

## Розробка коалесцентів для лакофарбових матеріалів на основі іонних рідин – продуктів взаємодії діетаноламіну з неорганічними кислотами

Є. П. Левченко, О. С. Сverdlikovska, Д. О. Черваков, О. В. Черваков

*Синтезовано іонні рідини шляхом взаємодії діетаноламіну з ортофосфатною та борною кислотами для встановлення можливості заміни легких коалесцентів у складі лакофарбових матеріалів на іоногенні сполуки. Представлено результати дослідження впливу полімерних коалесцентів на основі іонних рідин на реологічні властивості воднодисперсійних лакофарбових матеріалів різної природи. Встановлено, що синтезовані коалесценти можна використовувати для модифікації властивостей лакофарбових матеріалів на основі поліуретанових та стирол-акрилових водних дисперсій. Показано, що продукт взаємодії діетаноламіну та борної кислоти у водних розчинах утворює іоногенну комплексну сполуку з уніполярною провідністю за іонами  $\text{OH}^-$ . Також встановлено, що при введенні до складу воднодисперсійних лакофарбових матеріалів розчини модифікаторів чинять розріджувачу дію. Проведено дослідження впливу іонних рідин на процес плівкоутворення водних дисперсій полімерів та пігментованих лакофарбових матеріалів на їх основі. Встановлено, що синтезовані іоногенні сполуки не поступаються за своєю ефективністю широко розповсюдженим традиційним промисловим коалесцентам типу Texanol<sup>®</sup>.*

*Таким чином, є підстави стверджувати про можливість заміни промислового коалесценту Texanol<sup>®</sup> у складі пігментованих воднодисперсійних лакофарбових матеріалів на основі стирол-акрилових та поліуретанових дисперсій на принципово нові синтезовані іоногенні модифікатори. Так, покриття з коалесцентом на основі іонної рідини діетаноламіноборату мають більш високий рівень умовної твердості, яка перевищує на 17 % показник твердості фарби, виготовленої на основі традиційного коалесценту типу Texanol<sup>®</sup>, не змінюючи її декоративні властивості, такі як колір та блиск.*

*Ключові слова: іонна рідина, діетаноламін, борна кислота, ортофосфатна кислота, коалесцент, лакофарбові матеріали.*

### 1. Вступ

Протягом двох останніх десятиліть попит на водно-дисперсійні лакофарбові матеріали (ВД ЛФМ) невідомо зростає. Це обумовлено низьким вмістом в їх складі легких органічних сполук (ЛОС), відсутністю неприємного запаху при нанесенні покриття, низькою токсичністю, вибухо- та пожежною безпечністю. При цьому за їх участю можливо отримувати покриття з достатньо високими бар'єрними властивостями, які здатні експлуатуватися як всередині приміщень, так і в умовах дії чинників довкілля. На основі ВД ЛФМ розроблені високо-ефективні покриття для захисту деревини (high-performance wood coatings). Можливе також створення ЛФМ спеціального призначення: для антикорозійно-

го захисту металевих конструкцій, їх захисту в дії полум'я та високих температур [1] для запобігання наростанню морських організмів на підводних поверхнях суден тощо.

Ці та інші властивості покриттів на основі ВД ЛФМ забезпечуються введенням до їх складу пігментів, наповнювачів та спеціальних функціональних добавок. До таких добавок належать пластифікатори, коалесценти, емульгатори, стабілізатори та диспергатори (ПАР), загущувачі та структурувальні добавки, піногасники, біоциди, гідрофобізатори, інгібітори корозії тощо [2]. Необхідність застосування тих чи інших добавок визначається вимогами до умов експлуатації покриттів на їх основі.

У ролі ряду функціональних добавок, зокрема пластифікаторів та коалесцентів, використовують ЛОС різної природи, які негативно впливають на здоров'я людини. Зниження вмісту ЛОС шляхом їх заміни на менш леткі добавки є одним з пріоритетних напрямків досліджень у лакофарбовій промисловості. При цьому область застосування іоногенних сполук у складі ВД ЛФМ обмежується компонентами стабілізуючих систем та окремими диспергаторами. Дослідження взаємодії іоногенних добавок з компонентами ВД ЛФМ дозволить у майбутньому розробляти багатофункціональні добавки з низькою леткістю для заміни традиційних ЛОС.

## **2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми**

Зважаючи на наявність сировинної бази, одним з перспективних напрямів досліджень є розробка коалесцентів – добавок, що підвищують здатність водних дисперсій до плівкоутворення, знижуючи мінімальну температуру плівкоутворення (МТП) їх високомолекулярної складової [2]. Переважна більшість досліджень області розробки нових функціональних добавок проводиться їх виробниками, а результати цих досліджень покладаються в основу науково-технічної літератури. У різний час у ролі коалесцентів було запропоновано використовувати низькомолекулярні органічні сполуки. Серед них N-метилпірролідон, алкілові етери поліетиленгліколю, поліетероспиртів та їх сумішей [3], леткі органічні розчинники у кількості, достатній для викликання набухання частинок плівкоутворювача [4], етери гліколів [5] та ін. Недоліком більшості подібних коалесцентів є їх леткість, що робить небажаним їх застосування з огляду необхідності створення та експлуатації екологічно чистих та безпечних для довкілля покриттів.

Протягом останніх двох десятиліть ведуться роботи з розробки нових ЛФМ різного призначення з низьким вмістом ЛОС. Для застосування у ЛФМ з низьким вмістом ЛОС запропоновано діетери гліцерину та дігліцерину [6] і моно- та дібензоати [7, 8].

Відомі також так звані «реактивні» коалесценти, які спрощують формування покриття, а потім реагують з макромолекулами плівкоутворювача, включаючись до складу плівки покриття. До таких сполук належать ацетоацетати [9], естери левулінової кислоти [10], гідроксиетилсульфон [11] тощо. Реактивні коалесценти у промисловості широко не застосовувалися переважно через високу ціну порівняно з традиційними ЛОС.

Аналіз [2–11] дозволяє стверджувати про доцільність розробки принципово нових коалесцентів на основі іоногенних органічних сполук. Такі сполуки – іонні рідини, які відносять до «зелених розчинників» з високим рівнем температури кипіння. Відомо їх використання як пластифікатори для композицій на основі термопластичних полімерів [12–15], зокрема полівінілхлориду [12] та поліметилметакрилату [13], полілактиду [15] та пластифікатори термопластичного крохмалю [16, 17].

