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Тритинник. – Минск, 1976. – 263 с.

226. Физико-химическая механика природных дисперсных систем / редкол.: Е. Д. Щукин [и др.]. – М. : МГУ, 1985. – 284 с.

227. Ребиндер, П. А. Избранные труды. Поверхностные явления в дисперсных системах / П. А. Ребиндер. – М. : Наука, 1979. – Т. 2 : Физико-химическая механика. – 382 с.

228. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 232 с.

229. Быховский, А. И. Растекание / А. И. Быховский. – Киев : Наук. думка, 1983. – 192 с.

230. Krotov, V. V. Physicochemical Hydrodynamics of Capillary Systems / V. V. Krotov, A. I. Rusanov. – London : Imperial College Press, 1999. – 475 p.

231. Шукин, Е. Д. Коллоидная химия / Е. Д. Шукин, А. В. Перцов, Е. А. Амелина. – М. : Высш. шк., 2004. – 445 с.
232. Сумм, Б. Д. Успехи коллоидной химии и физико-химической механики / Б. Д. Сумм, Э. А. Рауд. – М. : Наука, 1992. – С. 31.
233. Урьев, Н. Б. Текучесть и растекание структурированных дисперсных систем / Н. Б. Урьев // Коллоид. журн. – 2006. – Т. 68, № 4. – С. 539–549.
234. Вязкоупругое поведение коллоидных дисперсий латекс полистирола/желатин / Н. Као [и др.] // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 4. – С. 472–483.
235. Сумм, Б. Д. Особенности растекания неньютоновских жидкостей / Б. Д. Сумм, Н. Б. Урьев // Коллоид. журн. – 1996. – Т. 58, № 1. – С. 92–94.
236. Нготаи, Ю. Реология агрегированных дисперсий полистирольный латекс-желатин / Ю. Нготаи, Н. Б. Урьев, С. Н. Баттачария // Коллоид. журн. – 1995. – Т. 57, № 2. – С. 220–225.
237. Яремко, З. М. Реологические свойства полимерсодержащих дисперсий оксида алюминия и межчастичные взаимодействия в них / З. М. Яремко, Л. Б. Федущинская // Коллоид. журн. – 1999. – Т. 61, № 2. – С. 281–286.
238. Перехідна реологічна поведінка концентрованих суспензій каолініту / Л. А. Булавін [та ін.] // Доповіді національної академії наук України. – 2007. – № 8. – С. 78–83.
239. Electrorheological properties and microstructure of silica suspensions / C. Gehin [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – Vol. 273, № 2. – P. 658–667.
240. Rheology of aqueous carbon black dispersions / C. L. Barrie [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – Vol. 272, № 1. – P. 210–217.
241. Van der Kooij, F. M. Rheology of dilute suspensions of hard platelike colloids / F. M. Van der Kooij, E. S. Bock, A. P. Philipse // J. Colloid and Interface Sci. – 2001. – Vol. 235, № 2. – P. 344–349.
242. Ramos-Tejada, M. M. Scaling behavior of the rheological properties of montmorillonite suspensions: correlation between interparticle interaction and degree of flocculation / M. M. Ramos-Tejada, F. J. Perea, J. D. G. Duran // J. Colloid and Interface Sci. – 2001. – Vol. 235, № 1. – P. 251–259.
243. Паховчишин, С. В. Определение предела текучести дисперсий, проявляющих тиксотропные и дилатантные свойства / С. В. Паховчишин, Е. В. Корякина, В. А. Прокопенко // Коллоид. журн. – 2005. – Т. 67, № 5. – С. 718–719.
244. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids / P. Coussot [et al.] // J. Rheol. – 2002. – Vol. 46, № 573. – P. 573–589.
245. Мошев, В. В. Реологическое поведение концентрированных неньютоновских суспензий / В. В. Мошев, В. А. Иванов. – Л. : Наука, 1990. – 89 с.
246. Деркач, С. Р. Методы измерения реологических свойств межфазных слоев (экспериментальные методы 2D реологии) / С. Р. Деркач, J. Kragel, R. Miller // Коллоид. журн. – 2009. – Т. 71, № 1. – С. 5–22.
247. Матвеев, В. Н. Реология структурированных дисперсных систем / В. Н. Матвеев, Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 393–397.

