

УДК 677.044.22

Старовойтова И.А. – кандидат технических наук

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Зыкова Е.С. – аспирант

E-mail: barblzka@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зелёная, д. 1

Семенов А.Н. – инженер

E-mail: director@recon-rec.ru

Дрогун А.В. – кандидат технических наук

E-mail: tdir@recon-rec.ru

ООО «Научно-производственная фирма «Рекон»

Адрес организации: 420033, Россия, ул. Восстания, 100, Технополис «Химград», зд. 7

Водные эмульсии эпоксидных смол, модифицированные концентратами многослойных углеродных нанотрубок и кремнезолями¹

Аннотация

Разработаны составы наномодифицированных водных эмульсий эпоксидных смол для применения в качестве пленкообразующего компонента замасливателей, наносимых на неорганические волокна в процессе их изготовления. В статье представлены закономерности изменения дисперсности, стабильности, pH и других параметров эмульсий от вида и концентрации наномодифицирующих добавок. Установлена большая эффективность применения золя оксида кремния, стабилизированного ионом алюминия, для модифицирования водных эмульсий, по сравнению с другими золями.

Ключевые слова: водные эмульсии эпоксидных смол, замасливатель, стабильность, дисперсность, наномодификация, неорганические волокна, полимерные композиционные материалы.

Введение

Получение полимерных композиционных материалов (ПКМ) с улучшенными или новыми свойствами – одно из важнейших направлений развития российской экономики. Развитие работ по созданию новых изделий и конструкций, наземного, подземного и водного транспорта, перспективной авиационной и космической техники и повышение их конкурентоспособности невозможно без применения армированных полимерных композитов.

В качестве армирующих наполнителей при создании высокопрочных ПКМ обычно используют неорганические (стеклянные и базальтовые), углеродные и высокомолекулярные органические волокна (арамидные), а в качестве связующих – эпоксидные, полиэфирные, винилэфирные, фенолформальдегидные и некоторые другие смолы.

Прочность армирующих волокон, как правило, в десятки раз выше, чем прочность отвержденных полимерных связующих. Волокно является основным несущим элементом в композитах, поскольку имеет гораздо более высокую прочность и жесткость [1, 2]. Для максимальной реализации этого преимущества армирующих волокон в ПКМ необходимо помимо прочностных характеристик самого волокна обеспечить хорошее адгезионное взаимодействие между компонентами. Важная роль в решении этих задач принадлежит замасливателям, содержащим аппреты, и наносимым на поверхность волокна в процессе его изготовления. Современные замасливатели, используемые в производстве стеклянных и базальтовых волокон, представляют собой водоразбавляемые многокомпонентные системы, включающие органосиланы, поверхностно-активные

¹ Работа выполнена в рамках государственного задания в сфере научной деятельности на выполнение НИР (проектная часть) «Разработка научно-технологических основ малотоннажной строительной химии – как отрасли строительной индустрии России (эффективной отрасли национальной экономики России)», Задание № 7.1955.2014/К.

вещества, кислоту (обычно уксусную), смолы и/или водные эмульсии смол. Функциональное назначение замасливателя заключается в формировании на поверхности волокон тонкой пленки, обеспечивающей:

- соединение элементарных волокон в первичную нить и предотвращение их слипания;
- защиту волокон от истирания и разрушения в процессе изготовления волокон и производства материалов из нитей;
- антистатический эффект;
- адгезионное взаимодействие между армирующим наполнителем и полимерной матрицей за счет наличия различных функциональных групп (аминных, гидроксильных, эпоксидных и др.), способных взаимодействовать, как с химическими группами на поверхности волокна, так и с группами связующего.

Самыми распространенными связующими при изготовлении армированных ПКМ являются эпоксидные [3-5], что обусловлено сочетанием технологичности с высоким комплексом эксплуатационно-технических характеристик композитов на их основе. Поэтому в качестве пленкообразователей «под эпоксидные связующие» наиболее целесообразно использовать в составах замасливателей водные эмульсии эпоксидных смол.

