

19. Великая, Е. И. Лабораторный практикум по курсу общей технологии бродильных производств (общие методы контроля): учебное пособие [Текст] / Е. И. Великая. – М.: Легкая и пищевая пром-сть, 1983. – 312 с.
20. Bligh, E. G. A rapid method for total lipid extraction and purification [Текст] / E. G. Bligh, W.J. Dyer // Can. J. Biochem. Physiol. – 1959. – №37. – P. 911-917.
21. Голуб, Н. Б., Бунча В. Ю. Вплив іонів лужних металів на приріст біомаси та накопичення ліпідів у *Chlorella vulgaris* [Текст] / Н. Б. Голуб, В. Ю. Бунча // Наукові вісті НТУУ «КПІ». - 2012. - №3. - С.12-17.

Експериментально доведено, що дисперсні мінеральні наповнювачі, які мають на поверхні гідроксильні групи з різною функцією кислотності, можуть використовуватись для прискорення реакції шивки при одержанні полімерних будівельних матеріалів на основі епоксидних композицій. Це дозволить підвищити екологічну безпеку приготування, нанесення, експлуатації та утилізації таких матеріалів шляхом вилучення з їхнього складу токсичних і екологічно небезпечних для людини та біосфери низькомолекулярних речовин

Ключові слова: епоксидні композиції, дисперсні мінеральні наповнювачі, каталітична дія, Е-фактор, атомна ефективність

Експериментально доказано, что дисперсные минеральные наполнители, имеющие на поверхности гидроксильные группы с различной функцией кислотности, могут использоваться для ускорения реакции шивки при получении полимерных строительных материалов на основе эпоксидных композиций. Это позволит повысить экологическую безопасность приготовления, нанесения, эксплуатации и утилизации этих материалов путем исключения из состава токсичных и экологически опасных для человека и биосферы низкомолекулярных веществ

Ключевые слова: эпоксидные композиции, дисперсные минеральные наполнители, каталитическое действие, Е-фактор, атомная эффективность

1. Вступ

У будівельній галузі в якості захисних, відновлювальних та конструкційних матеріалів широко використовуються покриття, клеї, мастики на основі епоксидних композицій. Вони в порівнянні з іншими класами полімерів відрізняються тим, що мають цілий комплекс властивостей, які обумовлюють їх багатофункціональне використання у будівництві. По-перше, це технологічність – твердіння при низьких температурах та в умовах підвищеної вологості, можливість регулювання реологічних характеристик та автоматизації процесів нанесення та використання. По-друге, високі показники довговічності, міцності, твердості, стійкості у агресивних хімічних та біохіміч-

ЕКОЛОГІЧНО БЕЗПЕЧНІ ЕПОКСИДНІ НАПОВНЕНІ КОМПОЗИЦІЇ НИЗЬКО- ТЕМПЕРАТУРНОГО ТВЕРДІННЯ

УДК 691:628.2

Ю. М. Данченко

Кандидат технічних наук, доцент,
завідувач кафедри*

E-mail: danchenko-00@mail.ru

Р. О. Биков

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: romul-wolf@mail.ru

М. П. Качоманова

Кандидат технічних наук,
молодший науковий співробітник*

E-mail: amelia_masya@mail.ru

Т. М. Обіженко

Кандидат технічних наук, доцент*

E-mail: obiga_ttn@mail.ru

Н. Г. Білоус*

А. В. Антонов*

*Кафедра загальної хімії

Харківський національний університет
будівництва та архітектури

вул. Сумська, 40, м. Харків, Україна, 61002

них середовищах, адгезії до бетону, металу, каменю, склу та деревини. По-третє, практично необмежені можливості хімічної, фізичної або фізико-хімічної модифікації з метою надання спеціальних властивостей, таких як, бактерицидність, теплостійкість, вогнестійкість, кислотостійкість, водостійкість, вібропоглинальні та інші властивості.

