

ний комбінаційний інгібітор є інгібітором змішаного типу, що гальмує як анодну, так і катодну реакції корозійного процесу, та забезпечує ефект захисної післядії.

### Список використаних джерел

1. *Вартапетян Р. Ш.* Энергетика адсорбции низших аминов на поверхности окисленного железа / Р. Ш. Вартапетян, А. А. Исирикян, Ю. И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т. 38, № 1. – С. 27–31.
2. Исследование эффективности ингибиторов атмосферной коррозии / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Г. Ю. Гальченко, И. Г. Рослик // Металлургическая и горнорудная промышленность. – 2012. – № 2. – С. 76–80.
3. *Погребова И. С.* Эффекты синергизма при ингибировании коррозии металлов / И. С. Погребова. – К. : Знание, 1980. – 32 с.
4. *Чигиринец Е. Э.* Хромато-масс-спектральный анализ летучих фракций изопропанольного экстракта рапса / Е. Э. Чигиринец, В. И. Воробьева, Н. В. Шалыга, С. Ю. Липатов // Украинский химический журнал. – 2013. – Т. 79, № 10. – С. 8–14.

УДК 522.648

**В.О. Комаха**, аспірант

Київський національний торговельно-економічний університет, м. Київ, Україна

### РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ СУСПЕНЗІЙ КАРБОНАТУ КАЛЬЦІЮ МОДИФІКОВАНИХ ПАВ

**В.А. Комаха**, аспірант

Киевский национальный торгово-экономический университет, г. Киев, Украина

### РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПАВ

**Volodymyr Komakha**, PhD student

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

### RHEOLOGICAL PROPERTIES OF AQUEOUS SUSPENSION OF CALCIUM CARBONATE OF MODIFIED SURFACTANTS

*Досліджено реологічну поведінку водних суспензій карбонатних наповнювачів модифікованих ПАВ. Встановлено, що незалежно від виду карбонату кальцію найменші значення ефективної в'язкості спостерігаються у систем, отриманих з акрилатом натрію. Застосування аніонних і неіоногенних поверхнево-активних речовин при отриманні водних дисперсій карбонатних наповнювачів сприяє значному зниженню їх в'язкості.*

**Ключові слова:** суспензії карбонатів, ПАВ, межа плинності, динамічна в'язкість, пластична в'язкість.

*Исследовано реологическое поведение водных суспензий карбонатных наполнителей модифицированных ПАВ. Установлено, что независимо от вида карбоната кальция наименьшие значения эффективной вязкости наблюдаются у систем, полученных с акрилатом натрия. Применение анионных и неионогенных поверхностно-активных веществ при получении водных дисперсий карбонатных наполнителей способствует значительному снижению их вязкости.*

**Ключевые слова:** суспензии карбонатов, ПАВ, предел текучести, динамическая вязкость, пластическая вязкость.

*The rheological behavior of aqueous suspensions of surfactant-modified carbonate fillers is investigated. It was found that irrespective of the type of calcium carbonate lowest values of the effective viscosity are observed in systems prepared with sodium acrylate. Use of anionic and nonionic surfactants in obtaining the aqueous dispersions of fillers carbonate greatly reduces their viscosity.*

**Key words:** suspensions of carbonates, surfactants, limit fluidity, dynamic viscosity, plastic viscosity.

**Постановка проблеми.** Частка водно-дисперсійних фарб на ринку України постійно зростає. У зв'язку з цим актуальним є використання пігментів-наповнювачів на основі вітчизняної сировини, введення яких до складу водно-дисперсійних фарб дозволить, зберігаючи покривність, декоративні та експлуатаційні властивості фарб, суттєво знизити собівартість останніх.

Відомо, що наповнювачі позитивно впливають на розподіл частинок пігменту в об'ємі композиції, твердість та атмосферостійкість покриттів, структуру та реологічні властивості фарб. Максимальний ефект від використання наповнювачів у складі композиційних матеріалів досягається при диспергуванні їх агломератів до мінімальних розмірів [1].

Найбільш простий спосіб інтенсифікації процесу диспергування наповнювача – підвищення швидкості зсуву. Але застосування цього методу обмежене конструкцією змішувача та супроводжується швидким зношуванням обладнання.

Поверхня мінеральних наповнювачів карбонатного типу містить як позитивно, так і негативно заряджені активні центри ( $\text{Ca}_2^+$ ,  $\text{CaHCO}_3^+$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ), що призводить до злипання первинних частинок. Це, у свою чергу, підвищує в'язкість та седиментацію мінерального наповнювача у водному середовищі, що небажано в технологічних процесах виробництва композиційних матеріалів [2].

Ефективне диспергування досягається завдяки зміні поверхневої активності наповнювача за допомогою ПАР, які легше проникають у пори між частинками агломерату та руйнують їх, а також полегшують змочування поверхні мінералу [3].

Використання ПАР у процесі диспергування розглядається як засіб керованого впливу на протікання процесів взаємодії в системах водних дисперсій наповнювачів та лакофарбових композицій, у т. ч. регулювання реологічних властивостей.

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Вивченню можливості регулювання структурно-механічних і реологічних показників коагуляційної структури водних дисперсій мінеральних наповнювачів присвячено багато праць. Залежність в'язкості дисперсій карбонатів від вмісту дисперсної фази розглядалася в [4]. Вплив ПАР на реологічну поведінку водних дисперсій каолініту і монтморилоніту досліджено в [5; 6], осадової крейди – в [7], тальку та воластоніту – в [8; 9].