Слід зазначити, що у роботі [12] досліджено пластифікацію полівінілхлориду рядом апротонних іонних рідин. Встановлено, що найефективнішими пластифікаторами є іонні рідини на основі тетраалкілфосфонію та тетраалкіламонію. Виявлено, що фосфонієві рідини показали також високу сумісність з полімером та практично не виділялися з нього при нагріванні. Автори зазначають також підвищену швидкість виділення іоногенних добавок у буферний розчин хлориду натрію порівняно з традиційними пластифікаторами. Але залишилося невирішеним питання, пов'язане з визначенням механізму протікання процесу.

У роботі [13] досліджено властивості поліметилметакрилату (ПММА), синтезованого у середовищі іонної рідини, а саме [bmim]PF<sub>6</sub>. Показано, що пластифікатор має відмінну сумісність з ПММА. Встановлено, що втрата маси при 300 °С розробленої авторами композиції з вмістом іонних рідин 50 % була значно меншою, ніж композиції з діоктилфталатом.

У роботі [15] розроблено ряд композицій полілактиду, пластифікованого тригексилтетрадецилфосфоній деканатом [thtdPh]deca та тетрафторборатом [thtdPh]BF<sub>4</sub>. Встановлено, що досліджувані іонні рідини, особливо [thtdPh]deca, знижують температуру склування полімеру. Причиною цього може бути сумісність іонних рідин з полілактидом. Показано, що модифікація іонними рідинами полімерних композицій приводить до зниження температури розкладання.

Автори [16] порівнювали пластифікуючу дію гліцерину, бутилметилімідазолій хлориду [bmim]Cl та їх суміші при пластифікації крохмалю. Встановлено, що крохмаль, що пластифікований ІР, має менше водопоглинання, модуль Юнга та значно більше видовження при розриві порівняно з крохмалем, що пластифікований гліцерином. Показано, що температура склування сухого крохмалю з [bmim]Cl менша за крохмаль з гліцерином (48 °С та 80 °С відповідно).

Результати досліджень розчинення та пластифікації крохмалю апротонними іонними рідинами більш повно розглянуто у [17]. Показано наявність властивості деяких іонних рідин з хлорид-аніоном руйнувати кристалічну структуру крохмалю, причому в окремих випадках зі зміною молекулярної маси молекул амілопектину.

Існуючі роботи свідчать про зростання інтересу наукового товариства до пластифікації полімерів ІР. Незважаючи на практичну значущість таких результатів, не розглянуто в достатній мірі процеси взаємодії полімерів з протонними ІР. Тобто, доцільним є проведення дослідження, присвяченого процесам взаємодії полімерних дисперсій з протонними ІР.

### 3. Мета і завдання дослідження

Метою роботи є синтез іонних рідин на основі продуктів взаємодії аміноспиртів та неорганічних кислот. Ці сполуки відзначатимуться меншою леткістю та, відповідно, будуть більш безпечними порівняно з широко розповсюдженими у промисловості коалесцентами на основі ЛОС.

Для досягнення поставленої мети вирішувалися наступні задачі:

– дослідити вплив іонних рідин на основі діетаноламіну, борної та ортофосфатної кислот на реологічні властивості поліуретанових та акрилових водних дисперсій;

– оцінити фізико-механічні властивості модифікованих плівкових матеріалів з метою прогнозування можливості їх використання у складі водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів.

### 4. Матеріали та методи синтезу іонних рідин і модифікації плівкових та лакофарбових матеріалів

Для синтезу діетаноламін борату (аміноестера борної кислоти) та діетаноламін фосфату використовували діетаноламін (ДЕА, 98 %), борну кислоту (х. ч.) та ортофосфатну кислоту (85 %) без додаткової очистки.

*Синтез діетаноламін борату (аміноестера борної кислоти).* Синтез діетаноламін борату (I) проводили за схемою (рис. 1).

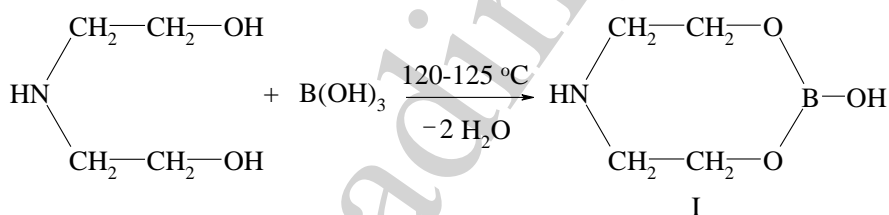


Рис. 1. Схема синтезу аміноестера борної кислоти (діетаноламін борату) (I)

До круглодонної колби об'ємом 100 мл при перемішуванні вносили 32,18 г (0,3 моль) діетаноламіну, 18,56 г (0,3 моль) борної кислоти та 35 мл дистильованої води. Суміш перемішували до повного розчинення кристалів борної кислоти, встановлювали на гліцеринову баню та проводили реакцію протягом 2 годин при 120–125 °С, при цьому воду виводили із зони реакції. Отримували 37,22 г (вихід 94,74 %) прозорої безбарвної в'язкої рідини, яка розчиняється у воді, частково у п-ксилолі та уайт-спіриті та не розчиняється у бутанолі, етилацетаті. рН 10 % водного розчину сполуки (I) складає 9,57.

FT-IR спектроскопію проводили за допомогою спектрометра AVATAR 370 FT-IR, діапазон вимірювання становив 4000–400 см<sup>-1</sup>, роздільвальна здатність 4 см<sup>-1</sup>; імітація плівки на пластині хлорид срібла.

На рис. 2 наведені дані FT-IR спектроскопії аміноестера борної кислоти (I).

У ІЧ-спектрі висушеного аміноестера борної кислоти (I) спостерігалися смуги поглинання в області частот 3354 см<sup>-1</sup>, 1636 см<sup>-1</sup>, 2968 та 2858 см<sup>-1</sup>, 1256 см<sup>-1</sup>, що відповідають –ОН та –NH групам, вуглеводневим фрагментам молекули діетаноламіну, зв'язку –C–N–C–, відповідно. Смуги 1414 см<sup>-1</sup> та

1102  $\text{cm}^{-1}$  є характеристичними смугами поглинання зв'язків В–О та С–О в органіборатах [19].