2. Аналіз літературних джерел та постановка проблеми

Весь сучасний світ стурбований екологічною ситуацією, що склалася сьогодні на планеті. Тому є дуже актуальними підходи до будь-якого процесу виробництва, в тому числі і процесу створення полі-

мерних будівельних матеріалів з дотриманням вимог екологічних стандартів та принципів так званої «зеленої» хімії. Напрямок наукових досліджень в області «зеленої» хімії, що з'явився у 90-х роках ХХ сторіччя, сьогодні сформувався у повноцінну науку і знаходить все більше прибічників у розвинених країнах. У 1998 році вченими Оксфордського університету було сформульовано нову концепцію хімії, в основу якої закладені 12 принципів «зеленої» хімії, яких необхідно дотримуватись при розробці будь-яких процесів та технологій [1 – 3]. Вченими Московського державного університету проблеми, що знаходяться в компетенції «зеленої» хімії, розділено на два напрямки. Перший напрямок пов'язаний з переробкою, утилізацією та знищенням екологічно небезпечних продуктів різноманітних галузей промисловості для ліквідації або мінімізації екологічної небезпеки. Другий напрямок – це розробка нових промислових процесів, що виключають використання екологічно небезпечних продуктів та речовин [4].

Розробка нових епоксидних композицій для полімерних будівельних матеріалів пов'язана з другим напрямком досліджень з точки зору «зеленої» хімії. Підбір нових компонентів повинен супроводжуватись їх аналізом щодо екологічної безпеки при використанні та в умовах експлуатації [5]. При розгляданні епоксидних композицій в порівнянні з іншими полімерними зв'язуючими, що використовуються в будівництві, можна зробити висновок, що процеси їх виробництва відповідають 8 принципам «зеленої» хімії з 12. Так, будівельні матеріали на їх основі в порівнянні з іншими мають найменшу токсичність при найкращих функціональних характеристиках, до їхнього складу не входять допоміжні реагенти (розчинники, екстрагенти, ініціатори та ін.), їхнє виробництво не передбачає великих енергетичних втрат (твердіють при низьких температурах і тисках) та проміжних стадій і продуктів.

3. Мета та завдання дослідження

В епоксидних композиціях відбуваються перетворення, що переводять епоксидні олігомери в полімери шитої структури за рахунок взаємодії між епоксидною та аміногрупою. При цьому не утворюються побічні низькомолекулярні продукти (Е-фактор=1, атомна ефективність=100%). Але для прискорення реакції зшивки, для повноти її протікання при низьких температурах використовуються різноманітні кислотні каталізатори, які не входять до складу кінцевого полімеру і залишаються в матеріалі у низькомолекулярному вигляді [6, 7]. З часом вони можуть мігрувати до поверхні полімерного матеріалу та виділятися в атмосферу або у конденсаційну вологу чи рідке середовище. Використання таких прискорювачів суттєво знижує значення Е – фактора та атомної ефективності процесу (табл. 1). Тому, керуючись принципами «зеленої» хімії, перспективним напрямком є пошук нових екологічно безпечних та ефективних прискорювачів.

Альтернативою вищенаведеним прискорювачам можуть бути дисперсні або волокнисті мінеральні наповнювачі, що мають на поверхні кислотні функціональні гідроксильні групи, які здатні до каталітичної

дії хімічної реакції зшивки [8 – 10]. Переваги таких каталізаторів очевидні. По-перше, це природні матеріали, які не потребують утилізації після використання. По-друге, вони не токсичні. По-третє, вони виконують не тільки функцію прискорювачів реакції, а й функцію наповнювачів, які суттєво, частіше позитивно, впливають на технологічні, фізико-механічні, захисні, експлуатаційні та інші характеристики готового матеріалу. Спираючись на результати, представлені в табл. 1, можна передбачити доволі суттєву каталітичну дію таких каталізаторів, тому що на їхній поверхні присутні гідроксильні функціональні групи з різною функцією кислотності. Такий висновок витікає з того, що найбільшим каталітичним ефектом з набору представлених прискорювачів відрізняється саліцилова кислота, яка має дві гідроксильні групи з різною функцією кислотності. Метою представленого дослідження є встановлення можливості використання дисперсних мінеральних наповнювачів для прискорення реакції зшивки в епоксидних композиціях.