Компанией ООО «НПФ «Рекон» разработаны и внедрены в производство водные эмульсии эпоксидных олигомеров, получаемые путем прямого эмульгирования органической смолы в водном растворе ПАВ или смеси ПАВ [6, 7].

Введение наномодифицирующих добавок в состав водных эмульсий, на наш взгляд, будет обеспечивать коллоидно-химическую устойчивость систем и способствовать увеличению механической стойкости нитей при переработке и адгезии в системе «неорганическое волокно – органическое связующее», а также формированию упрочненного межфазного слоя в ПКМ.

Авторами патента [8] отмечено, что введение наночастиц в состав замасливателя приводит к снижению эффектов истирания, как на стадии изготовления волокна (где нити волокна проходят через множество устройств для их направления и сбора в единую нить), так и на стадиях его дальнейшей переработки в полуфабрикаты и изделия, где волокна должны сопротивляться значительным напряжениям и трению. В качестве барьерной защиты поверхности волокна от воздействия влаги и газов предложены наночастицы модифицированного боемита, глины и кремнезема, а в качестве технического результата приведено увеличение стойкости к истиранию стеклянных нитей, покрытых замасливателем с добавлением наночастиц, и увеличение сопротивления старению во влажной среде. В качестве недостатков изобретения можно отметить многокомпонентность композиций замасливателя (более 10 составляющих), а также достаточно высокое содержание наномодификаторов, что, скорее всего, приведет к существенному увеличению вязкости систем и повышению их стоимости.

С учётом природы базовых составов водных эмульсий эпоксидных смол, производимых ООО «НПФ «Рекон» и технологии их получения, в качестве наномодифицирующих добавок предложено использовать концентраты многослойных углеродных нанотрубок (УНТ) и кремнезоли.

Целью данной работы является исследование возможности получения наномодифицированных эмульсий эпоксидных смол для использования в составах замасливателей для неорганических волокон, обладающих характеристиками, соответствующими требованиям, предъявляемым к стандартным эмульсиям.

Экспериментальная часть

В качестве базовых эмульсий для наномодификации были выбраны концентрированные водные эмульсии под торговыми марками ВЭП-74 и ВЭП-74Е (ТУ 2241-027-12963063-2014), основные характеристики которых приведены в табл. 1.

При получении наномодифицированных эмульсий в качестве добавок использовали:

- многослойные УНТ – в виде твердых концентратов (мастербатчей) под торговой маркой Graphistrength C S1-25 с содержанием УНТ 25 масс. %, диспергированных в среде мономера DGEBA и бисфенола А (производитель – компания «Arkema», Франция);

- кремнезоли – устойчивые коллоидные растворы наночастиц двуокиси аморфного кремнезема (SiO_2) в водной среде под торговой маркой «Лэйксил®» (производитель – ООО «НТЦ «Компас», г. Казань, Россия). Физико-химическая характеристика кремнезольей приведена в табл. 2.

Таблица 1

Основные характеристики водных эмульсий эпоксидных смол (ВЭП) базовых составов

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя для:	
		ВЭП-74	ВЭП-74Е
1	Тип используемого ПАВ	Блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена	Смесь ПАВ: блок-сополимер окиси этилена и окиси пропилена + раствор поликарбоксилата
2	Внешний вид	Белая однородная жидкость	
3	Сухой остаток, масс. %	70,5	71,0
4	Вязкость по Брукфильду при $25 \pm 0,5$ °С (20 об/мин), мПа·с	8 500	25 000
5	Показатель рН при 20 °С, ед. рН	6,3-6,5	7,3-7,8
6	Стабильность эмульсии при разбавлении водой в 10 раз, %	98	98
7	Средний размер частиц, нм	740	370