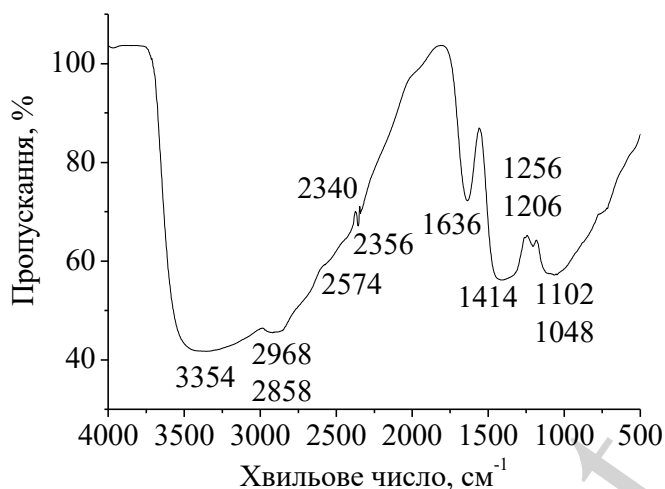


Рис. 2. ІЧ-спектр аміноестера борної кислоти (I)

Проведені кондукто- та рН-метричні дослідження показали, що у водних розчинах сполука (I) здатна переносити іони  $\text{OH}^-$  і являє собою іоногенну речовину структурної формули (II) з уніполярним типом електропровідності. Підтвердженням отримання іоногенної сполуки є високий рівень її іонної провідності ( $\sim 0,009 \text{ См/см}$ ) з практично 100 % числом переносу іона  $\text{OH}^-$  у водному розчині.

У зв'язку з цим слід вважати, що в якості коалесценту в роботі використовували іонну рідину загальної формули (II), схема утворення якої показана на рис. 3.

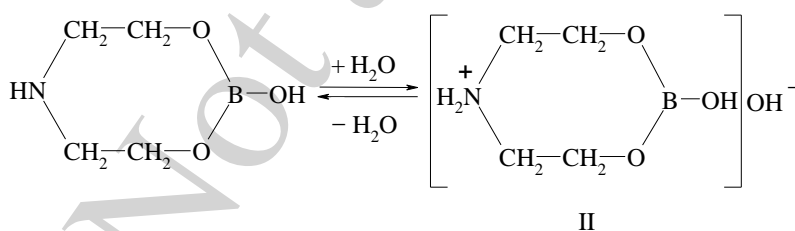


Рис. 3. Схема комплексоутворення діетаноламін борату (II) у воді

*Синтез діетаноламін фосфату.* Синтез діетаноламін фосфату (III) відбувався за схемою (рис. 4).

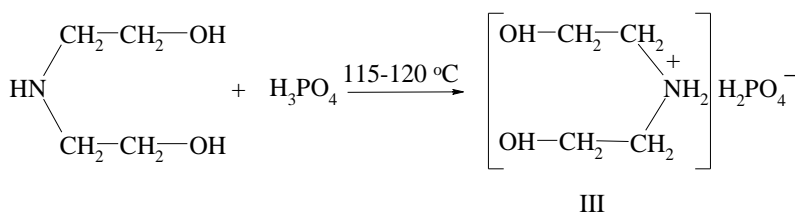


Рис. 4. Схема синтезу діетаноламін фосфату (III)

До круглодонної колби об'ємом 500 мл, обладнаної мішалкою та термометром, вносили 107,99 г (1,006 моль) діетаноламіну, встановлювали її на льодяну баню та перемішували протягом 5 хвилин для попереднього охолодження.

За допомогою крапельної лійки до колби при активному перемішуванні повільно додавали 115,98 г (1,006 моль) ортофосфатної кислоти (ОФК). Після цього колбу поміщали в гліциринову баню та проводили реакцію при температурі 115–120 °С протягом двох годин.

Вихід цільового продукту III склав 94,2 % від теоретично можливого. Діетаноламін фосфат (2,2'-імінобіс-етанол фосфат) добре розчиняється у воді, слабо – у ізопропанолі, бутанолі та бутилацетаті, не розчиняється в п-ксилолі та уайт-спіриті. рН 10 % водного розчину 4,22.

На рис. 5 наведено результати ІЧ-спектроскопії діетаноламін фосфату (III).

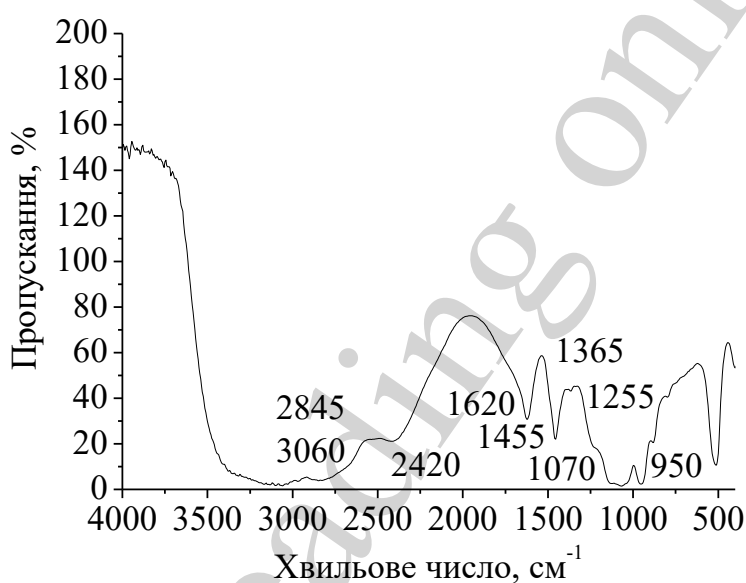


Рис. 5. ІЧ-спектр діетаноламін фосфату (III)

Спектр характеризується наявністю характерних смуг поглинання групи  $R_2NH_2^+$  ( $2420\text{ cm}^{-1}$ ), вторинних амінів ( $1620\text{ cm}^{-1}$ ), фрагментів  $-CH_2-$  вуглеводневого радикалу ( $2845\text{ cm}^{-1}$  та  $1455\text{ cm}^{-1}$ ) та гідроксильних груп ( $3060\text{ cm}^{-1}$  та  $1365\text{ cm}^{-1}$ ). Ортофосфатна кислота проявляється піком  $P=O$  групи ( $1225\text{ cm}^{-1}$ ), піками в області  $1100\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ , що відповідають коливанням  $PO_4^{3-}$ ,  $HPO_4^{2-}$  та  $H_2PO_4^-$ .