Таблиця 1

Вплив природи та функції кислотності прискорювача на кількісні екологічні характеристики (Е-фактор та атомну ефективність) процесу зшивки епоксидного зв'язуючого (на прикладі реакції фенолгліцидилового ефіру та диетаноламіну при температурі 25 °С і концентрації прискорювача 2 екв/л)

| Прискорювач | pKa | Е-фактор·10 ³ | Атомна ефективність, % | Ступінь зшивки за 24 години [6] |
|--------------------|---------------|--------------------------|------------------------|---------------------------------|
| Без прискорювача | - | 1000 | 100 | 4,0 |
| Етиленгліколь | - | 14,7 | 1,5 | 16,6 |
| Гліцерин | 13,99 | 10,0 | 1,0 | 20,3 |
| Фенол | 9,99 | 10,0 | 1,1 | 37,5 |
| Резорцин | 9,44 | 9,1 | 0,9 | 34,9 |
| Бензойна кислота | 4,18 | 8,2 | 0,8 | 17,6 |
| п-хлорфенол | 9,38 | 7,8 | 0,8 | 45,8 |
| Саліцилова кислота | 3,00 13,82 | 7,2 | 0,7 | 52,3 |
| м-нітрофенол | 8,4 | 7,2 | 0,7 | 24,5 |
| 2,4-динітрофенол | 3,11 | 5,4 | 0,5 | 49,7 |

4. Результати досліджень та їх обговорення

Для дослідження були обрані дисперсні мінеральні наповнювачі з різним хімічним та мінеральним складом: діабазовий порошок та глина Никифоровського родовища. Хімічний склад наповнювачів, що виражений процентним вмістом оксидів металів, представлений в табл. 2.

Процентний вміст оксиду силіцію SiO₂ в наповнювачах є певним критерієм його кислотності: наповнювачі, що збагачені оксидом силіцію відносять до кислотних, а ті, що містять невелику його кількість і складаються здебільшого з оксидів кальцію, магнію та заліза відносять до основних наповнювачів [11]. Авторами [12] запропоновано класифікацію дисперсних

мінеральних наповнювачів з вмісту SiO₂: ультраосновні – менше 45 %; основні – 45-52 %; середні – 52-65 %; кислі – 65-70 %; ультракислотні – більше 75 %. Проте, вміст оксиду силіцію не є достатньою умовою для характеристики кислотно-основних властивостей його поверхні. Окрім хімічного складу, на кислотно-основні характеристики поверхні наповнювачів, очевидно, впливатиме його мінеральний склад. Хімічний та мінеральний склад дисперсних мінеральних наповнювачів взаємопов'язані, але цей зв'язок є складним та неоднозначним, особливо для наповнювачів техногенного походження [13, 14].

Таблиця 2

Хімічний склад дисперсних мінеральних наповнювачів

| Наповнювач | Хімічний склад, % | | | | | pH водної витяжки | Істина густина, г/см ³ |
|---|-------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-------------------|-----------------------------------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | | |
| Діабазовий порошок (основний) | 45-70 | 7-14 | 15-22 +FeO | 6-22 | 7-17 | 7,4 | 2,15 |
| Глина Никифоровського родовища (середній) | 65 | 18 | 2,5 | 4 | 1,5 | 7,5 | 2,54 |

Фазовий склад наповнювачів представлений в табл. 3. З даних таблиці випливає, що діабазовий порошок і глина Никифоровського родовища характеризуються полімінеральним складом. У складі глини переважають фази каолініту та гідрослюди, а попутними фазами є кварц, альбіт, мікроклін та рогова обманка. У складі діабазового порошку переважає мікроклін, альбіт (польові шпати) та кварц, попутні фази – авгіт, біотит, халькопірит, магнетит та рогова обманка. Таким чином, досліджувані наповнювачі мають на перший погляд схожий полімінеральний склад. Але основні фази глини відсутні у складі діабазового порошку, а основні фази діабазового порошку є попутними у складі глини. За цими даними можна скласти уяву про кислотно-основні властивості поверхні наповнювача, але дуже приблизно та якісно.

