

Н. В. Мережко, д.т.н., професор,

О. С. Шульга, аспірант

Київський національний торговельно-економічний університет

вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна

olgashulga111@gmail.com

neprod3@knteu.kiev.ua

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СТИРОЛ-АКРИЛОВИХ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ, НАПОВНЕНИХ КАОЛІНАМИ

У статті досліджено залежність реологічних властивостей стирол-акрилових водних дисперсій каолінів від дисперсності та властивостей поверхні наповнювачів. Встановлено структурно-механічні та реологічні характеристики систем каолін – водна дисперсія латексу.

Ключові слова: каолін, стирол-акрилова дисперсія, реологічні властивості, коагуляційна структура, в'язкість, статична і динамічна межа плинності.

Постановка проблеми. Реологічні характеристики водно-дисперсійних фарб значною мірою визначають їх експлуатаційні властивості: характеризують плинність і тривалість зберігання, здатність лакофарбових матеріалів до нанесення пензлем та утворення потьоків. Реологія висококонцентрованих дисперсних систем визначається головним чином виникненням коагуляційних структур за рахунок іонноелектростатичних і молекулярних сил притягання. На реологічну поведінку водно-дисперсійних фарб впливають різноманітні фактори. Суттєву роль відіграє природа поверхні частинок наповнювачів, а також їх дисперсність і форма. Реологічні характеристики водних суспензій дисперсних матеріалів тісно пов'язані з особливостями геометричної конфігурації їх частинок, гранулометричного розподілу та спорідненості до води. Тому актуальним є дослідження властивостей суспензій на основі сировинних матеріалів, представлених на сучасному ринку, а саме наповнювачів та полімерних дисперсій. Встановлення параметрів наповнювачів, які визначають реологічну поведінку полімерних водних дисперсій, наповнених каолінами, дозволить формувати експлуатаційні властивості фарб.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Дослідженню реологічної поведінки водних суспензій мінеральних наповнювачів присвячено ряд робіт як вітчизняних, так й іноземних науковців. Зокрема, R. G. Egges та N. J. Wagner досліджують вплив мікроструктури карбонату кальцію на реологічні властивості їх водних суспензій [1]. W. Pabst і

J. Bouchet розглядають взаємозв'язок між формою частинок та в'язкістю каолінових суспензій [2]. Т. Ретмен приділяє увагу реологічним властивостям бентонітових дисперсій в присутності органічних сполук [3]. У працях В. А. Свідерського, А. В. Миронюка, Т. А. Каравасва досліджено реологічну поведінку водних суспензій воластоніту, карбонату кальцію, тальку [4–6]. Водночас вивченню реологічних властивостей систем наповнювач – дисперсія латексу приділено недостатньо уваги. З огляду на різноманітність як полімерних дисперсій, так і наповнювачів на сучасному ринку сировинних матеріалів, дослідження в цьому напрямку є актуальними для обґрунтування доцільності використання водних наповнених дисперсій полімерів як основи для створення водно-дисперсійних фарб.

Метою дослідження є встановлення взаємозв'язку між властивостями каолінових матеріалів і реологічними властивостями водних стирол-акрилових дисперсій на їх основі.

Матеріали і методи дослідження. Реологічний аналіз суспензій матеріалів виконано за допомогою приладу Rheotest II. Гранулометричні параметри матеріалів визначалися за допомогою оптичної мікроскопії (мікроскоп Konus Accademy з цифровою камерою). Питому ефективну поверхню, змочування полярною (вода) та неполярною (бензол) рідинами, умовний тангенс кута діелектричних втрат, кути змочування водою досліджено за методикою, наведеною в [3]. Об'єктами дослідження в цій роботі є стирол-акрилові водні дисперсії (Osakryl OSA S20 виробництва компанії Synthos, Польща), наповнені збагачени-

ми каолінами типу КС-1 Просянського і Глуховецького родовищ України.

Виклад основного матеріалу дослідження. Відповідно до класичних уявлень Ребіндера реологія концентрованих дисперсних систем пов'язана з утворенням оборотних коагуляційних структур, які у воднодисперсійних фарбах можуть слугувати причиною тиксотропії – оборотного перетворення системи з в'язкої в пластичну. Коагуляційні структури формуються завдяки тимчасовим, оборотним контактам між частинками дисперсної фази за рахунок іонноелектростатичних і молекулярних сил притягання [7].