Модифікація ВД ЛФМ іонними рідинами. В якості об'єктів для модифікації були обрані поліуретанові та стирол-акрилові водні дисперсії. Зокрема акрил-уретанова аніонна дисперсія Неорас Е-106 (IV), суміш Неорас Е-106 (Нідерланди) з акрил-уретановою гібридна дисперсія Joncryl HYB-6336, Нідерланди (у масовому співвідношенні 70:30 відповідно) (V) та стирол-акрилова дисперсія марки Tritex SA-50, Туреччина (VI).

Реологічні характеристики модифікованих водних дисперсій визначали з використання віскозиметра Брукфілда (Мур V1-062, виробник OHAUS США) [18].

Плівки покриттів отримували за методиками, наведеними в ГОСТ 8832-76, зовнішній вигляд оцінювали за ISO 4628-1, твердість визначали згідно ДСТУ ISO 1522:2015.

Суміщення водних дисперсій досліджених полімерів, штатного коалесценту Texanol<sup>®</sup> США та іонних рідин відбувалося при кімнатній температурі (20–25 °С) та перемішуванні з використанням дисольвера Biuged BGD 750/1 Китай при швидкості оберту фрези 120 об/хв.

## 5. Результати дослідження впливу іоногенних модифікаторів на реологічні та фізико-механічні властивості лакофарбових матеріалів

### 5.1. Вплив іоногенних модифікаторів на реологічні властивості водних дисперсій

Для оцінки можливості застосування іоногенних модифікаторів у складі воднодисперсійних лакофарбових матеріалів потрібно було дослідити вплив синтезованих іонних рідин на реологічні властивості водних дисперсій полімерів.

Модифікацію водних дисперсій проводили шляхом додавання в їх об'єм по краплях при перемішуванні та при температурі 20–25 °С 10 % водних розчинів діетаноламін борату (II) та діетаноламін фосфату (III). Кількість розчину коалесцента для модифікації розраховувалось у відсотках по відношенню до сухого залишку водної дисперсії.

Залежність динамічної в'язкості водних дисперсій від вмісту модифікаторів наведено на рис. 6–8.

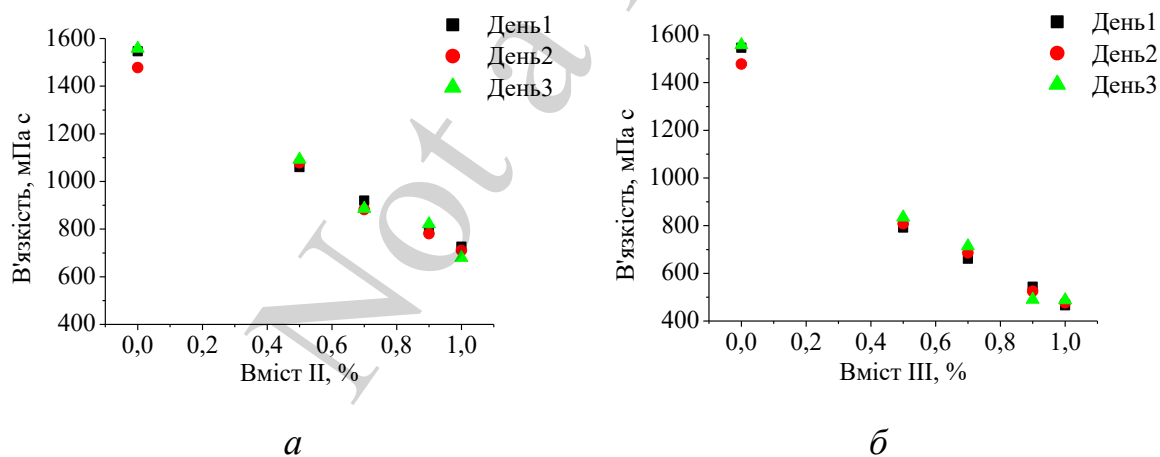


Рис. 6. Залежність динамічної в'язкості стирол-акрилової водної дисперсії марки Tritex SA-50 від вмісту в її складі: *а* – діетаноламін борату; *б* – діетаноламін фосфату

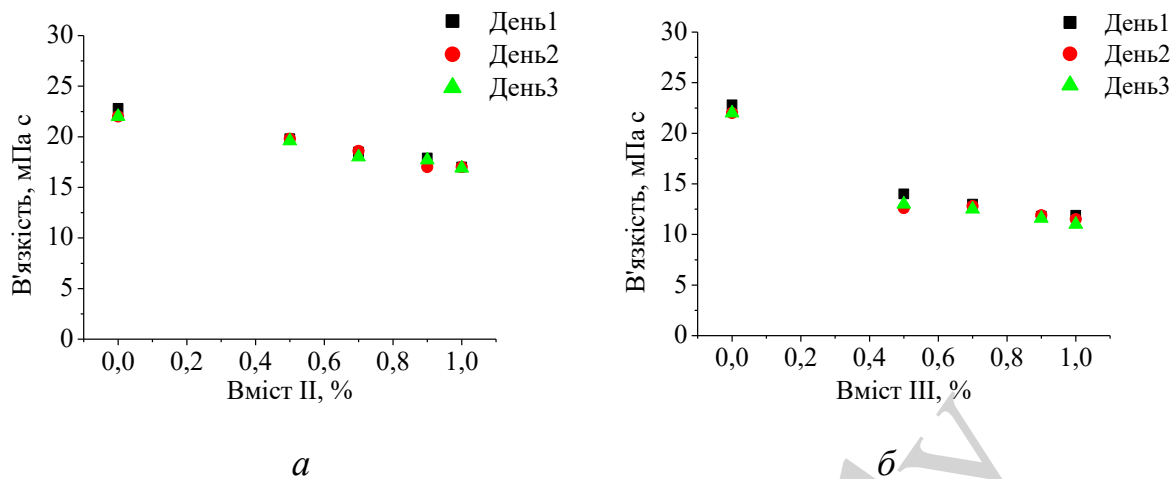


Рис. 7. Залежність динамічної в'язкості акрил-уретанової водної дисперсії марки Неорас Е-106, від вмісту в її складі: *а* – діетаноламін борату (II); *б* – діетаноламін фосфату (III)