Кількісні кислотно-основні властивості поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів, що використовуються, вивчено методом адсорбції кольорових індикаторів з різною функцією кислотності із водних розчинів [15]. Каталітичну дію наповнювачів визначено діелектричним методом [15]. Отримані результати представлені в табл. 4. З представлених експериментальних даних можна зробити однозначний висновок, що дисперсні мінеральні наповнювачі, які мають на поверхні функціональні гідроксильні групи можуть використовуватись у якості каталізаторів (прискорювачів) реакції зшивки в епоксидних композиціях. Каталітична дія наповнювача залежить від загальної кількості груп на поверхні та від їхньої кислотної сили. Найбільший каталітичний ефект з представлених зразків спричиняє глина Никифоровського родовища. Це, очевидно, пов'язано з тим, що на її поверхні спостерігається одночасно підвищений

вміст сильнокислотних (pKa=-0,29) та слабкокислотних (pKa=+10,5) гідроксильних груп. При цьому швидкість реакції зшивки в порівнянні з ненаповненою системою збільшується удвічі, а енергія активації процесу зменшується на 30 %.

Таблиця 3

Фазовий склад дисперсних мінеральних наповнювачів

| Мінерал | Формула | Діабазовий порошок | Глина Никифоровського родовища |
|----------------|--|--------------------|--------------------------------|
| Кварц | SiO ₂ | + | + |
| Каолініт | Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄ | - | + |
| Гідрослюда | (K,Na) Al ₂ (Si,Al) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·nH ₂ O | - | + |
| Альбіт низький | NaAlSi ₃ O ₈ | + | + |
| Мікроклін мах | KAlSi ₃ O ₈ | + | + |
| Анортит | CaAl ₂ Si ₂ O ₈ | - | + |
| Авгіт | Ca(Mg,Fe ³⁺ ,Al)(Si,Al) ₂ O ₆ | + | - |
| Магнетит | Fe ₂ O ₄ | + | - |
| Гематит | α-Fe ₂ O ₃ | - | + |
| Рогова обманка | (Na,K) Ca ₂ (Fe,Mg) ₅ (Al,Si) ₈ O ₂₂ (OH) ₂ | + | + |
| Біотит | K,(Mg,Fe) ₃ (Al, Si ₃ O ₁₀)(OH) ₂ | + | - |
| Халькопірит | CuFeS ₂ | + | - |
| Кальцит | CaCO ₃ | - | + |

На поверхні діабазового порошку загальна концентрація гідроксильних груп вдвічі менша ніж на глині і їхня присутність в системі збільшує швидкість реакції зшивки в 1,5 рази при зменшенні енергії активації процесу тільки на 5 %. Можливо, при більш високих температурах каталітична дія діабазового порошку буде більш суттєвою та вираженою. Це, можливо, обумовлено підвищеним вмістом на його поверхні гідроксильних груп з кислотністю середньої сили з pKa=+5.0 та слабкокислотних з pKa=+10,5. Можна стверджувати, що в епоксидних композиціях виявляється синергічна каталітична дія гідроксильних груп, що входять до складу прискорювача, і чим більша різниця між значеннями функції кислотності цих груп тим більшою є каталітична дія. Цей висновок підтверджується і даними табл.1. Дійсно, 2,4-динітрофенол (pKa=+3,11) збільшує ступінь зшивки у 12 разів, гліцерин (pKa=+13,99) – у 5 разів, а саліцилова кислота, що має два види гідроксильних груп (pKa=+3,00 та pKa=+13,82) збільшує ступінь зшивки полімеру за 24 години більше ніж у 13 разів.

Таблиця 4

Вплив природи поверхні дисперсних мінеральних наповнювачів на кінетичні параметри процесу зшивки (на прикладі реакції епоксидіанового олігомеру та поліетиленполіаміну в суміші з поліамінолігоамідом при температурі 40 °С)

| Наповнювач | Питома поверхня, м ² /г | Кількість поверхневих функціональних гідроксильних груп з рКа, мг-екв/м ² | | | | | Умовна швидкість реакції зшивки | Енергія активації реакції зшивки кДж/моль |
|---------------------------------|------------------------------------|--|------|------|-------|-------|---------------------------------|---|
| | | -0,29 | +5,0 | +8,0 | +10,5 | Σ | | |
| Без наповнювача | - | - | - | - | - | - | 0,079 | 82,6 |
| Діабазовий порошок* | 0,47 | 1,1 | 44,3 | 14,0 | 45,6 | 105,0 | 0,122 | 80,1 |
| Глина Никифоровського родовища* | 0,57 | 9,6 | 28,0 | 4,3 | 150,0 | 191,9 | 0,146 | 61,2 |

*Маса наповнювачів складала близько 25 % від маси композиції.