248. Кирсанов, Е. А. Физический смысл реологических коэффициентов в обобщенной модели Кэссона / Е. А. Кирсанов, С. В. Ремизов, Н. В. Новоселова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2007. – Т. 48, № 1. – С. 22–26.
249. Кирсанов, Е. А. Реология дисперсных систем с заряженными частицами / Е. А. Кирсанов, Ю. Н. Тимошин, Н. В. Новоселова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. – 2006. – Т. 47, № 6. – С. 387–392.
250. Greenwood, R. The effect of diameter ratio and volume ratio on the viscosity of bimodal suspensions of polymer latices / R. Greenwood, P. F. Luckham, T. Gregory // J. Colloid and Interface Sci. – 1997. – Vol. 191, № 1. – P. 11–21.
251. Hunt, W. J. The Rheology and Microstructure of Dense Bimodal Mixtures of Colloidal Particles with Long-Range / W. J. Hunt, Ch. F. Zukoski // J. Colloid and Interface Sci. – 1999. – Vol. 210, № 2. – P. 343–351.
252. Волинский, А. Л. Структурно-механическое поведение полистирольных пленок с химически модифицированным поверхностным слоем / А. Л. Волинский, А. С. Кечежян, Н. Ф. Бакеев // Высокомолекулярные соединения. – 2005. – Т. 47, № 3. – С. 430–437.
253. Чынар, А. О. Реологические добавки компании ROCKWOOD – POLITEK / А. О. Чынар, Х. Кулиев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 1–2. – С. 68–69.
254. Еверетт, Е. Л. Улучшение баланса «розлив – стойкость к стеканию» водных красок за счет регулирования восстановления вязкости / Е. Л. Еверетт // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 6. – С. 8–11.
255. Малкин, А. Я. Реология: концепции, методы, приложения / А. Я. Малкин, А. И. Исаев. – СПб. : Профессия, 2007. – 560 с.
256. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.
257. Краски, покрытия, растворители / под ред. Д. Стойе, В. Фрейтага. – СПб. : Профессия, 2007. – 526 с.
258. Дерягин, Б. В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок / Б. В. Дерягин. – М. : Наука, 1986. – 206 с.
259. Кошевар, В. Д. Устойчивость смешанных дисперсий каолина, диоксида титана и синтетических латексов различной химической природы / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, Г. В. Бычко // Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2010. – Т. 53, № 2. – С. 60–64.
260. Кажуро, И. П. Устойчивость смешанных дисперсий минеральных порошков и синтетических латексов различной химической природы / И. П. Кажуро, В. Д. Кошевар // Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии : материалы XXIII Междунар. науч.-техн. конф. «Реактив-2010», Минск, 27–29 окт. 2010 г. – Минск, 2010. – С. 117.
261. Кошевар, В. Д. Реология смешанных дисперсий минеральных порошков и латексов, содержащих структурирующие добавки / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро // Перспективные материалы и технологии : материалы Междунар. науч. симп. : сб. ст. – Витебск, 2011. – С. 161–164.

262. Кажуро, И. П. Реология структурированных дисперсных систем на основе синтетических латексов и минеральных порошков / И. П. Кажуро // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. : в 4 т., Волгоград, 25–30 сент. 2011 г. – Волгоград, 2011. – Т. 3. – С. 91.

263. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайленд [и др.] – М. : Пэйнт-Медиа, 2010. – 176 с.

264. Чынар, А. О. Реологические добавки компании ROCKWOOD–POLITEK / А. О. Чынар, Х. Кулиев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 1–2. – С. 68–69.

265. Мельников, В. Г. Реологические уравнения состояния пластичных смазок / В. Г. Мельников // Мир нефтепродуктов. – 2009. – № 6. – С. 20–25.