Від типу та ступеня дефектності кристалічної структури дисперсної фази, власти-

востей поверхні наповнювачів та наявності домішок залежать характеристики, які відповідають за процеси коагуляційного структуроутворення водних дисперсій на їх основі. Зчеплення частинок відбувається по найбільш ефективних для певних умов контактах, внаслідок чого при коагуляційному структуроутворенні водних систем каолінів відбувається побудова структури з переважаючою кількістю контактів, яка визначається дисперсністю частинок каолінів [8].

Аналіз дисперсності досліджуваних наповнювачів показав, що за вмістом найбільш тонкодисперсних частинок (менше 2 мкм) превалює положення займає просянівський каолін марки КС-1 (табл. 1).

Таблиця 1

Дисперсний склад каолінів та карбонатів

Наповнювач	Вміст фракцій, %					Середній розмір частинок, мкм
	0-2 мкм	2-5 мкм	5-10 мкм	10-20 мкм	більше 20 мкм	
Глуховецький КС-1	1,4	58,1	33,3	5,3	1,9	1,37
Просянівський КС-1	4,4	24,3	53,4	11,1	6,8	1,56

Переважаюча кількість частинок досліджуваних каолінів має розмір до 10 мкм. Більша дисперсність притаманна глуховецькому каоліну: вміст фракцій з розміром частинок 2-5 мкм становить 58,1 % порівняно з 24,3 % у просянівського. Разом із тим, глуховецький каолін має менший вміст великих за розміром фракцій: частинки більше 10 мкм становлять 7,2 % проти 17,9 % у просянівського каоліну. Це вказує на те, що для глуховецького каоліну характерний більш однорідний дисперсний склад. Так, середній розмір частинок глуховецького каоліну становить 1,2 мкм, тоді як у просянівського – 1,4 мкм.

Дисперсність каолінів є важливим фактором коагуляційного структуроутворення, проте при аналізі та регулюванні цього процесу, крім розподілу дисперсних частинок за розміром, слід враховувати властивості поверхні та ліофільність. З гранулометричними характеристиками каолінів тісно пов'язані властивості їх поверхні: питома ефективна поверхня просянівського каоліну більша, ніж у глуховецького, і, відповідно, вища змочувальність при натіканні як по воді, так і по бензолу характерна для просянівського каоліну (табл. 2).

Таблиця 2

Властивості поверхні каолінів

Каолін	Змочування при натіканні / Коефіцієнт фільтрації, 10^{-6} $\text{см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$		Питома ефективна поверхня, $\text{м}^2 / \text{г}$		Крайовий кут змочування водою, град	Умовний тангенс кута діелектричних втрат
	вода	бензол	вода	бензол		
Глуховецький КС-1	0,024/0,95	0,194/1,03	36,0	17,0	47	0,114
Просянівський КС-1	0,058/1,51	0,236/4,39	49,6	18,7	43	0,193

Менша ефективна питома поверхня та незначний вміст тонкодисперсних фракцій глуховецького каоліну обумовлюють утво-

рення меншої кількості контактів у його системі з полімерною дисперсією, що проявляється в нижчих значеннях шведівської (або

найбільшої пластичної) в'язкості та ймовірно пов'язується з переважаючим утворенням найбільш міцного типу контактів. Система просянський каолін – водна дисперсія полімеру характеризується вищим значенням шве-

дівської в'язкості, а отже, відзначається більшою кількістю контактів частинок, що пов'язано з більшою енергетичною неоднорідністю поверхні (табл. 3).

Таблиця 3

Структурно-механічні характеристики системи каолін – водна дисперсія полімеру

Стирол-акрилова дисперсія каоліну	Умовна статична межа плинності, P_{k1} , 10^{-1} Па	Найбільша пластична в'язкість, η_0 , 10^{-1} Па·с	Статична пластичність, P_{k1}/η_0 , c^{-1}
Глуховецький КС-1	8,5	3	2,83
Проснянський КС-1	34	3,2	10,6

Енергетична ненасиченість поверхневих молекул частинок каоліну, про що свідчать значення тангенса кута діелектричних втрат, зумовлює інтенсивне притягання молекул дисперсійного середовища. Зниження сольватації частинок дисперсної фази та їх ефективної питомої поверхні зумовлює можливість зменшення в'язкості та здатності до тиксотропії, підвищення плинності систем. Звідси виникає передумова доцільності модифікування поверхні каолінів для регулювання властивостей систем [9].

Структурно-механічними факторами стійкості систем є значення найбільшої пластичної в'язкості та статичної пластичності.

