

Комаха В. О.,
Свідерський В. А.

ЦІЛЬОВЕ МОДИФІКУВАННЯ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

З метою максимального використання потенціалу українських родовищ карбонатів у вигляді білих мінеральних наповнювачів у складі водно-дисперсійних фарб були вивчені властивості та можливість їх модифікування методом механохімічної активації поверхні в присутності поверхнево-активних речовин. Встановлено, що за допомогою оптимальних концентрацій модифікатора змінюється ліофільний баланс наповнювачів, збільшується площа їх поверхні, а також поліпшуються фільтраційні властивості по відношенню до органічних матеріалів.

Ключові слова: карбонатний наповнювач, питома поверхня, полімерофільність, модифікація, ПАР.

1. Вступ

Природна крейда — один з найпоширеніших білих пігментів-наповнювачів для полімерних композиційних матеріалів [1]. Для використання крейди в якості функціонального наповнювача водно-дисперсійних фарб (ВДФ) з покращеними експлуатаційними властивостями необхідно досягти високого ступеня змочування крейди полімером, підвищити адгезію на межі поділу фаз полімер — наповнювач, зменшити схильність її частинок до агломерації.

В зв'язку із цим, модифікування карбонатів кальцію є досить актуальним, оскільки дозволить більш ефективно використовувати потенціал крейди як наповнювача ВДФ [2].

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

У хімічній технології накопичений багатий досвід використання поверхнево-активних модифікаторів для розробки композиційних матеріалів [3, 4]. Так, в роботі [5] показано, що поліпшити властивості композитів на основі стирол-бутадієновий латексів можна шляхом їх наповнення нанодисперсними карбонатами кальцію модифікованими силанами в безводному етанолі. При цьому кремнійорганічні агенти проявляли найбільшу ефективність тільки при великих концентраціях (до 5 мас. %). Питанням дослідження взаємодії в системах карбонат кальцію — полімер також присвячена публікація [6]. Авторами вивчено вплив модифікації карбонату кальцію компаундом стеаринової кислоти і силану на його взаємодію з полідиметилсилоксановими смолами. Однак цей спосіб є досить енерговитратним, так як відбувається при високих температурах 105–125 °С.

В розглянутих випадках активація поверхні наповнювачів дозволяє цілеспрямовано змінювати властивості композиційних матеріалів на їх основі: підвищувати міцність, стійкість до ударів та стирання, тощо. Однак, детальних досліджень попереднього модифікування мінеральних наповнювачів з метою їх введення до складу ВДФ не проводилось.

При поверхневій обробці крейди необхідно враховувати кількість введеного модифікатора для максимального підвищення взаємодії в системі полімер-наповнювач, з одного боку, та попередження утворення агломератів у розчиннику, з іншого [7]. Можливість регулювання властивостей модифікованих крейд та оцінка їх впливу на якість ВДФ вимагає детального вивчення.

3. Об'єкти, мета та задачі дослідження

Об'єктами дослідження виступали карбонатні наповнювачі вітчизняних родовищ, представлені природними осадовими збагаченими крейдами.

Мета досліджень — встановити закономірності та особливості зміни властивостей карбонатних наповнювачів в залежності від концентрації модифікатора.

Для досягнення мети було поставлено наступні завдання:

- 1) провести модифікування карбонатних наповнювачів;
- 2) порівняти вихідні та модифіковані наповнювачі за показниками коефіцієнта фільтрації, питомої ефективної поверхні та коефіцієнта гідрофільності;
- 3) встановити залежності між концентрацією модифікатора та властивостями модифікованих матеріалів.

4. Матеріали та методи дослідження властивостей модифікованих карбонатних наповнювачів

В якості карбонатних наповнювачів обрано вітчизняні осадові крейди: МТД-2 (ВАТ «Суmiaгропромбуд»); ММС-1 (ЗАТ «Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів»); ММС-2 (ВАТ «Слов'янський крейдовапняний завод»); КН-5 (ЗАТ «Волчяровський завод карбонатних наповнювачів»).