Таблица 2

Наименование показателя	Подмарки «Лэйксил®»			
	-15-А	-30-А	-20-АМ	-30-АМ
Тип стабилизирующего иона	Аммоний NH_4^+		Алюминий Al^{3+}	
Внешний вид	Опалесцирующий раствор светло-желтого цвета			
рН, ед. рН	8,5-9,5	8,5-10,0	8,5-10,4	
Массовая доля SiO_2 , %	14-21	28,5-30,25	19-31	
Массовая доля Na_2O , %	-	-	не более 0,24	
Площадь удельной поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	320-700	250-300	180-340	
Диаметр мицелл, нм	4,0-8,5	9,0-11,0	8-15	
Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	1,098-1,110	1,196-1,210	1,130-1,210	

В зависимости от типа добавки наномодификатор вводили либо в эпоксидную смолу (в случае использования многослойных УНТ), либо в водный раствор ПАВ (в случае использования кремнезольей).

Для наномодифицированных эмульсий определяли:

- сухой остаток по ГОСТ Р 52487;
- вязкость по Брукфильду при $25 \pm 0,5$ °С (20 об/мин) по ГОСТ 25271;
- показатель рН;
- стабильность эмульсии при разбавлении 1:10;
- средний размер частиц.

Характеристиками, напрямую влияющими на коллоидно-химическую устойчивость систем и срок хранения, являются стабильность и дисперсность эмульсий.

Стабильность эмульсии определяли следующим образом. Навеску эмульсии около 10,0-12,0 г разбавляли водой в 10 раз, перемешивали в течение 5 мин с помощью якорной мешалки и заливали в стеклянные мерные цилиндры, проградуированные на 100 мл. Через 24 часа выдержки при комнатной температуре оценивали стабильность. Образец считали стабильным, если водоотделение в верхней части цилиндра было незначительным, а высота осадка не превышала 2,0 мл.

Средний размер частиц определяли методом лазерного дифракционного анализа на лазерном анализаторе Horiba LA-950.

При введении концентрата УНТ модифицировали оба типа эмульсий, представленных в табл. 1: на первом этапе готовили «рабочие» концентраты УНТ в эпоксидной смоле (содержание УНТ варьировалось от 0,001 до 0,1 масс.ч на 100 масс.ч.

смолы); на втором этапе совмещали водный раствор ПАВ или смеси ПАВ с эпоксидной смолой, допированной УНТ, методом прямого эмульгирования.

Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы эмульсии от концентрации УНТ приведена на рис. 1. Видно, что зависимость носит экстремальный характер с минимумом при концентрациях УНТ порядка 0,0015-0,0025 масс.ч (на 100 масс. ч смолы), а при увеличении концентрации УНТ – размер частиц начинает монотонно возрастать.

Оптимальные концентрации УНТ способствуют незначительному увеличению вязкости эмульсий – с 8500 мПа·с до 10000-12000 мПа·с (в случае использования блок-сополимера окиси этилена и окиси пропилена в качестве ПАВ) и с 25000 мПа·с до 30000-36000 мПа·с (в случае использования смесового ПАВ), что обусловлено более тонким распределением частиц смолы и присутствием наночастиц.

Наблюдение разбавленных эмульсий в течение 14 сут позволило установить хорошую стабильность систем, содержащих до 0,005 масс. ч УНТ (табл. 3).

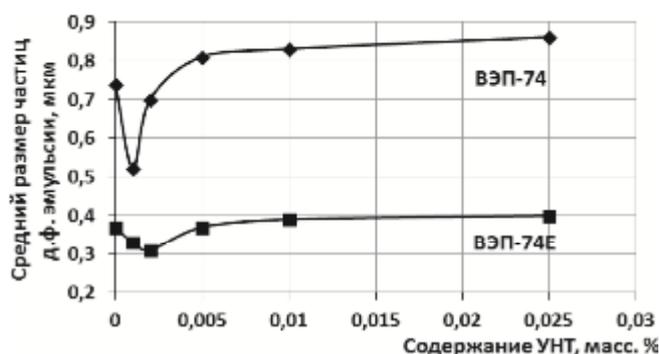


Рис. 1. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы эмульсии от концентрации многослойных УНТ

При введении различных типов кремнезелей модифицировали только эмульсию ВЭП-74 в связи с ее меньшей вязкостью, а также диапазоном рН, в котором кремнезоли более стабильны. Кремнезоль вводили в водный раствор ПАВ, в котором впоследствии диспергировали эпоксидную смолу. Концентрация нанодобавки варьировалась от 0,5 до 4,0 масс. ч (в пересчете на SiO_2) на 100 масс.ч смолы.

