ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ЭМУЛЬГАТОРА НА СВОЙСТВА АЛКИДНОЙ ЭМУЛЬСИИ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ

Строкова В.В., доктор технических наук, профессор,
Ишмухаметов Э.М., аспирант,
Есина А.Ю.,
Степаненко М.А., аспирант,
Маркова И.Ю., кандидат технических наук,
Никулина М.В., аспирант,
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова

Работа выполнена в рамках Программы «Приоритет 2030» на базе БГТУ им. В.Г. Шухова.
Работа выполнена с использованием оборудования ЦВТ на базе БГТУ им. В.Г. Шухова

Аннотация: *исследование посвящено вопросу оценки влияния эмульгатора на свойства разрабатываемой алкидной эмульсии на водной основе, предназначенной для пылеподавления. Целью являлось установление рационального соотношения компонентов в данной системе по следующим критериям: уменьшение среднего размера капель, снижение условной вязкости, повышение седиментационной устойчивости (срока жизни эмульсии). Компонентами базового состава эмульсии являлись алкидный лак (Смола ГФ-0123), ПАВ (АМР-95), дистиллированная вода. Для анализа полученных составов алкидной эмульсии были приготовлены дисперсии с содержанием: алкида – 55–75% с шагом 5%; ПАВ – 0,1–0,5% с шагом 0,1% от содержания алкида (взамен). Получение эмульсии осуществлялось при следующих технологических параметрах: температура эмульгирования – 35°С, скорость эмульгирования – 5000 об/мин. Анализируемыми параметрами являлись: дисперсность (размер капель), вязкость, срок жизни (седиментационная устойчивость) эмульсии. Установлено, что рациональным составом, при котором достигаются минимальные значения дисперсности и вязкости, с высоким сроком жизни при максимальном содержании полимерного компонента, является композиция, включающая: 59,7% алкида, 40% воды и 0,3% ПАВ. Разработанный состав позволяет получить эмульсию со сроком жизни – более 1 месяца, средними значениями дисперсности – 3 мкм, и вязкости – 40 мПа·с.*

Ключевые слова: *эмульгирование, алкидная эмульсия на водной основе, лак ГФ-0123, ПАВ, эмульгатор, вязкость, пылеподавление*

EVALUATION OF EMULSIFIER EFFECT ON THE PROPERTIES OF WATER-BASED ALKYD EMULSION

Strokova V.V., Doctor of Engineering Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Ishmukhametov E.M., Postgraduate,
Esina A.Yu.,
Stepanenko M.A., Postgraduate,
Markova I.Yu., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Nikulina M.V., Postgraduate,
Belgorod State Technological university named after V.G. Shukhov

Abstract: *the study is devoted to the issue of evaluating the effect of an emulsifier on the properties of the developed water-based alkyd emulsion intended for dust suppression. The goal was to establish a rational ratio of components in this system according to the following criteria: a decrease in the average droplet size, a decrease in relative viscosity, and an increase in sedimentation stability (emulsion life). The components of the basic composition of the emulsion were alkyd varnish (Resin GF-0123), surfactant (AMP-95), distilled water. To analyze the obtained compositions of the alkyd emulsion, dispersions were prepared containing: alkyd – 55-75% with a step of 5%; Surfactant – 0.1-0.5% in increments of 0.1% of the alkyd content (instead). The emulsion was obtained under the following technological parameters: emulsification temperature – 35°C, emulsification speed – 5000 rpm. The analyzed parameters were: dispersion (droplet size), viscosity, life (sedimentation stability) of the emulsion. It has been established that a rational composition, at which the minimum values of dispersion and viscosity are achieved, with a high lifetime at the maximum content of the polymer component, is a composition that includes: 59.7% alkyd, 40% water and 0.3% surfactant. The developed composition makes it possible to obtain an emulsion with a lifetime of more than 1 month, an average dispersion value of 3 μm, and a viscosity of 40 mPa·s.*

Keywords: *emulsification, dust suppression, water-based alkyd emulsion, varnish GF-0123, surfactant, emulsifier, viscosity*

В большинстве стран пылеобразование на промышленных объектах один из основных источников загрязнения воздуха [1, 2]. Промышленные дороги, не имеющие твердого покрытия (на строительных объектах, сельскохозяйственных угодьях, объектах горнодобывающего комплекса и т.д.), являются источниками высокодисперсных частиц различного состава, выбросы которых в окружающую среду создают неблагоприятные условия жизнедеятельности как для работников этих предприятий, так и для людей, проживающих вблизи мест пылеобразования.