5. Висновки

Таким чином, проведеними дослідженнями встановлено, що використання дисперсних мінеральних наповнювачів є перспективним напрямком при розробці нових технологій одержання полімерних будівельних матеріалів на основі епоксидних композицій. Це дозволить підвищити екологічну безпеку приготування, нанесення, експлуатації та утилізації таких матеріалів шляхом вилучення з їхнього складу токсичних і екологічно небезпечних для людини та біосфери низькомолекулярних речовин.

Література

- Anastas, P. T. Green Chemistry: Theory and Practice [Text] / J. C. Warner. - New York : Oxford University Press, 1998. - p. 30.
- Guterman, L. «Green chemistry» movement seeks to reduce hazardous byproducts of chemical processes [Text] / L. Guterman // Chronicle of Higher Education. - 2000. - Т. 46, № 48. - С.А17.

- Green Chemistry [Text] // Chemical Business. - 2001. - Т. 15, № 8. - С. 5-6.
- Лунин, В. В. «Зеленая» химия в России [Текст] / В. В. Лунин, Е. С. Локтева // Зеленая химия в России. Сб. статей. - М.: Изд-во Моск. ун-та, 2004. - С. 9-23.
- Pinkowska, H. Green Chemistry of polymers [Text] / H. Pinkowska // Polimery / Polymers. - 2006. - Т. 51, № 11-12. - P. 836-842.
- Сорокин, М. Ф. Химия и технология пленкообразующих веществ [Текст] / М. Ф. Сорокин, Л. Г. Шодэ, З. А. Кочнова. - М.: «Химия», 1981. - 448 с.
- Мошинский, Л. Эпоксидные смолы и отвердители [Текст] / Л. Мошинский. - Тель-Авив: Аркадия пресс. Лтд, 1995. - 370 с.
- Данченко, Ю. М. Физико-химические особенности процессов структурирования эпоксиполимеров строительного назначения [Текст] / Ю. М. Данченко, Р. А. Яковлева, Т. Н. Обиженко, В. А. Андронов // Вестник БГТУ им. Шухова. - 2010. - №3. - с. 11-15.
- Осипчик, В. С. Исследование влияния поверхностных свойств бентонита на процессы отверждения эпоксидных композиций [Текст] / В. С. Осипчик, Р. А. Яковлева, Ю. М. Данченко и др. // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. - 2007. - Т. XXI, №6(74). - С.40-43.
- Mdoe, J. E. G. Organically modified mesoporous silicas as base catalysts for green chemistry [Text]: dis.- 0488 - chemistry, inogenic / J. E. G. Mdoe. - The University of York (United Kingdom). - 2005.
- Торопов, Н. А. Кристаллография и минералогия [Текст] / Н. А. Торопов, Л.Н. Булак. - Л.: Стройиздат, 1972. - 503 с.
- Зуев, В. В. Конституция и свойства минералов: (Остовно-электрон. подход к исслед. некоторых основных пробл. конституции минералов) [Текст] / В. В. Зуев. Л.: Наука, Ленингр. отд-ние, 1990. - 280 с.
- Минералогическая энциклопедия [Текст] / под ред. К. Фрея. - Л., 1985. - 512 с.
- Винчелл, А. Н. Оптические свойства искусственных минералов [Текст] / А. Н. Винчелл, Г. Винчелл. - М.: Изд-во Мир, 1967. - 528 с.
- Практикум з науково-дослідної роботи студентів та аспірантів. Полімери в будівництві [Текст]: навч. посіб. / Р. А. Яковлева, Т. М. Обиженко, Ю. М. Данченко и др. - Х.: ХНУБА, 2012. - 150 с.