266. Кошевар, В. Д. Реология смешанных дисперсий минеральных порошков и латексов, содержащих структурообразующие добавки / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 7. – С. 13–18.

267. Кошевар, В. Д. Реология пигментированных водных дисперсий полимеров, содержащих структурирующие добавки / В. Д. Кошевар, Г. В. Бычко, И. П. Кажуро // Перспективные материалы и технологии : материалы Международ. науч. симп. : сб. ст., 24–26 мая 2011 г. – Витебск, 2011. – С. 54–56.

268. Kazhura, I. P. Patters of aggregation of composite particles in disperse systems of mixed mineral powder-latex / I. P Kazhura, V. D. Koshevar / 6th International Conf. on Chtmistry and Chemical Education, Minsk, 9–13 Apr., 2012 г. – Minsk, 2012. – P. 22.

269. Казакова, Е. Е. Воднодисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М. : Пэйнт-Медиа, 2003. – 136 с.

270. Wienand, H. Anoganische Korrosionsschutzpigmente-Ueblick und neuere Entwicklung / H. Wienand, W. Ostertag // Farbe und Lack. – 1982. – Bd. 88, № 3. – S. 183–188.

271. Кошевар, В. Д. Бычко. Водно-дисперсионная антикоррозионная грунтовка : пат. Респ. Беларусь № 13631 / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро, Г. В. Бычко ; дата публ.: 23.06.2010 г.

272. Кондрашов, Г. М. Бетоны повышенной коррозионной стойкости, пропитанные водными дисперсиями : автореф. дис. ... канд. техн. наук / Г. М. Кондрашов. – Минск, 1985. – 27 с.

273. Батраков, В. Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – М. : Наука, 1998. – 748 с.

274. Батраков, В. Г. Повышение долговечности бетона добавками кремнийорганических полимеров / В. Г. Батраков. – М. : Стройиздат, 1968. – 540 с.

275. Aïtcin, P. C. Superplasticizers: how they work and why they occasionally don't / P. C. Aïtcin, C. Jolicoeur, J. MacGregor // Concr. Int. – 1994. – Vol. 16, № 5. – P. 45–52.

276. Рекомендации по технологии бетонирования монолитных конструкций с применением химических добавок. – Минск : БелНИИНТИ, 1989. – 81 с.

277. Ohama, Y. Durability Performance of Polymer-Modified Mortars / Y. Ohama // Proceedings of the Second International Conf. on Durability of Building Materials and Components. – 1981. – P. 242–248.

278. Белоус, Н. Х. Комплексные добавки для бетонов, содержащие водные дисперсии стирол-бутадиеновых сополимеров / Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, В. Д. Кошевар // Вес. НАН Беларуси. – 2011. – № 4. – С. 100–104.

279. Комплексная добавка для бетонных смесей : пат. Респ. Беларусь № 13536 по заявке а20090257 / Н. Х. Белоус, В. Д. Кошевар, С. П. Родцевич ; дата публ.: 25.05.2010 г.

280. Фаликман, В. Р. Новое поколение суперпластификаторов / В. Р. Фаликман, А. Я. Вайнер, Н. Ф. Башлыков // Бетон и железобетон. – 2000. – № 59. – С. 5–7.

281. Рак, А. Н. Структура, технологические свойства и основные положения методики проектирования композиций самоуплотняющихся бетонных смесей / А. Н. Рак // Строит. наука и техника. – 2007. – № 5. – С. 52–67.

282. Бетоны. Методы определения плотности [Текст] : ГОСТ 12730.1–78. – Введ. 1980–01–01. – М. : Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1980. – 8 с.

283. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема [Текст] : ГОСТ 310.3–76. – Введ. 1978–01–01. – М. : Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1978. – 8 с.

284. Смесей бетонные. Методы испытаний : СТБ 1545–2005. – Введ. 18.05.2005. – Минск, 2005. – 25 с.

285. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам [Текст] : ГОСТ 10180–90. – Введ. 1991–01–01. – М. : Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1991. – 9 с.

286. Бетоны. Методы определения водопоглощения [Текст] : ГОСТ 12730.3–78. – Введ. 1980–01–01. – М. : Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1980. – 7 с.