Система глуховецький КС-1 – водна дисперсія полімеру має меншу кінетичну стійкість, ніж система просянський КС-1 – водна дисперсія полімеру.

З урахуванням структурно-механічних характеристик стирол-акрилових водних дисперсій каолінів було досліджено їх реологічну поведінку. З метою отримання зручних для нанесення лакофарбових матеріалів слід враховувати реологічні характеристики системи в широкому діапазоні швидкостей зсуву. Реологічні криві залежності напруги зсуву від швидкості зсуву зображені на рис. 1.

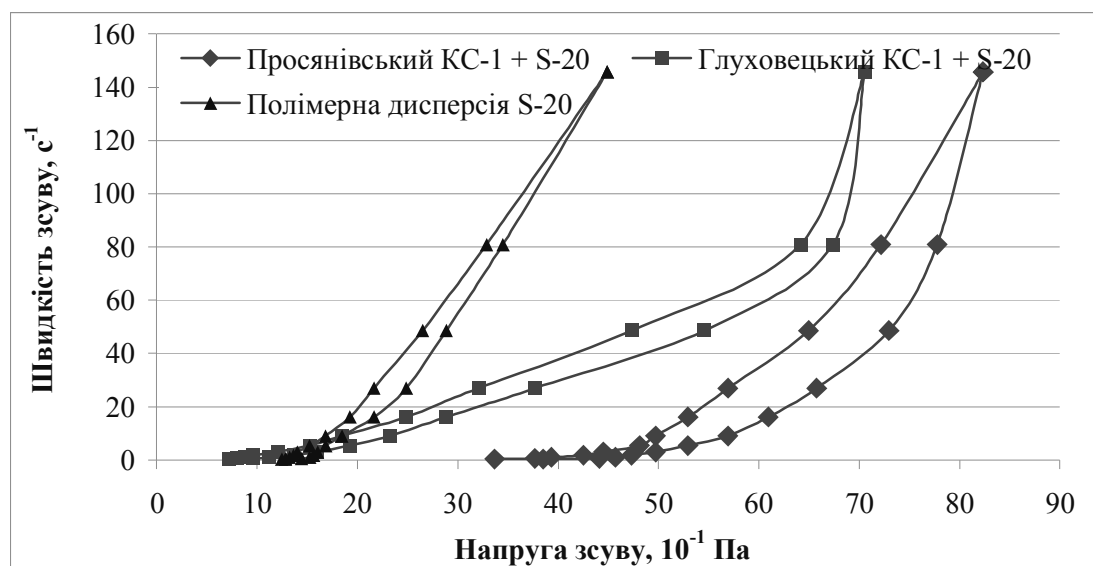


Рис. 1. Реологічні криві стирол-акрилових водних дисперсій каолінів

Аналіз реологічних властивостей показує, що при менших значеннях умовної динамічної межі плинності та бінгамівської (найменшої пластичної) в'язкості суспензії глуховецького каоліну характеризується значно

більшою плинністю та динамічною пластичністю порівняно із суспензією проснянського каоліну, відповідно 35,7 проти 13 та 23,21 проти 9,35 (табл. 4).

Реологічні показники водних дисперсій каолінів

Стирол-акрилова дисперсія каоліну	Умовна динамічна межа плинності, Pk_2 , 10 ⁻¹ Па	Найменша пластична в'язкість, η^* , 10 ⁻¹ Па·с	Динамічна пластичність, $\Psi \cdot 10^2$, с-1	Плинність, $1/\eta^*$
Глуховецький КС-1	65	0,028	23,21	35,7
Просянівський КС-1	72	0,077	9,35	13

Основним показником, що відображає реологічні властивості лакофарбових матеріалів, є в'язкість. Важливими є зміни в'язкості системи наповнювач – водна дисперсія полімеру при зміні швидкості зсуву, тому що ці матеріали за характером течії не є ньютонів-

ськими рідинами, тобто їх в'язкість не постійна при різній швидкості зсуву. В'язкість тиксотропних рідин знижується при прикладанні напруги зсуву і поступово відновлюється до вихідного стану при її знятті, що спостерігаємо на рис. 2.