Для максимального снижения пылеобразования необходимо укрепление поверхностного слоя дорожного полотна. Это возможно реализовать при использовании составов, в основе которых есть клеящие реагенты (полимеры),

то есть водные пылеподавляющие составы [1, 3-5]. Экологическое воздействие обработки поверхностей полимерными составами ведется научными группами в различных отраслях [6, 7]. Их применение выгодно с экономической точки зрения и не требует специального оборудования для орошения составом поверхности дороги. В этой связи, разработка многофункциональных, высокоэффективных и экологически безопасных пылеподавляющих реагентов стала активной областью исследований.

Среди всего многообразия пылеподавляющей продукции (растворы, пены, эмульсии), по своим технико-эксплуатационным характеристикам выделяются полимерные эмульсии на водной основе [1]. Эмульсия – это микрогетерогенная, термически нестабильная водно-масляная дисперсная система, имеющая тенденцию к разрушению под действием внешних сил. Для обеспечения стабильности эмульсии, в том числе и во время получения, в состав вводят эмульгаторы (поверхностно активные вещества). Вопросу влияния эмульгатора на свойства разрабатываемой алкидной эмульсии и посвящено данное исследование.

Материалы и методы

При синтезе дисперсий полимера на водной основе поверхностно-активное вещество (ПАВ), выступающее в качестве эмульгатора дисперсной фазы [8], может увеличить смачиваемость пыли. Введение даже небольших количеств ПАВ влияет на межфазное поверхностное натяжение, вязкоупругие параметры и параметры диффузии. Кроме того, введение данного класса веществ является наиболее простым способом защиты эмульсии от коалесценции, флокуляции и седиментации. Комбинация водорастворимых полимеров с ПАВ может дополнительно улучшить пылеподавление за счет изменения адгезионно-когезионных свойств капель воды, исходя из этих соображений выбор ПАВ, при создании пылеподавляющего реагента, весьма важен. В этой связи, при получении эмульсий необходимо установить рациональные границы варьирования соотношения ПАВ к дисперсной фазе.

При изучении алкидной эмульсии одним из параметров может являться тиксотропия. Тиксотропность полимера – это образование первичных частиц, которые разрушаются при сдвиговой силе. Это свойство обеспечивает седиментационную устойчивость эмульсии за счет формирования пространственной структуры. Физически тиксотропность выражается большой разницей в значениях начальной и конечной вязкости при возрастании скорости сдвига с последующим ее убыванием (прямой и обратный ход эксперимента), что свидетельствует о связывании частиц дисперсной фазы между собой. Это, в свою очередь, влияет на срок жизни эмульсии, расслоение дисперсной фазы и дисперсионной среды при нехватке связующего компонента ПАВ.

Для исследования были синтезированы алкидные эмульсии на водной основе путем высокоскоростного эмульгирования при помощи следующего оборудования: лабораторный высокоскоростной смеситель с насадкой «сито для эмульгирования» Silverson L5m–A и термостат циркулятор Huber MPC–202C.

В состав эмульсии в качестве сырьевых компонентов входили:

1. Дисперсная фаза: Алкидная смола ГФ-0123 ТУ 20.16.40.-001-22221575-2018, производитель: ООО Завод «Краски КВИЛ»;

2. Дисперсионная среда: Дистиллированная вода, ГОСТ Р 58144-2018;

3. Эмульгатор: ПАВ – АМР-95 (2-амино-2-метил-1-пропанол, с 5% содержанием воды).

