

Коли зведена висота шару  $\Delta P_{ш}/(D_{zg}) = 76...87$ , коефіцієнт гранулоутворення є максимальним ( $\psi \geq 90\%$ ; рис. 6). Із збільшенням  $\Delta P_{ш}/(D_{zg})$  завдяки зменшенню  $D_e$  відбувається перехід в барботажний режим, за якого збільшується інерційний винос частинок.

**Висновки.** Експериментально підтверджено можливість подрібнення гранул фракції +3 мм шляхом імпульсного 10...12-відсоткового підвищення робочої температури псевдозрідженого шару. При цьому реалізується вибуховий механізм подрібнення гранул з утворенням нових центрів грануляції з розмірами +1 і +2 мм.

Таким чином, визначено умови регулювання потужності внутрішнього джерела центрів грануляції, необхідної для стабілізації дисперсного складу частинок у псевдозрідженому шарі, коли коефіцієнт гранулоутворення перевищує 90 %.

#### Список використаної літератури

1. Корнієнко, Я. М. Дослідження процесу гранулоутворення азотно-калійно-гумінових добрив / Я. М. Корнієнко // Наук. вісті НТУУ «КПІ» – 2004. – № 3. – С. 114-118.
2. Kornienko, Y. Mathematical modeling of continuous formation of multilayer humic-mineral solid composites / Y. Kornienko, V. Raida, R. Sachok, O. Tsepkało // Chemistry and Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3, No 4. – P. 335-338.
3. Корнієнко, Я. М. Моделювання безперервного процесу утворення багат шарових гуміново-мінеральних композитів // Я. М. Корнієнко, Р. В. Сачок // Вісн. Нац. техн. ун-ту України «Київ. політехн. ін.-т»: сер. «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». – 2010. – № 2. – С. 39-44.

Надійшла до редакції 12.02.2012.

---

**Korniienko Ya. M., Martyniuk O. V., Melnyk M. P., Haidai S. S., Semenenko D. S.**

**IMPROVING POWER INTERNAL POWER CENTERS IN OBTAINING GRANULATION OF HUMIC-MINERAL SOLID COMPOSITES**

*Results of experimental researches of getting humic-mineral fertilizers process from liquid system are presented.*

**Keywords:** granulation, humic-mineral fertilizers, internal power centers.

#### References

1. Korniienko, Ya. M. Doslidzhennja procesu ghranuloutvorennya azotno-kalijno-ghuminovykh dobryv [Research of granulation of humic-mineral fertilizers] // Naukovi visti NTUU «KPI». – 2004. – No 3. – P. 114-118.
2. Kornienko, Y. Mathematical modeling of continuous formation of multilayer humic-mineral solid composites / Y. Kornienko, V. Raida, R. Sachok, O. Tsepkało // Chemistry and Chemical Technology. – 2009. – Vol. 3, No 4. – P. 335-338.
3. Korniienko, Ya. M. Modeliuvannia bezperervnoho protsesu utvorennia bahatosharovykh huminovo-mineralnykh kompozitiv [Modeling of continuous formation of multilayer humic-mineral solid composites] // Ya. M. Korniienko, R. V. Sachok // Visn. Nac. teh. univ. Ukr. «Kiivs'kij politeh. institut», Ser. «Him. inzh., ekol. resursozber.». – 2010. – No 2. – P. 39-44.

---

УДК 621.313.5

**БРИГИНЕЦЬ Р. В.; СВИДЕРСЬКИЙ В. А., д.т.н., проф.**

**Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут»**

## ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ ЕПОКСИД-ВОДА

*Показано вплив особливостей структури епоксидних покриттів на стійкість до тривалої дії води. Досліджено особливості формування структури епоксидних матеріалів залежно від технологічних факторів. Дана кількісна оцінка процесів взаємодії епоксидних матеріалів з водою при різних температурах і фізико-хімічне обґрунтування процесів, що при цьому відбуваються.*

**Ключові слова:** епоксидні матеріали, взаємодія, структурні характеристики, модифікація.

**Постановка проблеми.** В умовах експлуатації структурні характеристики симетричних полімерів часто можуть змінюватися. Як приклад можна навести їх взаємодію з вологістю атмосфери та ультрафіолетовим випромінюванням.