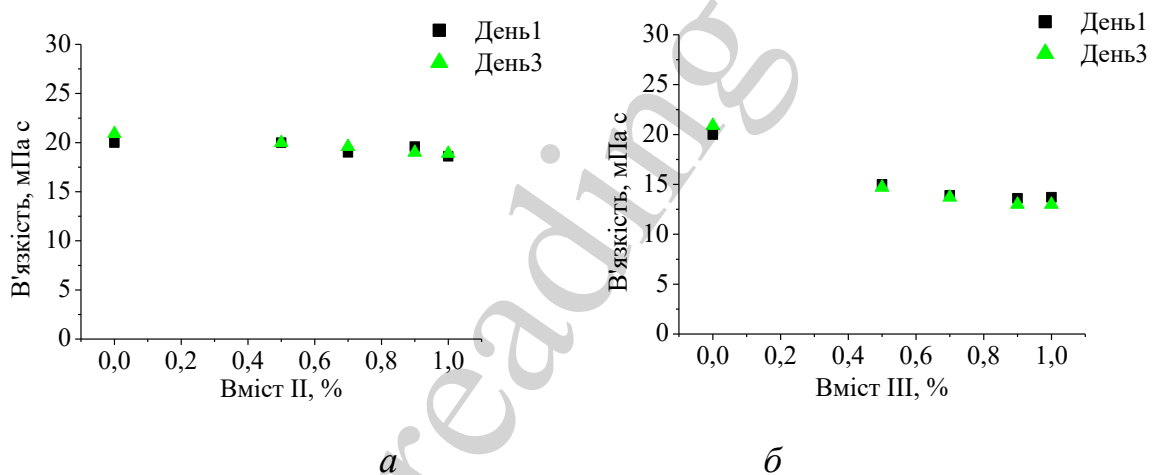
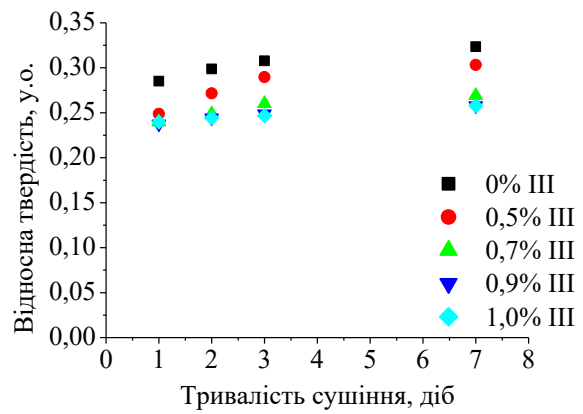
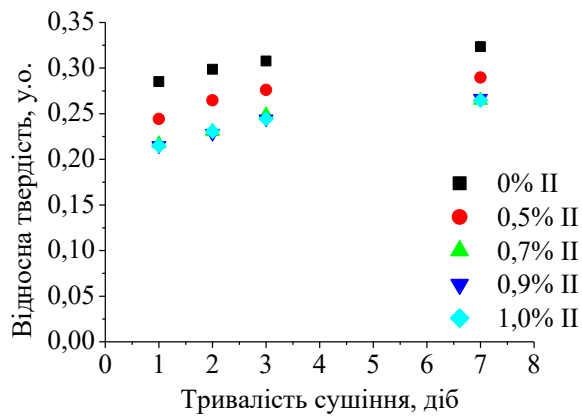


Рис. 8. Залежність динамічної в'язкості суміші поліуретанових водних дисперсій Неорас Е-106 та Joncryl HUB 6336 (70:30 мас. %) від вмісту в її складі: *а* – діетаноламін борату (II); *б* – діетаноламін фосфату (III)

## 5. 2. Порівняльний аналіз фізико-механічних властивостей модифікованих плівкових матеріалів

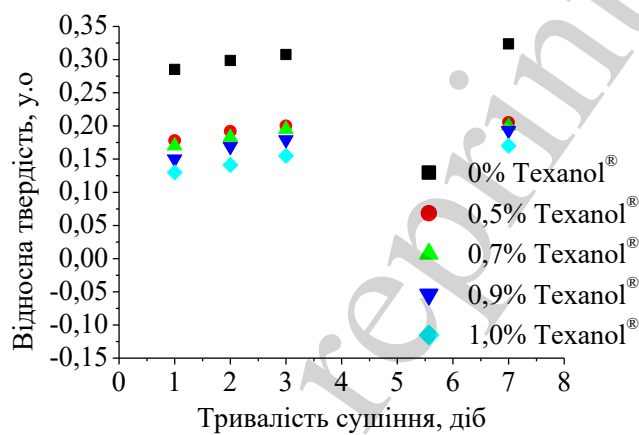
Для оцінки ефективності іонних рідин у ролі коалесцентів було проведено порівняльний аналіз твердості плівок покриттів, модифікованих іоногенними та неіоногенним коалесцентами. Результати порівняльного аналізу твердості плівок покриття, модифікованих іоногенними коалесцентами – діетаноламін боратом (II) та діетаноламін фосфатом (III), – та широко розповсюдженим промисловим коалесцентом Texanol<sup>®</sup> (2,2,4-триметил-1,3-пентандіол моноізобутират,  $T_{кип}=254\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) наведено на рис. 9–11.