На рис. 2 представлена зависимость изменения среднего размера частиц дисперсной фазы эмульсии от концентрации и вида кремнезелей. Следует отметить, что во всем изученном концентрационном интервале содержания кремнезоля наблюдается значительное сокращение среднего размера частиц эмульсии относительно базового состава, а в области оптимального содержания добавки (2-3 масс.ч) размер частиц сокращается с 0,74 мкм до 0,41-0,45 мкм.

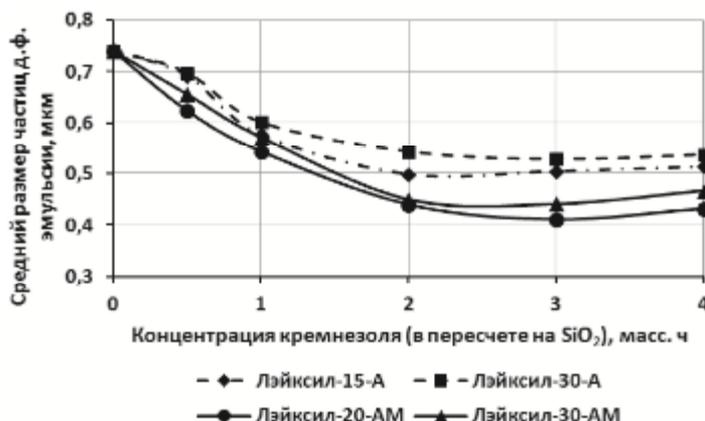


Рис. 2. Зависимость среднего размера частиц дисперсной фазы эмульсии от концентрации кремнезоля и вида стабилизирующего иона

При этом меньшим размером частиц и более высокой стабильностью (табл. 4) характеризуются составы, модифицированные кремнезолями «Лэйксил-20-АМ» и «Лэйксил-30-АМ», что, по-видимому, связано с типом стабилизирующего иона – Al^{3+} , обеспечивающего большую устойчивость кремнезоля при $pH < 7,0$ по сравнению с ионом аммония NH_4^+ . Кроме того, кремнезоли, поверхность которых модифицирована атомами Al^{3+} , устойчивы во всем диапазоне pH к действию электролитов и совместим с рядом органических водорастворимых соединений (спирты, ацетоны и др.) в любом соотношении, что может оказать решающее влияние при приготовлении замазливателя.

Вязкость модифицированных кремнезолями эмульсий возрастает более существенно (по сравнению с эмульсиями, модифицированными УНТ) – с 8500 мПа·с до 18000-25000 мПа·с, что связано с большим содержанием наночастиц и их концентрацией в дисперсионной среде. При концентрациях кремнезоля до 2 масс.ч эмульсии достаточно стабильны в течение 14 сут: высота осадка не превышает 2,0-3,0 мл (табл. 4).

Следует отметить, что pH и сухой остаток разработанных наномодифицированных эмульсий находится в диапазоне допустимых значений по ТУ 2241-027-12963063-2014 (табл. 3, 4).