287. Бетоны. Ускоренные методы определения морозостойкости при многовариантном замораживании и оттаивании [Текст] : ГОСТ 10060.2–95. – Введ. 1996–09–01. – М. : Госстандарт Рос. Федерации : Изд-во стандартов, 1996. – 6 с.

288. Королев, А. С. О новом расчетно-экспериментальном методе ускоренного определения водонепроницаемости цементных материалов по высоте капиллярного поднятия воды в их толщу / А. С. Королев // Технология бетонов. – 2008. – № 12. – С. 48–50.

289. Гидроизоляция пропитка на основе водной эпоксидной эмульсии / Е. В. Шинкарева [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2014. – № 5. – С. 12–15.

290. Разработка составов для изготовления гидроизоляционных перемычек и воздействие на них водорассолов / В. Д. Кошевар [и др.] // Технология бетонов. – 2017. – № 5–6. – С. 12–17.

291. Газизов, Х. В. Методика определения сцепления цементного кольца со стенками скважины / Х. В. Газизов, Е. Л. Маликов // Новое в геологии и разработке нефтяных месторождений Башкортостана : сб. ст. – Уфа, 2008. – Вып. 120. – С. 199–201.

292. Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий [Текст] : ГОСТ 28574–90. – Введ. 1989–05–10. – Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1990. – 6 с.

293. Ралдугин, В. И. Самоорганизация наночастиц на межфазных поверхностях / В. И. Ралдугин // Успехи химии. – 2004. – № 2. – С. 123–156.

294. Hong, L. L. Study of hydraulic properties of uncoated paper: image analysis and pore-scale modeling / L. L. Hong, E. A. Kumacheva // J. of Colloid and Interface Science. – 2002. – Vol. 255. – P. 119–128.

295. Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько. – Минск : БГТУ, 2004. – 423 с.

296. Stephenson, R. C. Core-shell structures made by sputtering / R. C. Stephenson, R. E. Partch // Proc. Mater. Res. Soc. – 1996. – Vol. 458, № 3. – P. 435–436.

297. Direct observation of chemical reactions in silica-coated gold and silver films / M. Giersig [et al.] // Adv. Mater. – 1997. – P. 570–574.

298. Gotte-Duarte, M. A. Stabilization of CdS quantum nanoparticles against photodegradation by a silica coating procedure / M. A. Gotte-Duarte, M. Giersig, L. M. Liz-Marzan // Fs. Lett. – 1998. – Vol. 286, № 4. – P. 497–501.

299. Aliev, F. A. Layer-By-Layer Assembly of core-shell magnetite nanoparticles: effect of sputtering on interparticle interactions and magnetic properties / F. A. Aliev, M. A. Duarte, A. Mamedov // Adv. Mater. – 1999. – Vol. 11, № 12. – P. 1006–1010.

300. Способ получения цветных пигментов : пат. Респ. Беларусь № 12024 / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова, И. Н. Потронникова ; дата публ.: 24.03.2009 г.

301. Кошевар, В. Д. Получение оболочковых порошков и применение их в качестве пигментов-наполнителей для декоративно-защитных покрытий / В. Д. Кошевар, А. И. Ратько, Г. В. Бондарева // Вестн. НАН Беларуси. – 1999. – № 3. – С. 37–41.

302. Кошевар, В. Д. Получение оболочковых порошков и применение их в качестве пигментов-наполнителей / В. Д. Кошевар, В. Г. Шкадрцова, Г. В. Бычко // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия : тез. докл. 7-й Междунар. конф. – Минск, 2000. – С. 198–199.

303. Кошевар, В. Д. Модифицирование минералов с целью получения ингредиентов для продукции строительного назначения / В. Д. Кошевар, И. П. Кажуро // Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии : тез. докл. Междунар. науч.-техн. конф. – Гродно, 2005. – С. 77–78.

304. Эпоксидная клеевая водно-дисперсионная композиция : пат. Респ. Беларусь № 19926 / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар, П. И. Статкевич, С. Н. Леонович; дата публ.: 07.12.2015.