Як модифікатор використано водно-спиртовий розчин метилсиліконату калію ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$), що являє собою кремнійорганічну аніонну ПАР.

Модифікування карбонатів проводили в лабораторних кульових млинах (потужність — 300 Вт, швидкість — 200–600 об/хв.) шляхом їх диспергування

у присутності різних концентрацій модифікатора протягом 45–50 хв.

Ефект модифікування крейди визначали шляхом вимірювання коефіцієнта гідрофільності, коефіцієнтів фільтрації по воді та бензолу, ефективної питомої поверхні по воді та бензолу за методиками [8, 9]. Вимірювання проводили на приладі для визначення коефіцієнта фільтрації і капілярного просочування пористих і дисперсних матеріалів [10].

5. Результати досліджень властивостей модифікованих карбонатних наповнювачів

Вибір модифікатора обумовлений позитивним зарядом поверхні крейди. Метилсилікат калію є аніоноактивною ПАВ, яка у водних розчинах дисоціює на гідроксид калію і кремнійорганічний аніон. Останній може взаємодіяти з поверхнею наповнювача з утворенням нерозчинних солей.

На процеси змочування карбонатних наповнювачів як полярними, так і неполярними рідинами суттєво впливає мікроструктура частинок (форма, розміри, пористість). Оцінку впливу цих факторів визначали за зміною коефіцієнта фільтрації (K_f) дисперсних систем. Значення K_f для досліджуваних крейд змінюються в межах від 0,191 до 0,243 та 0,454 до 0,541 · 10⁻⁶ см³ · с/г відповідно по воді та по бензолу. Для неполярних рідин K_f дещо вищий, ніж для полярних, що пов'язано з різною в'язкістю води та бензолу (0,600 і 0,894 · 10³ Па · с відповідно). Для модифікованих крейд значення K_f для полярних рідин зменшуються на 10–20% від початкового рівня, а для неполярних — навпаки, зростають на 8–15% (рис. 1).

Зменшення K_f по воді можна пояснити підвищенням дисперсності і щільності упаковки частинок карбонатів, зменшенням ступеня їх агрегованості та розміру капілярів у міжчастинковому просторі. З цього випливає, що модифікування карбонатів метилсилікатом калію змінює енергетичний стан їх поверхні, а це прямо пропорційно впливає на їх питому поверхню. На рис. 2 наведені криві, що описують залежність значень питомої ефективної поверхні по відношенню до води та бензолу від масової частки модифікатора.

За показником ефективної питомої поверхні як за водою, так і за бензолом вихідні карбонати утворюють наступний ряд в порядку зменшення: ММС-1 > КН-5 > МТД-2 > ММС-2. Значення питомої ефективної поверхні модифікованих крейд по відношенню до неполярних рідин збільшується на 25–35% в залежності від марки крейди. При чому, як видно з рис. 2, максимально ефективною є концентрація модифікатора — 0,5 мас. %.