Пластифікація, спричинена поглинанням води, є розповсюдженим явищем, але цей ефект все ж залежить від хімічної природи та морфології полімеру. Природа процесу взаємодії полімеру з водою може проявлятися по-різному. При обговоренні питання про стан сорбованої води в різних полімерних системах слід виходити з передбачення специфічної подібної взаємодії [1].

Результати, наведені в цій статті, є частиною досліджень процесів пластифікації епоксидних смол та пошуку їх ефективних модифікаторів. Відомо, що смоли, отверджені за допомогою амінів, представляють собою сильно зшиту систему з високою температурою склування ( $T_{\text{скл}} > 200$  °С). Такі системи можуть використовуватися як матричний матеріал для посиленних композицій у конструкціях літальних апаратів. Хоча температура склування сухої смоли значно вища за звичайні температури, значення  $T_{\text{скл}}$ , зумовлене сорбцією вологи, може спостерігатися і в області температур експлуатації смоли. Нестабільність механічних властивостей, зумовлених початком склування, іноді є причиною невдач при використанні цих наслідків.

Особливої уваги заслуговують випадки використання епоксидних смол у складі лакофарбових матеріалів різного функціонального призначення. Окрім перерахованих особливостей, значний вплив може виявляти структура лакофарбових матеріалів та ступінь дефектності.

**Методика досліджень.** Об'єктом дослідження була епоксидна смола зі середньою молекулярною масою 1200 і молекулярно-масовим розподілом 600...20000, визначеним методом рідинної хроматографії. Отвердження смоли здійснювали поліетиленполіаміном. Ізотерми сорбції води епоксидною смолою змішали за допомогою мікротерез Мак-Бена з кварзовою пружиною [2]. Механізм кратероутворення вивчали з використанням оптичної та електронної мікроскопії, що дозволяє визначити число дефектів на одиницю поверхні, їх розподіл, будову і тонку структуру кратерів [3]. Кількісну оцінку змочуваності твердих поверхонь здійснювали за величинами крайового кута змочування  $\theta$  на межі розподілу фаз та кута скошування краплі рідини з поверхні  $\alpha$ . Останній відрізняється від визначення краєвого кута змочування, який є статичною характеристикою. Як рідину змочування використовували дистильовану воду. Об'єм краплі становив 0,01...0,03 мл [4]. ІЧ-спектроскопію порошоків полімерів проводили з використанням «spectrum-75» у композиціях зі спектрально чистим калібром кВч [4].

**Обговорення результатів.** Формування дефектів при отвердженні покриттів зазвичай зв'язують із руйнуванням бульбашок, потраплянням пилу, підвищеною вологістю повітря, нерівномірним розподілом отверджувача олігомерій системі та отвердження різних ділянок поверхні, перегрупуванням структурних елементів під дією внутрішніх напруг [3]. Найбільш небезпечними є кратери, оскільки вони пронизують покриття по всій товщині до підкладки, різко погіршуючи не тільки декоративні, але й захисні, фізико-механічні та інші властивості.

Формування дефектів типу кратерів досліджували залежно від температури формування, способу нанесення покриттів та в'язкості вихідних розчинів. Із підвищенням температури формування кількість дефектів зростає. Це особливо помітно за температури 125 °С. Ця закономірність спостерігається як при формуванні покриттів із розчинів смоли за відсутності отверджувача, так і з лаків, до складу яких введено отверджувач (табл. 1).

Таблиця 1 – Вплив температури формування та способів нанесення на формування кратерів

Температура, °С	Розпилення		Налив	
	розчин	лак	розчин	лак
18	1,39	0,43	0,85	0,68
95	1,76	0,94	1,02	0,91
125	–	–	–	2,68

Дослідження структури кратерів оптичним методом (збільшення до 400 разів) показало, що розмір їх змінюється від 0,1 до 1,5 мм. Кратери мають овально-витягнуту або овальну форму. Їх структура неоднорідна і складається з різних областей у вигляді сфер, розмішених навколо центру з чіткими межами розділу. Ядро дефекту не є частиною пилу або іншим інородним тілом, що потрапило при нанесенні покриття. Структурні дефекти отримані при різних умовах формування покриттів, суттєво не відрізняються за будовою і формою.