305. Шинкарева, Е. В. Клеевые нанокмпозиционные материалы на основе эпоксиполимеров / Е. В. Шинкарева, П. И. Статкевич, С. Н. Леонович // Вестн. Гродн. гос. ун-та им. Я. Купалы. Сер. 6, Техника. – 2013. – № 2 (154). – С. 64–73.

306. Двухкомпонентный клей на основе водной эмульсии смолы ЭД-20 для углеволоконного усиления несущих железобетонных конструкций / Е. В. Шинкарева [и др.] // Вестн. Гродзен. дзярж. ун-та імя Янкі Купалы. – 2013. – Т. 15, № 2. – С. 64–75.

307. Полимерцементный состав для создания полос противоскольжения / Д. А. Бусел [и др.] // Тр. БГТУ. – 2016. – Т. 2. – С. 99–104.

308. Каримов, Н. Х. Особенности крепления скважин в соленосных отложениях / Н. Х. Каримов, Н. А. Губкин. – М. : Недра, 1974. – 114 с.

309. Способ предотвращения затопления рудников : пат. 2133342 RU : МПК⁷ E21D11/38 / Л. М. Папулов, А. С. Николаев, В. В. Белкин; дата опубл.: 20.07.1999.

310. Кондрашов, Г. М. Бетоны повышенной коррозионной стойкости, пропитанные водными дисперсиями / Г. М. Кондрашов. – М. : НИИЖБ, 1985. – 192 с.

311. Белоус, Н. Х. Комплексные добавки для бетонов, содержащие водные дисперсии стирол-бутадиеновых сополимеров / Н. Х. Белоус, С. П. Родцевич, В. Д. Кошевар // Вес. НАН Беларусі. – 2011, № 4. – С. 100–104.

312. Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам [Текст] : ГОСТ 10180–90. – Введ. 1991–01–01. – М. : Госстандарт Союза ССР : Изд-во стандартов, 1991. – 9 с.

313. Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор ; пер. с англ. – М. : Мир, 1996. – 560 с.

314. Горловский, И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л. : Химия, 1990. – С. 230–231.

315. Шинкарева, Е. В. Гидрофобизирующий материал на основе водной эпоксидной эмульсии и водоразбавляемого аддуктового отвердителя / Е. В. Шинкарева, В. Д. Кошевар // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2016. – № 3. – С. 38–41.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Глава 1. Факторы, обуславливающие устойчивость и гемокоагуляцию латексов	8
1.1. Особенности гемокоагуляции латексов с различной степенью насыщенности поверхности в присутствии электролитов	10
1.2. Гемокоагуляция латексов под действием ПАВ, водорастворимых полимеров, pH-среды, органических низкомолекулярных жидкостей и внешних воздействий.....	18
1.3. Поведение латексов в присутствии инородных микрофаз	33
1.4. Гетероадагуляция латексов на инородных макрофазах	35
Глава 2. Коллоидно-химические основы гетероадагуляции низкоконцентрированных латексов при взаимодействии их с инородными микроповерхностями.....	37
2.1. Агрегативная и седиментационная устойчивость модельных низкоконцентрированных смешанных дисперсных систем на основе синтетических латексов и минеральных порошков	42
2.1.1. Устойчивость смешанных дисперсий латексов и каолина ...	44
2.1.2. Смешанные дисперсии латексов и диоксида титана.....	56
2.1.3. Дисперсии карбоната кальция (кальцита) в латексах.....	66
2.2. Свойства суспензий некоторых промышленных минеральных наполнителей, получаемых диспергированием в латексных средах	72
2.3. Микрочастицы латексов – стабилизаторы водных дисперсий промышленных полимеров	77
2.3.1. Исследование влияния размеров капель и микрочастиц латексов, распределения их по размерам и степени взаимодействия на тип и устойчивость смешанных дисперсий	82
2.3.2. Установление взаимосвязи между стабилизационной активностью микрочастиц латексов и адсорбционной насыщенностью их поверхности.....	85