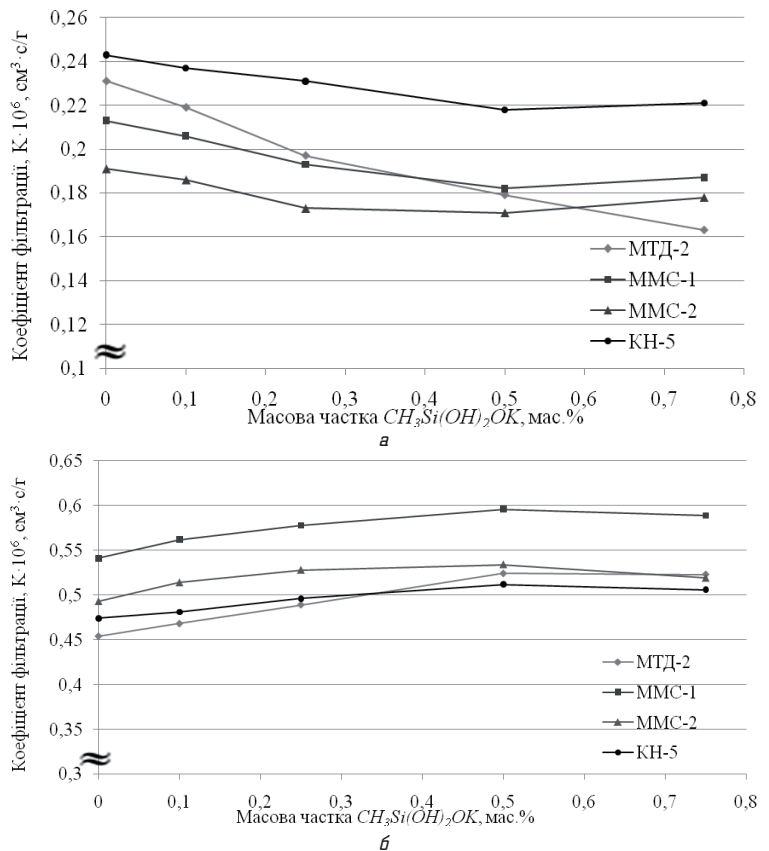


Рис. 1. Залежність коефіцієнтів фільтрації карбонатних наповнювачів модифікованих $CH_3Si(OH)_2OK$ по воді (а) та бензолу (б) від масової частки модифікатора

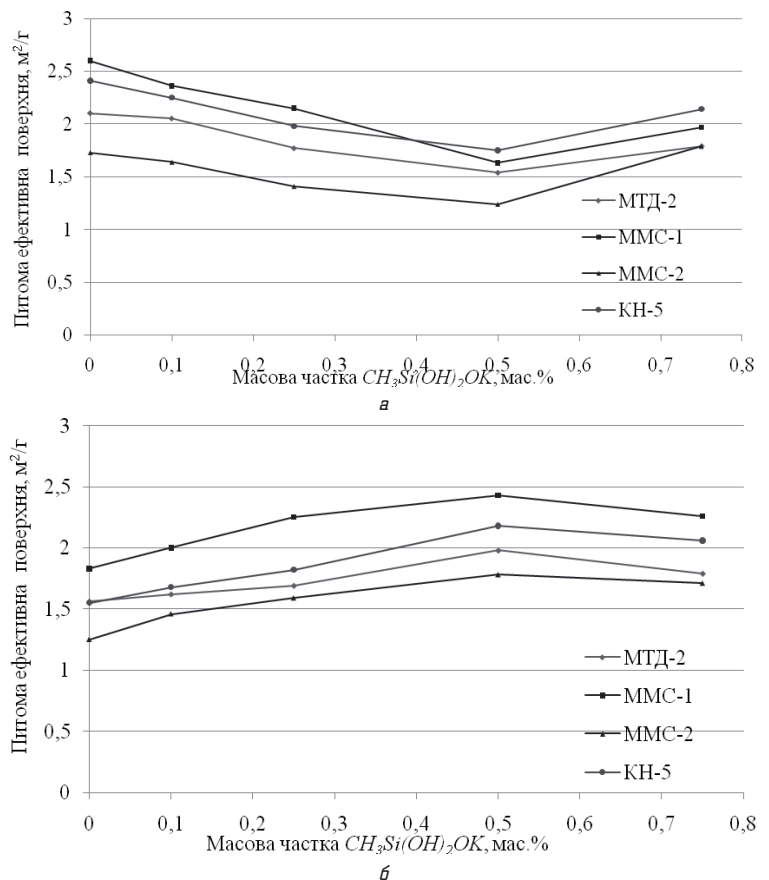


Рис. 2. Залежність питомої ефективної поверхні карбонатних наповнювачів модифікованих $CH_3Si(OH)_2OK$ визначених за водою (а) та бензолом (б) від масової частки модифікатора

Модифікація поверхні карбонатних наповнювачів також призводить до зміни її ліофільно-ліофобного балансу. На рис. 3 представлена гістограма змін коефіцієнта ліофільності карбонатних наповнювачів модифікованих водно-спиртовим розчином $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ в концентрації 0,5 мас. %.