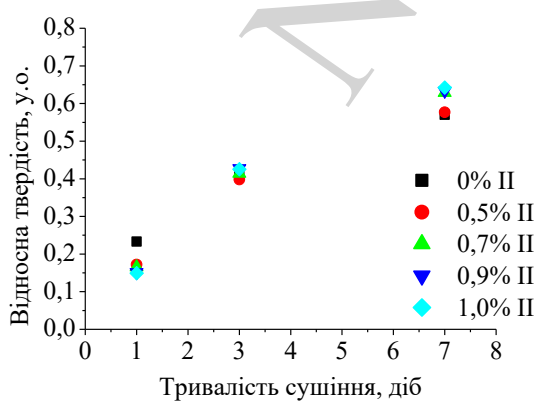
*a*

*б*

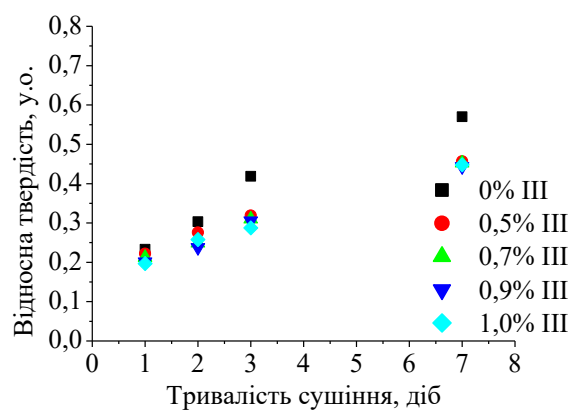


*в*

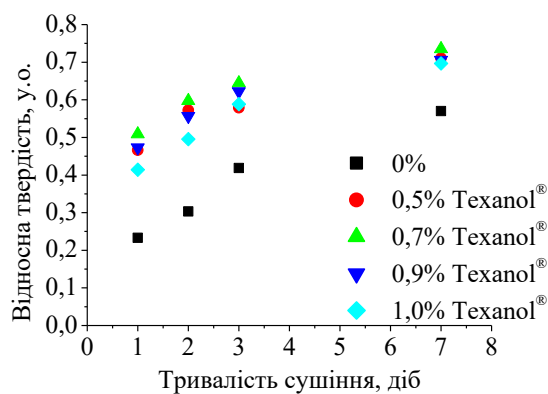
Рис. 9. Залежність твердості плівок покриття на основі стирол-акрилової дисперсії Tritex SA-50 від вмісту коалесцентів: *a* – II; *б* – III; *в* – Texanol<sup>®</sup>



*a*

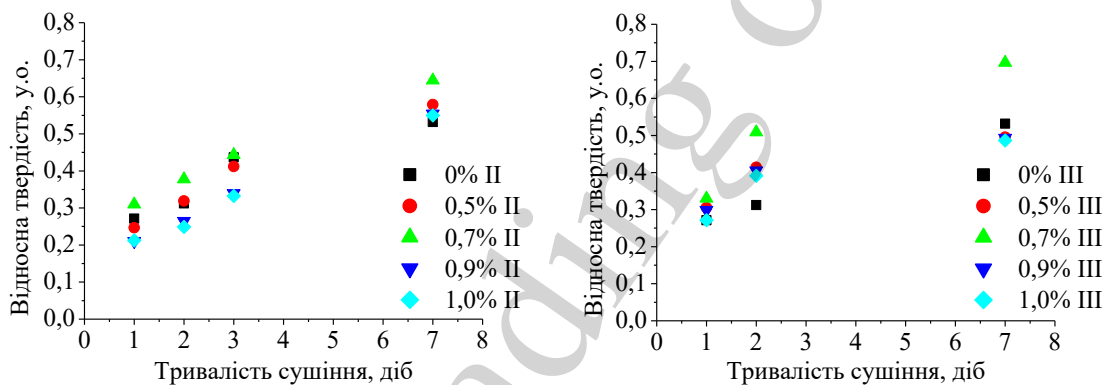


*б*



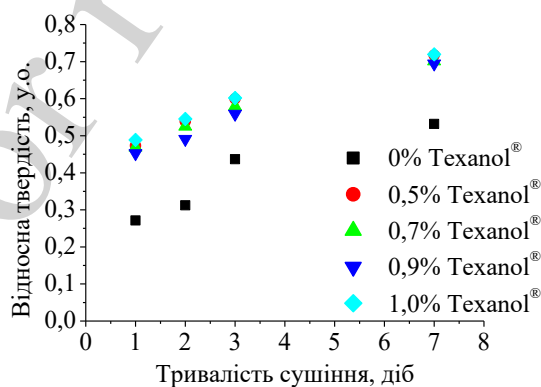
в

Рис. 10. Залежність твердості плівок покриття на основі акрил-уретанової дисперсії Neoras E-106 від вмісту коалесцентів: *a* – II; *б* – III; *в* – Texanol<sup>®</sup>



*a*

*б*



в

Рис. 11. Залежність твердості плівок покриття на основі суміші поліуретанових дисперсій Neoras E-106 та Joncryl HYB 6336 = 70:30 мас. % від вмісту коалесцентів: *a* – II; *б* – III; *в* – Texanol<sup>®</sup>

У ході дослідження було проведено порівняння впливу традиційного коалесцента Texanol<sup>→</sup> та іоногенного коалесцента діетаноламін борату (II) на властивості пігментованого лакофарбового матеріалу, виготовленого на основі стирол-акрилової водної дисперсії типу Tritex SA-50 (табл. 1, 2).

Таблиця 1

Порівняння складу досліджених пігментованих художніх фарб білого кольору

| № | Компонент  | Стандартна фарба, масових частин, мас. % | Фарба з іоногенним коалесцентом, мас. % |
|---|--|--|---|
| 1 | Плівкоутворювач (Tritex SA-50)   | 47,6                                     | 47,3                                    |
| 2 | Пігмент (TiO <sub>2</sub> )  | 16,6                                     | 16,5                                    |
| 3 | Наповнювач (Кальцит 3)   | 5,7                                      | 5,7                                     |
| 4 | Пропіленгліколь  | 5,7                                      | 5,7                                     |
| 5 | Добавки (біоцид, піногасник, загущувач, диспергатор, модифікатор реології) | 1,5                                      | 1,4                                     |
| 6 | Texanol <sup>®</sup>   | 0,6                                      | –                                       |
| 7 | Розчин діетаноламін борату (II)  | –  | 1,2                                     |
| 8 | Вода   | 22,3                                     | 22,2                                    |

Таблиця 2

Порівняльні властивості зразків художньої фарби білого кольору

| № | Показник   | Немодифікована фарба (вміст Texanol <sup>→</sup> – 2,4 %*) | Модифікована фарба (вміст діетаноламін борату (II) – 0,5 %*) | Нормативний документ, за яким здійснюється контроль |
|---|--|--|--|---|
| 1 | Зовнішній вигляд покриття                        | Однорідна поверхня без кратерів та зморшок                 |  | ISO 4628-1  |
| 2 | Колір  | В межах допустимого  |  | ISO 3668  |
| 3 | Масова частка нелетких речовин                   | 50,47  | 49,17  | ISO 3251  |
| 4 | Час висихання до ступеня 3, год                  | 2  | 2  | ДСТУ ISO 9117-1, ДСТУ ISO 9117-3, ДСТУ ISO 9117-6   |
| 5 | Ступінь перетирання, мкм                         | 25   | 25   | ДСТУ ISO 1524                                       |
| 6 | Твердість покриття за маятниковим приладом, у.о. | 0,18   | 0,21   | ДСТУ ISO 1522-2015                                  |
| 7 | Блиск покриття, %                                | 72   | 71   | ISO 2813:2014                                       |

Примітка: кількість коалесценту для модифікації розраховувалось у відсотках по відношенню до сухого залишку водної дисперсії

## 6. Обговорення результатів дослідження реологічних властивостей ЛФМ та фізико-механічних властивостей покриттів

В результаті модифікації водних дисперсій досліджених полімерів, коалесцентом марки Texanol<sup>↗</sup> та іонними рідинами отримували однорідні дисперсії, без наявних ознак можливого утворення осаду. Введення до дисперсій іоногенних коалесцентів призводить до значного зменшення динамічної в'язкості стиrol-акрилової дисперсії Tritex SA-50 та акрил-уретанової водної дисперсії марки Neoras E-106 та сумішей поліуретанових дисперсій (рис. 6–8). При цьому в якості іоногенних коалесцентів використовували іонні рідини II, III у вигляді 10 % водних розчинів.