2.3.3. Влияние ультрамикрочастиц латекса на локализацию капель дисперсной фазы эпоксиолигомера в условиях сильной стабилизации дисперсий и при их коагуляции	94
Глава 3. Гетерокоагуляция в концентрированных дисперсных системах на основе синтетических латексов и минеральных порошков ...	101
3.1. Особенности структурообразования в модельных индивидуальных дисперсиях полимеров и содержащих минеральные порошки.....	107
3.2. Влияние химической природы и концентрации минеральных наполнителей на реологическое поведение пигментированных латексов.....	118
3.3. Гетероадагуляция латексов в смешанных концентрированных дисперсиях, содержащих реологические добавки	131
Глава 4. Применение процессов гетероадагуляции латексов на инородных поверхностях для решения ряда технических задач	141
4.1. Разработка нового состава антикоррозионной водно-дисперсионной грунтовки и исследование ее физико-химических и эксплуатационных свойств.....	142
4.1.1. Выбор пленкообразователя для грунтовки.....	143
4.1.2. Влияние пигментной части на реологические свойства грунтовки и защитные параметры формируемых покрытий.....	147
4.1.3. Влияние малых функциональных добавок на свойства грунтовочной композиции и покрытий на ее основе	153
4.2. Комплексные замедлители потери подвижности для суперпластифицированных бетонных смесей на основе стирол-бутадиеновых латексов	163
4.3. Разработка составов, содержащих латексы, для изготовления гидроизоляционных перемычек и воздействие на них водорассолов ..	169
4.4. Исследование низкотемпературного процесса получения и свойств оболочковых пигментов-наполнителей, колер-паст и структурно-декоративных покрытий на их основе	181
4.4.1. Получение оболочковых пигментов-наполнителей путем гетероадагуляции синтетических латексов, содержащих дисперсные органические красители, на микрочастицах минералов	182
4.4.2. Физико-химические свойства оболочковых пигментов-наполнителей основных цветов полиграфической триады.....	190
4.4.3. Колер-пасты на основе микрокапсулированных пигментов-наполнителей.....	194
4.4.3.1. Разработка состава колер-пасты голубого цвета	197
4.4.3.2. Колер-пасты желтого и пурпурного (красного) цветов ..	198
4.4.4. Полихроматические структурно-декоративные покрытия несущих конструкций зданий и сооружений.....	212

4.5. Перспективы дальнейшего развития исследований и возможные варианты применения искусственных латексов, стабилизированных органическими микрочастицами, для решения научных и прикладных задач	218
4.5.1. Разработка рецептуры двухупаковочного клея на базе водной дисперсии эпоксидного олигомера и применение его для реставрации бетонных конструкций с использованием волокнистых материалов.....	221
4.5.2. Применение эпоксидных композиций, модифицированных синтетическими латексами, для нанесения структурно-декоративных слоев на теплоизоляционные строительные плиты.....	223
4.5.3. Композиции для создания полос противоскольжения на остановочных пунктах и пешеходных переходах на основе полимерцементов.....	226
4.5.4. Гидрофобизирующая композиция на основе искусственного латекса. Механизм образования, структура и свойства покрытий на ее основе	228
Заключение	244
Литература.....	248

Научное издание

Кошевар Василий Дмитриевич,
Кажуро Ирина Павловна

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ЛАТЕКСОВ
И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

Редактор *О. Н. Масухранова*

Художественный редактор *В. В. Домненков*

Технический редактор *О. А. Толстая*

Компьютерная верстка *Л. И. Кудерко*

Подписано в печать 15.07.2019. Формат 60×84¹/₁₆. Бумага офсетная.
Печать цифровая. Усл. печ. л. 15,81. Уч.-изд. л. 12,7. Тираж 100 экз. Заказ 169.

Издатель и полиграфическое исполнение:

Республиканское унитарное предприятие «Издательский дом
«Беларуская навука». Свидетельства о государственной регистрации
издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/18
от 02.08.2013, № 2/196 от 05.04.2017. Ул. Ф. Скорины, 40, 220141, г. Минск.