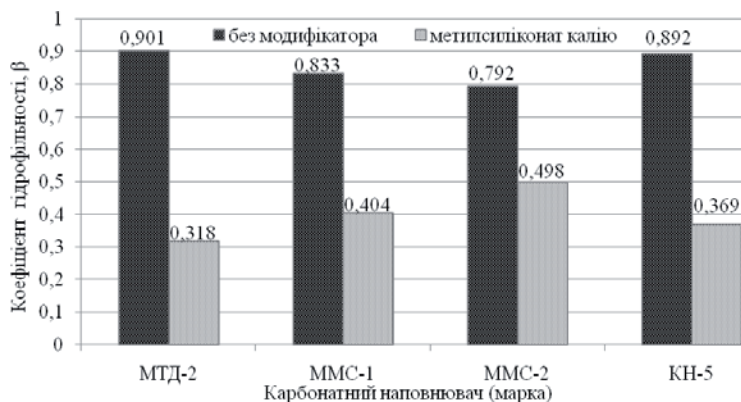


Рис. 3. Значення коефіцієнта ліофільності (β) для не модифікованих та модифікованих $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ карбонатних наповнювачів

Використання в якості модифікатора $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ дозволяє значно зменшити гідрофільність поверхні наповнювача. Окрім того, рівень зменшення коефіцієнта гідрофільності тим більший після модифікації чим вищим є даний показник у вихідного матеріалу.

6. Обговорення результатів досліджень властивостей модифікованих карбонатних наповнювачів

На основі отриманих даних можна стверджувати, що поверхнева модифікація карбонатів водно-спиртовим розчином $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ робить їх поверхню менш гідрофільною, підвищує дисперсність, зменшує розмір міжчастинкових капілярів, підвищує ефективну питому поверхню і дасть змогу покращити властивості готових композиційних матеріалів на їх основі.

Однак, вивчення технологічних, експлуатаційних, декоративних та захисних властивостей лакофарбових матеріалів на основі модифікованих $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ карбонатних наповнювачів потребують подальших досліджень.

Недоліком роботи можна вважати використання лише одного виду модифікатора ($\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$), що буде враховано в подальших дослідженнях.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

1) шляхом механохімічної активації в середовищі водно-спиртового розчину $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ отримано модифіковані карбонатні наповнювачі на основі вітчизняної сировини;

2) визначено оптимальну концентрацію модифікатора – водно-спиртового розчину $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$, що склала – 0,5 мас. %;

3) встановлено, що в процесі модифікування підвищується дисперсність карбонатних наповнювачів, зменшується розмір капілярів, збільшується їх питома ефективна поверхня по відношенню до неполярних рідин та зменшується по відношенню до полярних,

змінюється енергетичний баланс поверхні в сторону ліофілізації.

Таким чином, проведені дослідження показали, що при наповненні воднодисперсійних фарб карбонатами українських родовищ доцільно проводити їх попередню механоактивацію із застосуванням водно-спиртового розчину $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})_2\text{OK}$ в концентрації 0,5 мас. %, оскільки така обробка дозволяє наблизити природу поверхні карбонатів до плівкоутворювача, покращити змочування і розподіл часток наповнювача в структурі покриття.