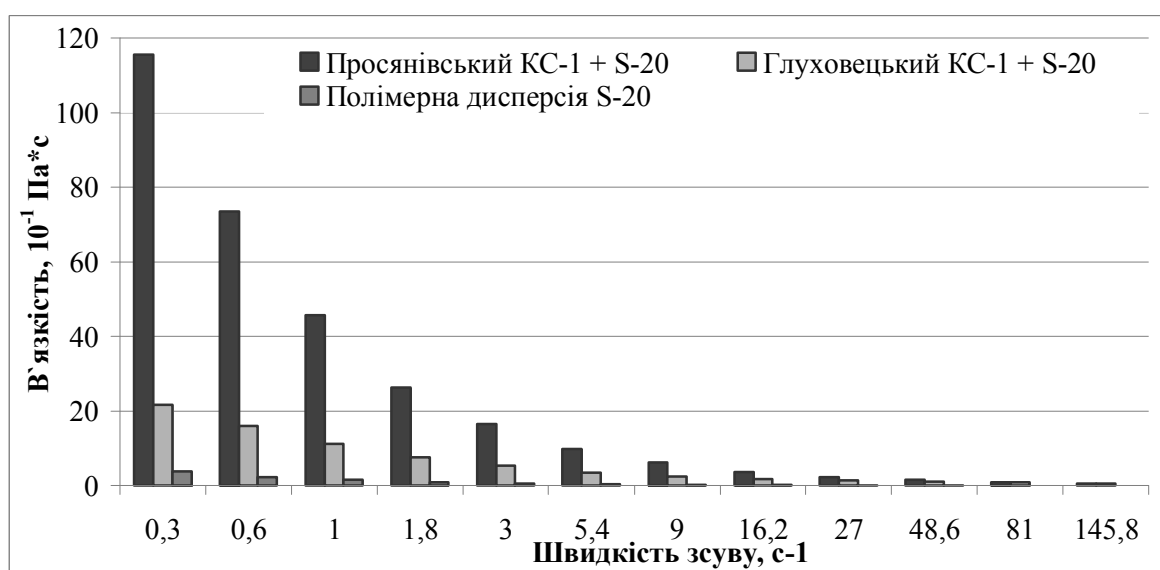


Рис. 2. Залежність в'язкості стирол-акрилових водних дисперсій від швидкості зсуву

Залежність в'язкості від швидкості зсуву надзвичайно важлива на практиці, тому що зусилля зсуву при виробництві фарб (диспергування, перемішування) і при їх нанесенні більші, ніж при зберіганні і транспортуванні. При зберіганні в'язкість фарби повинна бути достатньо високою, щоб забезпечити седиментаційну стійкість матеріалу і перешкоджати утворенню осаду пігментів і наповнювачів. У той же час фарба в результаті перемішування повинна швидко ставати здатною до нанесення, добре розтікатися по поверхні, що фарбується, і утворювати якісне покриття.

Висновки і перспективи подальшого розвитку. Каолін, завдяки пластинчастій формі частинок і здатності створювати коагуляційні структури, певною мірою може виконувати функції реологічних добавок. Він надає водним дисперсіям полімеру чітко виражений

псевдопластичний ефект (висока в'язкість при низьких швидкостях зсуву і низька – при збільшенні швидкості зсуву), що спрощує процес виробництва і застосування фарб на його основі та виключає утворення щільного осаду, збільшуючи при цьому стійкість до утворення потьоків при нанесенні на вертикальні поверхні.

Псевдопластичний ефект стирол-акрилових водних дисперсій, наповнених каоліном, зростає при зменшенні частинок наповнювача. Ефект виникнення коагуляційних структур між частинками каоліну і плівкоутворювача покращуватиме реологічні властивості лакофарбових композицій, тобто перешкоджатиме утворенню потьоків, зменшуватиме розшаровуваність і седиментацію пігментів та наповнювачів у фарбі, «вирівнюватиме» в'язкісні характеристики.

За результатами досліджень стирол-акрилових водних систем каолинів зроблено припущення щодо можливості регулювання структурно-механічних і реологічних показників коагуляційної структури (зменшення шведівської η_0 та бінгамівської η^* в'язкості), поліпшення плинності при застосуванні наповнювачів, попередньо модифікованих поверхнево-активними речовинами.