Получение эмульсий осуществлялось при следующих технологических параметрах: температура эмульгирования – 35°С, скорость эмульгирования – 5000 об/мин.

Анализируемыми параметрами являлись следующие характеристики эмульсии: вязкость, размер капель, срок жизни (седиментационная устойчивость).

Измерение вязкости осуществлялось при помощи ротационного вискозиметра Rheotest RN4.1, при градиенте среза 613 $с^{-1}$. Для построения графика были выбраны значения вязкости при наборе и спаде значения градиента среза. Вязкость рассчитывалась по уравнению Шведова-Бингама (формула 1), описывающему псевдопластическую вязкость и зависимость между сдвиговой скоростью и напряжением сдвига.

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D \quad (1)$$

где τ_0 – динамическое напряжение сдвига, Па;

η – пластическая вязкость, Па·с.

При помощи поляризационного микроскопа ПОЛАМ Р-312 были получены снимки микроструктур алкидной эмульсии с последующим определением размера капель дисперсной фазы.

Срок жизни эмульсии оценивали по ее седиментационной устойчивости путем визуальной оценки отслаивания дисперсной фазы.

Результаты и обсуждение

В работе выполненной ранее был проведен сравнительный анализ способов получения базового состава пылеподавляющей алкидной эмульсии на водной основе, отличающихся последовательностью введения компонентов, температурой, скоростью и временем перемешивания и эмульгирования, при котором был установлен рациональный способ: «(Алкид←ПАВ)→Вода» (рис. 1). При этом содержание ПАВ оставалось постоянным. В рамках данного исследования целью являлось установление рационального соотношения компонентов в данной системе по следующим критериям: уменьшение среднего размера капель, снижение условной вязкости, повышение седиментационной устойчивости (срока жизни эмульсии).

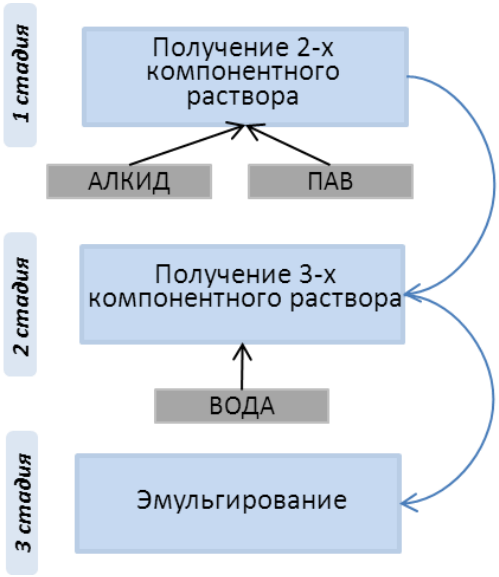

Рис. 1. Способ приготовления алкидной эмульсии

Для анализа полученных составов алкидной эмульсии были приготовлены дисперсии с содержанием: алкида – 55-75% с шагом 5%; ПАВ – 0,1-0,5% с шагом 0,1% от содержания алкида (взамен). Таким образом, рассмотрены 5 отдельных групп по 5 вариантов состава, варьируемых по содержанию ПАВ без изменения содержания воды (табл. 1-5).

Таблица 1

Характеристики эмульсии с содержанием алкида 55%

№ состава п/п	Состав эмульсии (алкид/вода/ПАВ), %	% ПАВ от алкида	Показатели		
			Размер капель, мкм	Вязкость, мПа×с	Срок жизни
1.	54,9 / 45 / 0,1	0,18	8	8,14	3 дня
2.	***54,8 / 45 / 0,2****	***0,37***	***3***	***29,48***	***Более 1 месяца***
3.	54,7 / 45 / 0,3	0,55	3	26,756	Более 1 месяца
4.	54,6 / 45 / 0,4	0,73	7	9,288	Более 1 месяца
5.	54,5 / 45 / 0,5	0,92	5	2,083	Более 1 месяца