Література

1. Merezko, N. Expanding of raw material base of mineral fillers for water-dispersion paints in Ukraine [Text] / N. Merezko, V. Sviderskyi, V. Komakha, O. Shulga; Ed.: R. Salerno-Kochan // Commodity Science in Research and Practice – Non-food products' quality and innovations. – Cracow: Polish Society of Commodity Science, 2014. – P. 113–117.
2. Gysau, D. Fillers for Paints [Text] / Detlef Gysau. – Hannover/Germany: Vincentz Network, 2006. – 199 p.
3. Goldschmidt, A. BASF Handbook on Basics of Coatings Technology [Text] / Arthur Goldschmidt, Hans-Joachim Streitberger. – Ed. 2. – Munster/Germany: Vincentz Network, 2007. – 769 p.
4. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям [Текст] / Т. Брок, М. Гротгеллаус, П. Мишке. – М.: Стандарт, 2007. – 548 с.
5. Zhiyuan, Y. Surface modification of CaCO_3 nanoparticles with silane coupling agent for improvement of the interfacial compatibility with styrene-butadiene rubber (SBR) latex [Text] / Y. Zhiyuan, T. Yanjun, Z. Junhua // Chalcogenide Letters. – April 2013. – Vol. 10, № 4. – P. 131–141.
6. Xiaoming, X. Influence of surface-modification for calcium carbonate on the interaction between the fillers and polydimethylsiloxane [Text] / X. Xiaoming, T. Xiao-le, Z. Qiang // Chinese Journal of Polymer Science. – 2008. – Vol. 26, № 2. – P. 145–152. doi: 10.1142/S0256767908002777
7. Mikanovic, N. Influence of Surfactant Chemical admixtures on the Stability and rheological Properties of Calcium Carbonate and Cement Pastes [Text] / N. Mikanovic, C. Jolicoeur, M. Page // Proceedings of conference «Recent developments in superplasticizers». – October 2006. – Vol. 239. – P. 321–344.
8. Пашенко, А. А. Гидрофобный вспученный перлит [Текст] / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков. – К.: Наукова думка, 1977. – 202 с.
9. Bentley, J. Introduction to Paint Chemistry and principles of paint technology [Text] / J. Bentley, G. Turner. – London/UK: Chapman & Hall, 1997. – 298 p. doi:10.1007/978-1-4899-3180-1
10. Дерягин, Б. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел [Текст] / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаева, М. В. Талаев. – М.: АН СССР, 1955. – 11 с.

ЦЕЛЕВАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ ДЛЯ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ КРАСОК

С целью максимального использования потенциала украинских месторождений карбонатов в виде белых минеральных наполнителей в составе водно-дисперсионных красок были изучены свойства и возможность их модифицирования методом механохимической активации поверхности в присутствии поверхностно-активных веществ. Установлено, что с помощью оптимальных концентраций модификатора изменяется лиофильный баланс наполнителей, увеличивается площадь их поверхности, а также улучшаются фильтрационные свойства по отношению к органическим материалам.

Ключевые слова: карбонатный наполнитель, удельная поверхность, полимерофильность, модификация, ПАВ.

Комаха Володимир Олександрович, аспірант, кафедра товарознавства та експертизи непродовольчих товарів, Київський національний торговельно-економічний університет, Україна, e-mail: v.komakha@gmail.com.

Свідерський Валентин Анатолійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний Інститут», Україна, e-mail: neprod2@knteu.kiev.ua.

Комаха Владимир Александрович, аспирант, кафедра товароведения и экспертизы непродовольственных товаров,

Київський національний торговельно-економічний університет, Україна.

Свідерський Валентин Анатолійович, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімічної технології композиційних матеріалів, Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут», Україна.

Komakha Volodymyr, Kyiv National University of Trade and Economics, Ukraine, e-mail: v.komakha@gmail.com.