Таблица 3

**Характеристики оптимальных составов эмульсий
на основе эпоксидной смолы, допированной УНТ**

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя для:			
		Норма по ТУ 2241-027-12963063-2014 для:		ВЭП-74, модифицированная 0,001 масс.ч УНТ	ВЭП-74Е, модифицированная 0,001 масс.ч УНТ
		ВЭП-74	ВЭП-74Е		
1	Сухой остаток, масс. %	68,0-74,0	64,0-74,0	70,0	70,5
2	Вязкость по Брукфильду при $25 \pm 0,5$ °С (20 об/мин), мПа·с	2000-12000	5000-50000	11000	32000
3	Показатель pH при 20 °С, ед. pH	6,0-10,0	6,0-10,0	6,45	7,22
4	Стабильность эмульсии при разбавлении водой в 10 раз, %: - через 1 сутки - через 14 сут	Не <98,0	Не <98,0	99,0	99,5
		-	-	98,0	98,0

Таблица 4

Характеристики оптимальных составов эмульсий, модифицированных кремнезолями

№ п/п	Наименование показателя	Значение показателя для:				
		Норма по ТУ 2241-027-12963063-2014 для ВЭП-74	ВЭП-74, модифицированная 2,0 масс.ч кремнезоля «Лэйксил» подмарки:			
			-15-А	-30-А	-20-АМ	-30-АМ
1	Сухой остаток, масс. %	68,0-74,0	70,7	70,9	70,6	70,8
2	Вязкость по Брукфильду при $25 \pm 0,5$ °С (20 об/мин), мПа·с	2000-12000	18500	20100	23500	24000
3	Показатель pH при 20 °С, ед. pH	6,0-10,0	6,4-6,6			
4	Стабильность эмульсии при разбавлении водой в 10 раз, %: - через 1 сутки - через 14 сут	Не <98,0	98,5	98,5	99,0	99,0
		-	96,0	96,5	98,0	98,0

Заключение

Таким образом, установлена технологическая возможность получения стабильных наномодифицированных водных эмульсий эпоксидных смол, характеризующихся меньшим средним размером частиц по сравнению с немодифицированной системой и большей стабильностью. При этом оптимальное содержания нанодобавок составляет:

- в случае использования многослойных УНТ – до 0,005 масс.ч на 100 масс.ч смолы;
- в случае использования кремнезольей – до 2,0 масс. ч (в пересчете на SiO_2) на 100 масс.ч смолы.

Установлена большая эффективность применения кремнезелей, стабилизированных ионом алюминия, в виду его собственной устойчивости в среде эпоксидных эмульсий, а также лучшими характеристиками эмульсий с его использованием. Необходимо отметить, что устойчивость систем, модифицированных кремнезелями, несколько ниже, чем образцов стандартных эмульсий.

Полученные образцы наномодифицированных эмульсий соответствуют всем требованиям технических условий ТУ 2241-027-12963063-2014 и после изучения их взаимодействий с другими компонентами замасливателей планируются к испытаниям в производстве стеклянных и базальтовых волокон с последующим использованием ровинга при изготовлении ПКМ.

Список библиографических ссылок

1. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технология. Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 352 с.
2. Берлин А.А. Современные полимерные композиционные материалы // Соросовский образовательный журнал, 1995, № 1. – С. 57-65.
3. Шульга А.В. Композиты. Часть 1. Основы материаловедения композиционных материалов. – М.: НИЯУ МИФИ, 2013. – 96 с.
4. Хозин В.Г.. Усиление эпоксидных полимеров. – М.: Дом печати, 2004. – 446 с.
5. Михайлин Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – СПб.: Научные основы и технологии, 2008. – 822 с.
6. Патент РФ 2165946. Способ получения водоэмульсионной эпоксидной композиции / Амирова Л.М., Мангушева Т.А., Сайфутдинов Р.Х., Шапаев И.И., Прохоров А.А.; Заявл. 16.07.1999. Оpubл. 27.04.2001.
7. Старовойтова И.А., Дрогун А.В., Зыкова Е.С., Семенов А.Н., Хозин В.Г., Фирсова Е.Б. Коллоидно-химическая устойчивость водных дисперсий эпоксидных смол // Строительные материалы, 2014, № 10. – С. 74-77.
8. Патент РФ 2432330. Стеклянные нити, покрытые замасливателем, содержащим наночастицы // МУАРО Патрик.; Заявл. 18.12.2006. Оpubл. 27.01.2010. Бюл. № 3.