Таблица 2

Характеристики эмульсии с содержанием алкида 60%

№ состава п/п	Состав эмульсии (алкид/вода/ПАВ), %	% ПАВ от алкида	Показатели		
			Размер капель, мкм	Вязкость, мПа×с	Срок жизни
1.	59,9 / 40 / 0,1	0,17	12	2,551	1 день
2.	59,8 / 40 / 0,2	0,33	9	40,639	Более 1 месяца
3.	***59,7 / 40 / 0,3****	***0,50***	***3***	***40,872***	***Более 1 месяца***
4.	59,6 / 40 / 0,4	0,67	3	26,362	Более 1 месяца
5.	59,5 / 40 / 0,5	0,84	3	20,22	22 дня

Таблица 3

Характеристики эмульсии с содержанием алкида 65%

№ состава п/п	Состав эмульсии (алкид/вода/ПАВ), %	% ПАВ от алкида	Показатели		
			Размер капель, мкм	Вязкость, мПа×с	Срок жизни
1.	64,9 / 35 / 0,1	0,15	16	13,142	4 дня
2.	***64,8 / 35 / 0,2****	***0,31***	***10***	***54,214***	***Более 1 месяца***
3.	64,7 / 35 / 0,3	0,46	5	57,404	8 дней
4.	64,6 / 35 / 0,4	0,62	2	45,851	6 дней
5.	64,5 / 35 / 0,5	0,78	5	42,667	17 дней

Таблица 4

Характеристики эмульсии с содержанием алкида 70%

№ состава п/п	Состав эмульсии (алкид/вода/ПАВ), %	% ПАВ от алкида	Показатели		
			Размер капель, мкм	Вязкость, мПа×с	Срок жизни
1.	69,9 / 30 / 0,1	0,14	11	2,62	9 дней
2.	69,8 / 30 / 0,2	0,29	12	70,203	Более 1 месяца
3.	***69,7 / 30 / 0,3****	***0,43***	***3***	***76,351***	***Более 1 месяца***
4.	69,6 / 30 / 0,4	0,55	2	67,756	8 дней
5.	69,5 / 30 / 0,5	0,72	7	67,53	9 дней

Таблица 5

Характеристики эмульсии с содержанием алкида 75%

№ состава п/п	Состав эмульсии (алкид/вода/ПАВ), %	% ПАВ от алкида	Показатели		
			Размер капель, мкм	Вязкость, мПа×с	Срок жизни
1.	74,9 / 25 / 0,1	0,13	9	41,647	1 день
2.	74,8 / 25 / 0,2	0,27	17	88,608	3 дня
3.	***74,7 / 25 / 0,3****	***0,40***	***8***	***97,714***	***6 дней***
4.	74,6 / 25 / 0,4	0,54	3	92,077	1 день
5.	74,5 / 25 / 0,5	0,67	3	94,808	1 день

Оценка реологических характеристик (рис. 2, а) показала, что вязкость, как и срок жизни, тем выше, чем меньше размер капель эмульсии. При добавлении ПАВ до 0,5% вязкость вырастает, что можно объяснить уменьшением размеров частиц (рис. 2, б) и увеличения их количества. При более высокой концентрации ПАВ происходит дополнительная пластификация частиц, что компенсирует возрастание межчастичного взаимодействия при увеличении концентрации алкида, в результате чего вязкость всей эмульсии не возрастает.