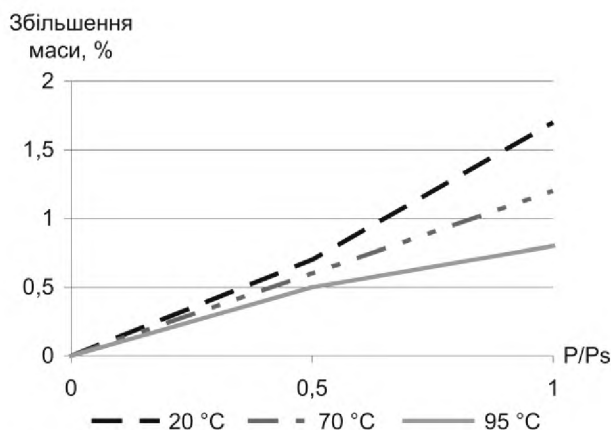
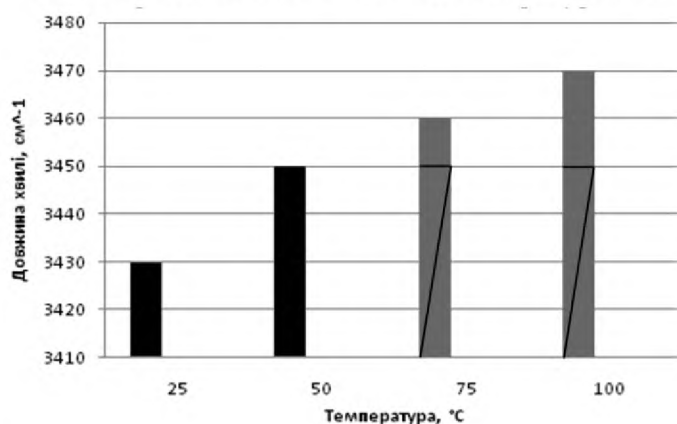


Рис. 1 – Ізотерми сорбції води епоксидною смолою



■ – за температур 25 і 50 °C дані для сухої і вологої смоли співпадають; ■ – волога смола; ▨ – суха смола

Рис. 2 – Залежність від температури положення смуги поглинання в ІЧ-спектрах епоксидної смоли

наведені в порівнянні з фторопластами та поліорганосилоксанами як такими, що характеризуються високою гідрофобністю. Встановлено, що епоксидні покриття мають мінімальні краєві кути змочування (69...76 °C) та максимальні скочування (89...90 °C).

Таблиця 2 – Змочуваність водою поверхні полімерних покриттів

Вид покриття	Кут скочування, град	Краєвий кут змочування, град	Мікротвердість, кг/мм <sup>2</sup>
Епоксидна смола	90	69	18,6
Епоксидне покриття	86	76	24,1
Фторопласт-4	72	103	–
Поліметилфенилсилоксан	47	95	4,8
Епоксиоліорганосилоксан	53	87	5,9

Модифікування структури епоксидів за рахунок введення мінеральних наповнювачів (покриття) та поліорганосилоксанів дозволяє суттєво покращити їх стабільність до дії води. У випадку епоксиоліорганосилоксанів кут скочування зменшується до 53 °C, а краєвий кут змочування зростає до 87 °C, це дозволяє покращити водовідновлюючі властивості епоксидів до більш високого рівня.

Впливає температура і на процес взаємодії епоксидної смоли (вільні плівки, отримані наливом із лаків за температури 20 °C) із водяною парою. На ізотермах сорбції води наявні два режими (рис. 1). В області низових температур ізотерми є сигмоїдними кривими типу ізотерм II у класифікації БЕТ [2]. Підвищення температур супроводжується зміною форми ізотерм, і при  $P/P_s > 0,5$  вони стають лінійними. Перший режим можливо трактувати як процес багатшарової сорбції, при якому молекули води, сорбовані в початковій стадії, можуть взаємодіяти з активними центрами на поверхні полімеру. Наступні молекули при цьому утворюють асоціати з молекулами першого моношару, що призводить до виникнення структури псевдозрідженої води. Останній режим наближується до простої сорбції, яка супроводжується розчиненням. Коли  $P/P_s = 1,0$ , кількість сорбованої води в першому випадку становить 1,0...1,5, у другому – близько 0,7 % мас.

За звичайних температур смуга в ІЧ-спектрах, що відповідає за коливання гідроксильних груп у складі епоксидної смоли, зсувається від значень, властивих вільним ОН-групам (3600  $\text{cm}^{-1}$ ), до значень, характерних для груп, що утворили водневий зв'язок [5].