Список літератури

1. Egres, R. G. and Wagner, N. J. (2005) The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition. *Journal of rheology*, (49), pp. 719–746.
2. Gregorova, E., Pabst, W. and Bouchet, J. (2009) Influence of particle shape on the viscosity of kaolin suspensions. *Acta geodyn. Geomater*, 6 (1), pp. 101–109.
3. Permen, T. (1995). The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clay and clay minerals*, 43 (2), pp. 229–236.
4. Свидерский В. А. Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита / В. А. Свидерский, А. А. Сикорский, А. В. Миронюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 2/6 (62). – С. 55–58.
5. Реологія суспензій на основі карбонату кальцію / Р. В. Мілоцький, О. В. Миронюк, І. В. Земляной та ін. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 20–23.
6. Миронюк А. В. Реологическое поведение водных суспензий талька / А. В. Миронюк, А. А. Сикорский, Т. А. Караваев, В. А. Свидерский // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/6 (60). – С. 12–15.
7. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. Физико-химическая механика. – М. : Наука, 1979. – 384 с.
8. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и её экспериментальное обоснование // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 2. – С. 34–44.
9. Мережко Н. В. Реологічні властивості водних дисперсій модифікованого каолину / Н. В. Мережко, О. С. Шульга // Товари і ринки. – 2014. – № 1 (17). – С. 110–117.

References

1. Egres, R. G. and Wagner, N. J. (2005) The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition. *Journal of rheology*, (49), pp. 719–746.
2. Gregorova, E., Pabst, W. and Bouchet, J. (2009) Influence of particle shape on the viscosity of kaolin suspensions. *Acta geodyn. Geomater*, 6 (1), pp. 101–109.
3. Permen, T. (1995). The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds. V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants. *Clay and clay minerals*, 43 (2), pp. 229–236.
4. Sviderskiy, V. A., Sikorskiy, A. A. and Mironyuk, A. V. (2013). Influence of surface-active agents on rheological behaviour of wollastonite aqueous suspensions. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyh tehnologiy*, 2/6 (62), pp. 55–58 [in Russian].
5. Milots'kyy, R. V., Myronyuk, O. V., Zemlyanoy, I. V. et al. (2012). Rheology of suspensions based on calcium carbonate. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyh tehnologiy*, 1/6 (55), pp. 20–23 [in Ukrainian].
6. Myronyuk, A. V., Sikorskiy, A. A., Karavaev, T. A. and Sviderskiy, V. A. (2012). Rheological behaviour of talc aqueous suspensions. *Vostochno-Evropeyskiy zhurnal peredovyh tehnologiy*, 6/6 (60), pp. 12–15 [in Ukrainian].
7. Rebinder, P. A. (1979) Surface effects in disperse systems. Physical and chemical mechanics. Moscow: Nauka, 384 p. [in Russian].
8. Hodakov, G. S. (2003). Suspensions rheology. The theory of phase flow and its experimental substantiation. *Rossiyskiy himicheskiy zhurnal*, 47 (2). pp. 34–44 [in Russian].
9. Merezko, N. V. and Shulha, O. S. (2014). Rheological properties of aqueous dispersions of modified kaolin. *Tovary i rynky*, 1 (17), pp. 110–117 [in Ukrainian].

N. V. Merezhko, *Dr.Tech.Sc., professor,*
O. S. Shulga, *postgraduate*
Kyiv National Trade and Economics University
Kioto str., 19, Kyiv, 02156, Ukraine
olgashulga111@gmail.com
neprod3@knteu.kiev.ua

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF STYRENE-ACRYLIC AQUEOUS DISPERSIONS FILLED WITH KAOLINS

Kaolin due to particles platelet form and the ability to create coagulation patterns, to some extent, can serve as rheological additives. It provides a distinctly pseudoplastic effect (high viscosity at low shear rates and low one at shear rate increase) to aqueous polymer dispersions, which simplifies the process of production and use of paints on its base and prevents the formation of thick sediment, increasing the resistance to runs formation when applied to vertical surfaces.

Pseudoplastic effect of styrene-acrylic aqueous dispersions filled with kaolin increases with decreasing of filler particles. The effect of the emergence of coagulation structures between particles of kaolin and film-former will improve rheological properties of paint compositions that will prevent the formation of runs, reduce the stratification and sedimentation of pigments and fillers in the paint, "equalise" viscosity characteristics.

In the article the dependence of rheological properties of styrene-acrylic aqueous dispersions of kaolins from dispersion and surface properties of fillers is investigated. Structural, mechanical and rheological characteristics of kaolin – aqueous latex dispersion systems are established.

Keywords: *kaolin, styrene-acrylic dispersion, rheological properties, coagulation structure, viscosity, static and dynamic yield stress.*

Стаття надійшла до редакції 01.11.2014.

Рецензенти: Свідерський В. А., д.т.н., професор,
Пугачевський Г. Ф., д.т.н., професор.