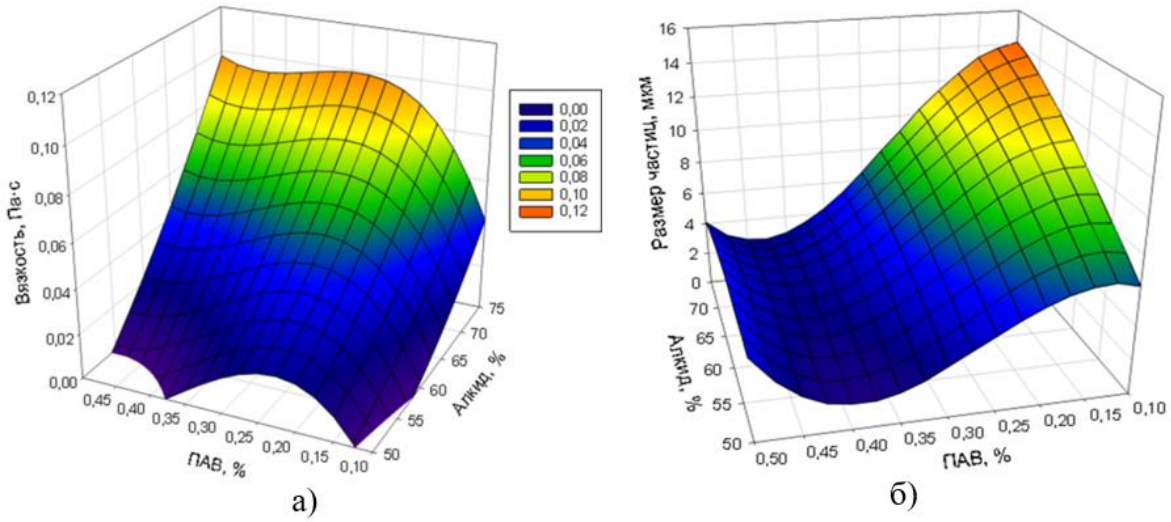

Рис. 2. Зависимость вязкости (а) и размера капель (б) эмульсии от содержания алкидного лака и ПАВ

При рассмотрении срока жизни эмульсии важно отметить взаимосвязь седиментационной устойчивости и размера капель алкидной эмульсии.

Так, чем больше размер капель, тем быстрее происходит расслоение эмульсии на фазы. Согласно полученным данным высокую седиментационную устойчивость проявляют составы с введением 0,37, 0,50, 0,31, 0,43, 0,40% ПАВ от алкида (табл. 1-5).

При повышении концентрации дисперсной фазы увеличение концентрации эмульгатора в составе эмульсии повышает ее седиментационную устойчивость, а также в процессе высокоскоростного эмульгирования обеспечивает лучшее скольжение частиц компонентов между собой с последующим получением уменьшенного размера капель эмульсии.