Підтвердженням впливу епоксидних смол на процес взаємодії з водою можуть слугувати дані по оцінці їх змочування (табл. 2) та адгезії льоду при багатоциклового приморожуванні (табл. 3). Ці дані

Особливо відчутно вказаний ефект є помітним при тривалій дії води у випадку багатоциклового заморожування. Адгезія льоду до епоксидного покриття за температури мінус 10 °С зростає з 6,9 кг/мм<sup>2</sup> у вихідному стані до понад 10 кг/см<sup>2</sup> вже після 20 циклів примерзання. У кремнійорганічних покриттів цей показник зростає з 2,2 до 4,7 кг/см<sup>2</sup> після 50 циклів. Фторопластові покриття стабільніші: збільшення адгезії після 50 циклів примерзання становить 0,4 кг/см<sup>2</sup>. Найкращі показники (за абсолютними значеннями та стабільністю) мають епоксикремнійорганічні покриття (0,7...0,3 кг/см<sup>2</sup>).

Таблиця 3 – Залежність адгезії льоду до покриттів від кількості циклів примерзання (за температури мінус 10 °С)

Покриття	Адгезія, кг/см <sup>2</sup> , за кількості циклів					
	1	10	20	30	40	50
Епоксидне	6,9	7,6	>10	>10	>10	>10
Фторопластове	6,5	6,5	6,4	6,6	6,8	6,9
Кремнійорганічне	2,2	2,8	3,0	3,8	4,6	4,7
Епоксикремнійорганічне	0,2	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3

Виконані дослідження свідчать про суттєву залежність стабільності експлуатаційних властивостей епоксидних матеріалів від їх структури та деструктуючих факторів зовнішнього середовища.

**Висновки.** Досліджено особливості формування структури епоксидних матеріалів залежно від технологічних факторів. Дано кількісну оцінку процесів взаємодії епоксидів з водою за різних температур, викладено фізико-хімічне обґрунтування процесів, що відбуваються. Показано вплив особливостей структури епоксидних покриттів на стійкість до тривалої дії води.

#### Список використаної літератури

1. Эпоксидные олигомеры и клеевые композиции / Ю. С. Зайцев, Ю. С. Кочергин, М. К. Пактер, Р. В. Кучер. – К., 1990. – 200 с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Химия, 1979. – 568 с.
3. Zubov P. I. Структура и свойства полимерных покрытий / П. И. Зубов, Л. А. Сухарева. – М., 1982. – 256 с.
4. Пащенко А. А. Вяжущие материалы ТИФ / А. А. Пащенко, В. П. Сербин. – К. : Вища школа, 1985. – 440 с.
5. Вода в полимерах / под ред. С. Роуланда ; пер. с англ. – М. : Мир, 1984. – 555 с.

Надійшла до редакції 15.09.2012.

*Bryhynets R. V., Sviderskyi V. A.*

*FEATURES OF INTERACTION IN WATER-EPOXY SYSTEM*

*The influence of the particular structure of epoxy coatings for resistance to prolonged action of water is showed. Peculiarities of structure formation of epoxy materials depending on technological factors are researched. The quantification of interaction of epoxy materials with water at different temperatures and the chemical study of the processes occurring at the same time is realized.*

**Keywords:** epoxy materials, interaction, structural characteristics changed.

#### References

1. Zaycev, Ju. S. Jepoksidnye oligomery i kleevye kompozicii [Epoxy oligomer and glue compositions] / Ju. S. Zaycev, Ju. S. Kochergin, M. K. Pakter, R. V. Kucher. – К., 1990. – 200 с.
2. Adamson, A. Fizicheskaja himija poverhnostej [Physical chemistry of surfaces] / A. Adamson. – М. : Himija, 1979. – 568 с.
3. Zubov, P. I. Struktura i svojstva polimernyh pokrytij [Structure and properties of polymeric coverings] / P. I. Zubov, L. A. Suhareva. – М., 1982. – 256 с.
4. Pashhenko, A. A. Vjazhushhie materialy TIF [The knitting materials TIF] / A. A. Pashhenko, V. P. Serbin. – К. : Vishha shkola, 1985. – 440 с.
5. Voda v polimerah [Water in polymers] / pod red. S. Roulenda ; per. s angl. – М. : Mir, 1984. – 555 с.