Starovoitova I.A. – candidate of technical sciences

E-mail: irina-starovoitova@yandex.ru

Zykova E.S. – post-graduate student

E-mail: barblzka@mail.ru

Kazan State University of Architecture and Engineering

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Drogun A.V. – candidate of technical sciences

E-mail: tdir@recon-rec.ru

Semenov A.N. – engineer

E-mail: director@recon-rec.ru

LLC «Scientific Production Firm (SPF) «RECON»

The organization address: 420033, Russia, Kazan, Vosstaniya st., 100, Technopolis «Himgrad», b. 7

Water emulsions of epoxy resins, modified by concentrates of multilayer carbon nanotubes and silica sol

Resume

Composite materials and, in particular, polymer composites are becoming an essential part of modern material science and technology.

Important role in the adhesion between the reinforcing fibers and the polymer matrix in polymer composite materials belongs to lubricants (including coupling agents), applied on the surface of the fiber during manufacture.

The aim of this study is to investigate the possibilities and technical and economic efficiency of producing nano-modified water emulsion of epoxy resins for use in compositions of lubricants for inorganic fibers.

In manufacture of nano-modified emulsions as additives were used:

- Multilayer CNT – in the form of solid concentrates (masterbatches) under the brand name Graphistrength C S1-25 (content of CNT – 25 wt. % «Arkema», France);
- Silica sol – stable colloidal solutions of nanoparticles of amorphous silica dioxide (SiO₂) («STC Compass», Kazan, Russia).

Depending on the type of additive nanomodifier was administered in epoxy resin (in case using multi-walled CNTs) or in an aqueous solution of surfactant (in case of using silica sol).

Technological possibility to obtain stable water emulsions of nano-modified epoxy resin having a smaller average of particle size (300-500 nm) compared with the unmodified system (740 nm) and more stable was established.

This optimum content of nano-additives (per 100 parts by weight of resin) is as follows:

- in case of using multiwalled nanotubes – 0,005 parts by weight;
- in case of using silica sol – up to 2,0 parts by weight (in terms of SiO₂).

Keywords: water emulsion of epoxy resins, lubricant, stability, dispersibility, nano-modification, inorganic fibers, polymer composite materials.

Reference list

1. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kul'kov A.A., Oshmjjan V.G. Polymer composite materials. Strength and technology. – Dolgoprudnyj: Izdatel'skij Dom «Intellekt», 2010. – 352 p.
2. Berlin A.A. Modern polymer composite materials // Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal, 1995, № 1. – P. 57-65.
3. Shul'ga A.V. Composites. Part 1: The Basics Materials composite materials. – M.: NIJaU MIFI, 2013. – 96 p.
4. Khozin V.G. Reinforcement epoxy polymers. – M.: Dom pečhati, 2004. – 446 p.
5. Mihajlin Ju.A. Constructional polymer composite materials. – SPb.: Nauchnye osnovy i tehnologii, 2008. – 822 p.
6. Patent RF 2165946. Sposob poluchenija vodojemul'sionnoj jepoksidnoj kompozicii / Amirova L.M., Mangusheva T.A., Sajfutdinov R.H., Shapaev I.I., Prohorov A.A.; Zajavl. 16.07.1999. Opubl. 27.04.2001.
7. Starovojtova I.A., Drogun A.V., Zykova E.S., Semenov A.N., Khozin V.G., Firsova E.B. Colloidal stability of aqueous dispersions of epoxy resins // Stroitel'nye materialy, 2014, № 10. – P. 74-77.
8. Patent RF 2432330. Stekljannye niti, pokrytye zamaslivatelem, sodержashhim nanochasticy [The glass filaments coated with a size containing nanoparticles] // MUARO Patrik.; Declared. 18.12.2006. Published 27.01.2010. Bulletin № 3.