Виключенням з цього правила є показники динамічної в'язкості суміші поліуретанових водних дисперсій Neoras E-106 та Joncryl HUB 6336 (70:30 мас. %), модифікованої діетаноламін боратом (II) (рис. 8, а). Слід відмітити, що більш ефективним розріджувачем досліджуваних водних дисперсій є діетаноламін фосфат (III). Як правило, в'язкість усіх досліджуваних водних дисперсій, при умові їх модифікації іонними рідинами, стабілізувалася на 3 день.

При визначенні ефективності зниження динамічної в'язкості дисперсій, як витікає з отриманих результатів, закономірним є модифікацію полімерних дисперсій проводити 10 % водними розчинами IP. Неможливість визначити причини аномальної незалежності динамічної в'язкості суміші Neoras E-106 та Joncryl HUB-6336 від вмісту діетаноламін борату в рамках даного дослідження породжує потенційно цікавий напрям подальших досліджень.

В результаті аналізу впливу модифікаторів різної природи на твердість плівок покриттів встановлено, що запропоновані коалесценти при концентрації 0,5 % за своєю модифікуючою дією не поступаються Texanol<sup>↗</sup>. Однак при умові використання в складі стиrol-акрилової водної дисперсії типу Tritex SA-50, мають суттєві переваги над використанням промислового типу Texanol<sup>↗</sup>. Слід відмітити, що при використанні як Texanol<sup>↗</sup>, так і нових іоногенних коалесцентів (при концентрації 0,5 %) утворювалися прозорі гомогенні плівки покриття без наявності дефектів у вигляді кратерів, шагрени, спучень або тріщин.

Покриття, отримані на основі поліуретанової дисперсії Neoras E-106 із вмістом діетаноламін борату (II) 0,7–1,0 %, були частково мутними, а при концентрації 1,0 % липкими на дотик. Це може бути свідченням його обмеженої сумісності полімерними плівкоутворювачами даної водної дисперсії.

Одночасно покриття отримані з суміші поліуретанових дисперсій Neoras E-106:Joncryl HUB 6336 (70:30 мас. %) не виявляли ознак несумісності у всьому діапазоні (0,5-1,0 %) використаних іоногенних коалесцентів (діетаноламін борату (II), фосфату (III) та Texanol<sup>↗</sup>).

Таким чином, показана можливість використання іонних рідин як коалесцентів у складі водних дисперсій полімерів, при цьому за модифікуючою дією вони не поступаються промисловим типу Texanol<sup>↗</sup>. Однак при цьому необхідно тестування запропонованих іоногенних коалесцентів на сумісність з полімерними плівкоутворювачами та ПАР (катіонного, аніонного або неіоногенного типу) або захисними колоїдами, які використовуються для стабілізації водних дисперсій полімерів.

При порівнянні властивостей пігментованих лакофарбових матеріалів, модифікованих коалесцентами різної природи (табл. 1, 2), встановлено, що використання іонної рідини – діетаноламін борату (II) в якості коалесцента дозволяє отримувати покриття з більш високим рівнем умовної твердості, яка перевищує на 17 % фарби, не змінюючи її декоративні властивості: колір та блиск.

Обмеження, притаманні цьому дослідженню, – це можливість використання запропонованих добавок тільки для модифікації властивостей водних розчинів або дисперсій полімерних матеріалів та плівкоутворюючих систем на їх основі.

Недоліком роботи є відсутність інформації про механізм коалесценції полімерних частинок досліджуваних водних дисперсій за участю діетаноламін борату (II) та фосфату (III). Ці недоліки можуть бути успішно усунені при проведенні подальших досліджень, зокрема на модельних системах та з використанням сучасних методів дослідження (електронної мікроскопії плівок покриттів на різних стадіях їх формування, диференційної скануючої калориметрії для вивчення фазових переходів у модифікованих боратами полімерних матеріалах та ін.).

Подальшим розвитком цього дослідження можуть бути роботи з більш детального визначення механізму взаємодії синтезованих іонних рідин з водними дисперсіями різного складу, у тому числі з модельними дисперсіями. Також доцільними є дослідження взаємодії водних дисперсій та продуктів реакції інших аміноспиртів з мінеральними кислотами.

## **7. Висновки**

1. Синтезовані іонні рідини суттєво впливають на змінення реології водних дисперсій різного типу. Динамічна в'язкість водних дисперсій при введенні синтезованих сполук знижувалася у всіх дослідах. Так, при модифікації Tritex SA-50 діетаноламін боратом та діетаноламін фосфатом динамічна в'язкість за вмісту модифікатора 1% знижувалась більш ніж удвічі. При модифікації Neorac E-106 діетаноламін боратом в'язкість знижувалась на 23 %, а при модифікації діетаноламін фосфатом – на 51 %. В'язкість суміші Neorac E-106 та Joncryl NYB 6336 (70:30 мас. %) при модифікації діетаноламін боратом знижувалась на 8 %, при модифікації діетаноламін фосфатом – на 35 %. Це явище можна пояснити взаємодією модифікаторів з компонентами дисперсій та їх розрідження через використання розчинів IP. При цьому з часом не відбувається структурування водних дисперсій різного типу.

2. Порівняння фізико-механічних і декоративних властивостей плівок на основі модифікованих водних дисперсій та пігментованого ЛФМ з плівками, отриманих на основі традиційного леткого коалесцента, дозволяє стверджувати про ефективність в якості модифікатору синтезованих іонних рідин. Про це свідчить те, що твердість плівки пігментованого матеріалу, модифікованого діетаноламін боратом, перевищує твердість плівок матеріалу з летким коалесцентом на 0,3 у.о. При цьому декоративні властивості (колір, блиск та зовнішній вигляд) покриття залишались незмінними. Це свідчить про можливість спрямованого регулювання експлуатаційних характеристик лакофарбових складів на основі стирол-акрилових та поліуретанових водних дисперсій шляхом використання в якості коалесцентів іонні рідини класу діетаноламін боратів та фосфатів.