Sviderskiy Valentyn, National Technical University of Ukraine «Kyiv Polytechnic Institute», Ukraine, e-mail: neprod2@knteu.kiev.ua

УДК 667.6

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.40247

**Мережко Н. В.,
Шульга О. С.**

ОСОБЛИВОСТІ ВЗАЄМОДІЇ СТИРОЛ-АКРИЛОВИХ ПЛІВКОУТВОРЮВАЧІВ З МОДИФІКОВАНИМИ КАОЛІНАМИ

Досліджено особливості процесів взаємодії в системах каолінів з модифікаторами та стирол-акриловим плівкоутворювачем. Визначено кількісні параметри основних характеристичних смуг, відповідальні за валентні коливання реакційноздатних груп, встановлено характер змін їх інтенсивності та максимальні зсуви відносно базових положень.

Ключові слова: каолін, стирол-акриловий плівкоутворювач, модифікатор, характеристичні смуги поглинання, валентні коливання.

1. Вступ

До пріоритетних напрямків розвитку лакофарбової промисловості України належить забезпечення внутрішнього ринку екологічно чистими та безпечними лакофарбовими матеріалами (далі — ЛФМ) з високими експлуатаційними властивостями. Тому впродовж останніх років активізувався процес переходу від виробництва органорозчинних фарб до водно-дисперсійних [1].

Водно-дисперсійні фарби являють собою багатоконпонентні композиції, кожен із складників яких впливає на властивості ЛФМ, однак найбільш вагому роль відіграють плівкоутворювачі та наповнювачі, що складають основу будь-якої фарби. Раніше наповнювачі вводили у лакофарбові композиції виключно з метою здешевлення останніх. З огляду на високу вартість білих пігментів, таких як діоксид титану, їх часткова заміна наповнювачами залишається актуальною. Каолін — нешкідливий, нетоксичний матеріал є альтернативним компонентом водно-дисперсійних фарб. Його використання дозволить знизити собівартість лакофарбової продукції, а модифікування поверхнево-активними речовинами (далі — ПАР) є одним із способів регулювання взаємодії в системі мінеральний наповнювач — плівкоутворювач [2]. Взаємодія між наповнювачем і плівкоутворювачем є одним із найважливіших факторів, які визначають експлуатаційні властивості ЛФМ. Це обумовлює необхідність проведення досліджень в цьому напрямку.

2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Поверхня каолінів — шаруватих алюмосилікатів — є гідрофільною і полярною. Це полегшує змочуван-

ня і проникнення в міжплощинний простір сполук, які містять полярні групи, але негативно впливає на взаємодію з неполярними і слабополярними полімерами, перешкоджаючи рівномірному розподілу частинок каоліну в полімерній матриці [3]. З метою створення стійких до коагуляції систем, в яких неорганічні частинки добре дисперговані у всьому об'ємі полімеру, поверхню наповнювачів модифікують ПАР.

Фізико-хімічні основи активуючої дії ПАР широко досліджуються науковцями різних країн в рамках розвитку технології композиційних матеріалів. Відомі методи обробки наповнювачів жирними кислотами [4], четвертинними амонієвими солями [5], силанами [6, 7], катіонними, аніонними та неіоногенними ПАР [8–10], що знижує полярність поверхні наповнювачів, покращує дисперсність та зменшує водопоглинання, суттєво зменшує статичну та динамічну межі текучості та дозволяє підвищити ступінь наповнення водних суспензій дисперсних матеріалів. Разом з тим дослідження охоплюють лише невелику частку асортименту ПАР, що можуть бути використанні в якості модифікаторів, а методи модифікації наповнювачів доцільно розширити для досягнення максимального ефекту.

Отримані українськими вченими дані щодо властивостей каолінів та способів їх регулювання використовуються переважно у галузі керамічної промисловості [11, 12]. Вплив модифікованих наповнювачів на реологічні та адсорбційні властивості полімерних водно-дисперсійних систем розширює сфери використання вітчизняних каолінів у виробництві водно-дисперсійних фарб [13, 14]. Розробка нових водно-дисперсійних фарб і регулювання їх властивостей неможливе без встановлення закономірностей взаємодії між наповнювачем та плівкоутворювачем. Це питання у більшості робіт