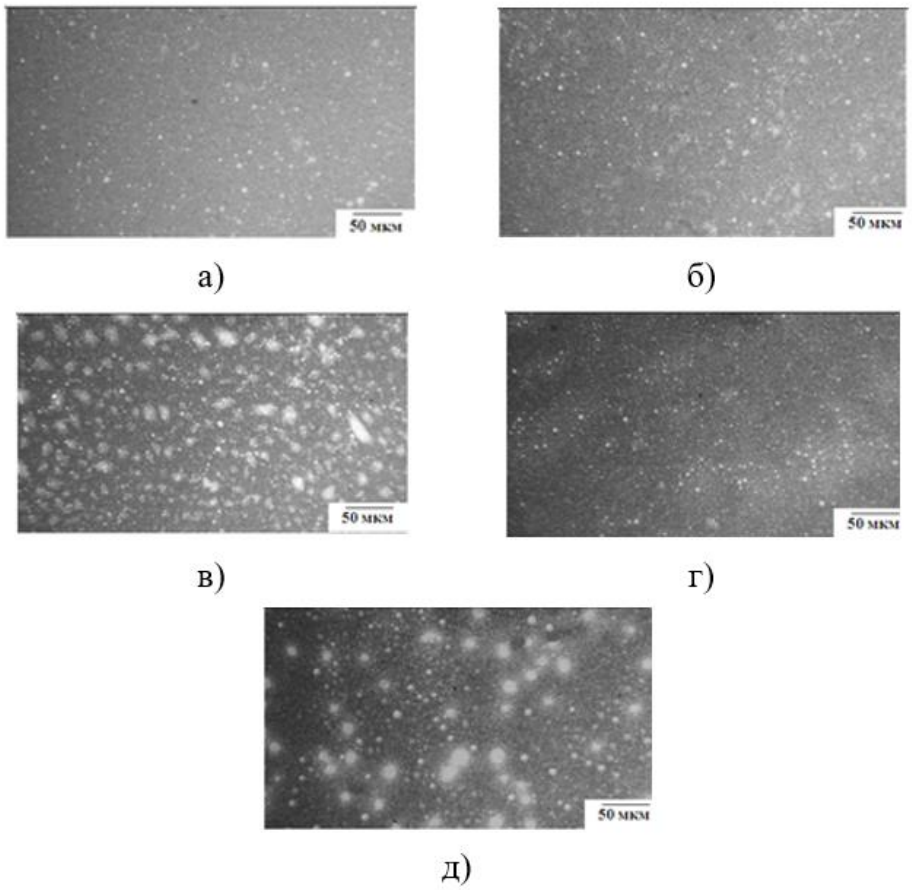

Рис. 3. Микроструктура эмульсии: а) – состав № 2 (55% алкида); б) – состав № 3 (60% алкида); в) – состав № 2 (65% алкида); г) – состав № 3 (70% алкида); д) – состав № 3 (75% алкида)

Таким образом, исходя из результатов исследований установлены рациональные составы алкидной эмульсии на водной основе для различных исходных концентраций дисперсной фазы с учетом оптимального количества ПАВ: состав №2 – 54,8% алкида, 45% воды и 0,2% ПАВ (которое вводится в систему при замене части алкида) со сроком жизни более 1 месяца и средним размером частиц 3 мкм (рис. 3. (а)), (табл. 1); состав №3 – 59,7 алкида, 40% воды и 0,3% ПАВ – со сроком жизни более 1 месяца и размером капель 3 мкм (рис. 3. (б)), (табл. 2); состав №2 – 64,8% алкида, 35% воды и 0,2% ПАВ – со сроком жизни более 1 месяца и размером капель 10 мкм (рис. 3. (в)), (табл. 3); состав №3 – 69,7% алкида, 30% воды и 0,3% ПАВ – со сроком жизни более 1 месяца и размером капель 3 мкм (рис. 3. (г)), (табл. 4); состав № 3 – 74,7% алкида, 25% воды и 0,3% ПАВ – со сроком жизни 6 дней и размером капель 8 мкм (рис. 3. (д)), (табл. 5). Однако составы №2 (65% алкида) и 3 (75% алкида) с процентным содержанием ПАВ от алкида – 0,31 и 0,40% соответственно, при наилучшей седиментационной устойчивости, характеризуются высоким значением размера капель, что в дальнейшем приведет к низкой степени захвата тонкодисперсных частиц при обработке пылящих поверхностей. Состав №18 характеризуется высокой вязкостью, что может помешать распределению эмульсии и пропитке ее компонентов в толщу источника пыления. Состав №2 (55% алкида) имеет недостаточное содержание полимерного компонента, что так же может повлиять на пылеподавляющие характеристики. Состав №3 (60% алкида) при небольшой вязкости

характеризуется меньшим размером частиц и наибольшим сроком жизни, наряду с оптимальным содержанием ПАВ к алкиду.

Заключение

В работе изучено влияние эмульгатора 2-амино-2-метил-1-пропанол (AMP-95) на свойства алкидной эмульсии на водной основе. В качестве дисперсной фазы использовался алкидный лак (ГФ-0123), дисперсионная среда – дистиллированная вода. Оценочными параметрами являлись – дисперсность, вязкость и седиментационная устойчивость. Исходя из требований к конечному продукту – максимальное содержание полимерного компонента при оптимальном содержании ПАВ, минимальной дисперсности и вязкости, с высоким сроком жизни (седиментационной устойчивости) – установлен рациональный состав водной эмульсии полимера, включающий 59,7% алкида, 40% воды и 0,3% ПАВ. Разработанный состав позволяет получить эмульсию со сроком жизни – более 1 месяца, средними значениями дисперсности – 3 мкм, вязкости – 40 мПа·с.