## Література

1. Potapov, A. M., Simbirkina, A. N., Chervakov, O. V., Kisel', V. M. (2016). Development and Prospects of the Application of Syntactic Foam Plastics as Heat-Shielding Materials in Space-Rocket Technologies. *Materials Science*, 52 (1), 1–8. doi: <https://doi.org/10.1007/s11003-016-9919-z>
2. Zarras, P., Soucek, M., Tiwari, A. (Eds.) (2020). *Handbook of Waterborne Coatings*. Elsevier. doi: <https://doi.org/10.1016/c2017-0-00208-2>
3. Lu, Y.-Y., Tseng, C.-M., Bunker, J. E., Coopriker, T. E., Most, R. W., Stanich, G. J. (1993). Pat. No. 5,461,125 USA. Waterborne core-shell latex polymers. No. 56,380. declared: 30.04.1993; published: 24.10.1995. URL: <https://patents.google.com/patent/US5461125A/en?q=5461125>
4. Razavi, H. A. (1994). Pat. No. 5,629,365 USA. UV-absorbing polymer latex. No. 360,828. declared: 06.01.1994; published: 13.05.1997. URL: <https://patents.google.com/patent/US5629365A/en?q=5629365>
5. Tabakovic, R. (1999). Pat. No. 6,194,479 USA. Latex foam. No. 09,365,087. declared: 30.07.1999; published: 27.02.2001. URL: <https://patents.google.com/patent/US6194479B1/en?q=09365087>
6. Van Dyk, A. K., Tulchinsky, M. L. (2011). Pat. No. 2012/0,052,210 A1 USA. Coalescent for aqueous compositions. No. 13/191,501. declared: 27.07.2011, published: 01.05.2012. URL: <https://patents.google.com/patent/US20120052210A1/en?q=20120052210>
7. Arendt, W. D., McBride, E. (2011). Pat. No. 2,823,206 CA. New dibenzoate plasticizer/coalescent blends for low voc coatings. No. 2012/092370. declared: 28.12.2011; published: 24.05.2016. URL: <https://patents.google.com/patent/CA2823206C/en?q=2823206>
8. Arendt, W. D., McBride, E. (2012). Pat. No. AU2013221582B2. Monobenzoate useful as a plasticizer/coalescent in polymeric dispersions. No. 61/598,372. declared: 14.02.2012; published: 22.08.2014. URL: <https://patents.google.com/patent/AU2013221582B2/en?q=2013221582>
9. Emmons, W. D., Bors, D. A., Kielbania, Jr, A. J. (1992). Pat. No. 5,349,026 USA. Reactive coalescents. No. 979,118. declared: 20.11.1992; published: 20.09.1994. URL: <https://patents.google.com/patent/US5349026A/en?q=5%2c349%2c026>
10. Bloom, P. D. (2007). Pat. No. 2010/0216915 A1 USA. Levulinic acid ester derivatives as reactive plasticizers and coalescent solvents. No. 11/655,894. declared: 22.01.2007; published: 26.08.2010. URL: <https://patents.google.com/patent/US20100216915A1/en?q=2010%2f0216915>
11. Kaur, J., Krishnan, R., Ramalingam, B., Jana, S. (2020). Hydroxyethyl sulfone based reactive coalescing agents for low-VOC waterborne coatings. *RSC Advances*, 10 (29), 17171–17179. doi: <https://doi.org/10.1039/d0ra00753f>
12. Rahman, M., Shoff, H. W., Brazel, C. S. (2005). Ionic Liquids as Alternative Plasticizers for Poly(vinyl chloride): Flexibility and Stability in Thermal, Leaching, and UV Environments. *Ionic Liquids in Polymer Systems*, 103–118. doi: <https://doi.org/10.1021/bk-2005-0913.ch007>

13. Scott, M. P., Brazel, C. S., Benton, M. G., Mays, J. W., Holbrey, J. D., Rogers, R. D. (2002). Application of ionic liquids as plasticizers for poly(methyl methacrylate). *Chemical Communications*, 13, 1370–1371. doi: <https://doi.org/10.1039/b204316p>
14. Ueki, T., Watanabe, M. (2012). Polymers in Ionic Liquids: Dawn of Neoteric Solvents and Innovative Materials. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 85 (1), 33–50. doi: <https://doi.org/10.1246/bcsj.20110225>
15. Park, K. I., Xanthos, M. (2007). Ionic liquids as additives for thermoplastics. In *ANTEC 2007 Plastics: Annual Technical Conference Proceedings*, 2675–2679. URL: [https://www.researchgate.net/publication/242538039\\_Ionic\\_liquids\\_as\\_additives\\_for\\_thermoplastics](https://www.researchgate.net/publication/242538039_Ionic_liquids_as_additives_for_thermoplastics)
16. Sankri, A., Arhaliass, A., Dez, I., Gaumont, A. C., Grohens, Y., Lourdin, D. et. al. (2010). Thermoplastic starch plasticized by an ionic liquid. *Carbohydrate Polymers*, 82 (2), 256–263. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.04.032>
17. Wilpiszewska, K., Spychaj, T. (2011). Ionic liquids: Media for starch dissolution, plasticization and modification. *Carbohydrate Polymers*, 86 (2), 424–428. doi: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.06.001>
18. ISO 2555:2018. Plastics – Resins in the liquid state or as emulsions or dispersions – Determination of apparent viscosity using a single cylinder type rotational viscometer method (2018). International Organization for Standardization. URL: <https://www.iso.org/ru/standard/70023.html>
19. Zhongyi, H., Liping, X., Liang, Q., Sheng, H., Aixi, C., Jianwei, Q., Xisheng, F. (2013). Tribological properties and hydrolysis stability study of benzothiazole borate derivative. *Lubrication Science*, 26 (2), 81–94. doi: <https://doi.org/10.1002/ls.1230>
20. Котенева, И. В., Сидоров, В. И., Мясоедов, Е. М. (2013). О взаимодействии борной кислоты с моно- и диэтаноламинами. *Химическая промышленность сегодня*, 8, 35–40.