Литература

1. Строкова В.В., Ишмухаметов Э.М., Есина А.Ю. Пылеподавляющие составы на водной основе: анализ состояния и перспективы развития // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 12. С. 5 – 38.

2. Epshtein S.A., Gavrilova D.I., Zavelev I.G., Shamshin S.A., Yurin E.Yu. Application of polymer emulsion in dust emission control during coal haulage // Mining Informational and Analytical Bulletin. 2019. V. 10. P. 5 – 15.

3. Zhou L., Yang S., Yuan Z., Yang L., Wu H. Inhibition of fine particles fugitive emission from the open-pit lignite mines by polymer aqueous solutions // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. P. 429 – 439.

4. Киреева Е.В., Кондрашева Н.К., Зырянова О.В. Пленкообразующие дисперсии на водной основе для пылеулавливающих составов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. № 7-8. С. 42 – 45.

5. Эпштейн С.А., Завелев И.Г. Опыт применения полимерной эмульсии для снижения пыления углей при их перемещении // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2019. № 10. С. 5 – 15.

6. Kumar P., Tingle J.S., Puppala A.J., Chakraborty S., Congress S.S.C. Permeability Characteristics of Polymer Emulsion-Stabilized Soils // Geotechnical Special Publication. 2022. P. 261 – 270.

7. Коротнева И.С., Дмитриев К.Е., Ершов А.А. Биодеструктируемый полимерный композиционный материал на основе искусственного латекса и бионаполнителя // Chemical Bulletin. 2021. Т. 4. №3. С. 46 – 55.

8. Petkova B., Tcholakova S., Chenkova M., Golemanov K., Denkova N., Thorley D., Stoyanov S.Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration // Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 276. P. 102084.

References

1. Strokova V.V., Ishmuhametov Je.M., Esina A.Ju. Pylepodavljajushhie sostavy na vodnoj osnove: analiz sostojanija i perspektivy razvitija. Vestnik Tehnologicheskogo universiteta. 2021. T. 24. № 12. S. 5 – 38.

2. Epshtein S.A., Gavrilova D.I., Zavelev I.G., Shamshin S.A., Yurin E.Yu. Application of polymer emulsion in dust emission control during coal haulage. Mining Informational and Analytical Bulletin. 2019. V. 10. R. 5 – 15.

3. Zhou L., Yang S., Yuan Z., Yang L., Wu H. Inhibition of fine particles fugitive emission from the open-pit lignite mines by polymer aqueous solutions.Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. R. 429 – 439.

4. Kireeva E.V., Kondrasheva N.K., Zyrjanova O.V. Plenkoobrazujushhie dispersii na vodnoj osnove dlja pyleulavlivajushhih sostavov. Lakokrasochnye materialy i ih primenenie. 2018. № 7-8. S. 42 – 45.

5. Jepshtejn S.A., Zavelev I.G. Opyt primenenija polimernoj jemul'sii dlja snizhenija pylenija uglej pri ih peremeshhenii. Gornyj informacionno-analiticheskij bjulleten' (nauchno-tehnicheskij zhurnal). 2019. № 10. S. 5 – 15.

6. Kumar P., Tingle J.S., Puppala A.J., Chakraborty S., Congress S.S.C. Permeability Characteristics of Polymer Emulsion-Stabilized Soils .Geotechnical Special Publication. 2022. R. 261 – 270.

7. Korotneva I.S., Dmitriev K.E., Ershov A.A. Biodestruktiruemyj polimernyj kompozicionnyj material na osnove iskusstvennogo lateksa i bionapolnitelja. Chemical Bulletin. 2021. T. 4. №3. S. 46 – 55.

8. Petkova B., Tcholakova S., Chenkova M., Golemanov K., Denkova N., Thorley D., Stoyanov S.Foamability of aqueous solutions: Role of surfactant type and concentration. Advances in Colloid and Interface Science. 2020. V. 276. R. 102084.