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми.** В технологічному процесі виробництва лакофарбових матеріалів розповсюджена практика використання ПАР як реологічних добавок. Однак закономірності їх впливу щодо наповнювачів вивчені недостатньо у зв'язку з великою різноманітністю цих речовин, механізм взаємодії яких відрізняється. Крім того, відсутній достатній обсяг досліджень для систематизації даних щодо ефективності різних концентрацій модифікаторів.

**Мета статті.** Метою цього дослідження є вивчення впливу поверхнево активних речовин на реологічні властивості водних суспензій карбонатів. Для досягнення встановленої мети було поставлено такі завдання: вивчити структурно-механічні показники немодифікованих та модифікованих водних дисперсій карбонатів; встановити оптимальні концентрації поверхнево активних речовин; охарактеризувати вплив ПАР різної природи на реологічну поведінку водних суспензій карбонатних наповнювачів.

**Матеріали та методи.** Об'єктом дослідження є водні суспензії карбонатних наповнювачів, а саме мікрокальциту Normcal-20 турецького виробництва та крейди ММС-1 виробництва ПрАТ «Новгород-Сіверський ЗБМ» (ГОСТ 12085-88). Предметом дослідження є реологічні властивості водних суспензій карбонатних наповнювачів модифікованих ПАР.

Водні суспензії карбонатних наповнювачів отримані перемішуванням компонентів за допомогою лабораторного міксеру та подальшого модифікування через введення необхідної кількості ПАР і диспергування системи протягом 5 хв. Як модифікатори були обрані такі ПАР: розчин натрієвої солі акрилової кислоти та водно-спиртовий розчин метилсиліконату калію (табл. 1).

Таблиця 1

Характеристика ПАР

Назва ПАР	Лужність у перерахунку на КОН, %	Густина при 20°C, г/мл	Масова частка нелетких сполук, %
Водний розчин натрієвої солі акрилової кислоти	25,0	1,19	35,0
Водно-спиртовий розчин метилсиліконату калію	13,0	1,2	28,5

Реологічні властивості досліджувались за допомогою ротаційного віскозиметра «Rheotest–2» з використанням циліндра S3, зі зміною градієнта швидкості зсуву в межах 0,333–145,8 с<sup>-1</sup>. За показниками напруги зсуву були побудовані криві течії в'язко-пластичних систем з різними концентраціями модифікатора (С, мас.%). Методом апроксимації були визначені такі реологічні характеристики, як: статична ( $P_{k1}$ ) та динамічна ( $P_{k2}$ ) межа плинності, шведівська ( $\eta^0$ ) і бінгамівська в'язкість ( $\eta^*$ ). Також були розраховані статична ( $P_{k1}/\eta^0$ ) та динамічна пластичності ( $\Psi$ ).

**Виклад основного матеріалу.** На реологічну поведінку водних суспензій карбонатних наповнювачів впливають фізико-хімічні властивості тонкодисперсних мінералів [10]. Основні показники дисперсності та енергетичного стану поверхні досліджених карбонатних наповнювачів наведені в табл. 2 [11].

Таблиця 2

*Фізико-хімічні властивості карбонатних наповнювачів*

Наповнювач	Середній розмір частинок, мкм	Питома поверхня за БЕТ, м <sup>2</sup> /г	Крайовий кут змочування водою, град	Маслоємність, г/100 г	Умовний тангенс кута діелектричних втрат, tg $\delta$
ММС-1	3,20	3,28	31	22,7	0,040
Normcal-20	4,49	1,4	30	19,0	0,060

Мікрокальцит Normcal-20 турецького виробництва має більший середній розмір частинок – 4,49 мкм, що пояснює невелику схильність до утворення агрегатів. Крейда ММС–1 більш здатна до агрегації, оскільки має менший середній розмір частинок, що становить 3,2 мкм. Досліджувані зразки мають відносно невелику питому поверхню за БЕТ, 1,4 м<sup>2</sup>/г у кальциту Normcal–20 і дещо більша 3,28 м<sup>2</sup>/г у крейди ММС-1. Значення крайового кута змочування водою для мікрокальциту Normcal–20 та ММС–1, незважаючи на різну кристалохімічну будову, доволі близькі і становлять 30 та 31 градус відповідно. Проте більш гідрофільною є поверхня мікрокальциту Normcal–20, значення показника умовного тангенса кута діелектричних втрат якого значно вище, 0,060 проти 0,040. За показником маслоємності більше значення – 22,7 г/100 г має українська крейда, що характеризує її поверхню як більш ліофільну.

Досліджені показники фізико-хімічних властивостей карбонатних наповнювачів дають змогу охарактеризувати поверхню крейди як більш активну порівняно з мікрокальцитом, що неодмінно впливатиме на реологічну поведінку в суспензіях.

У роботі досліджувались суспензії мікрокальциту Normcal-20 та крейди ММС-1. Значення статичних меж плинності становлять 30,86 і 104,17 Па, динамічних меж плинності – 176,42 та 604,93 Па, бінгамівська в'язкість – 24,4 і 45,11, шведівська – 0,60 та 3,93 відповідно для суспензій мікрокальциту та крейди. Нижча мінімальна межа початку течії суспензії мікрокальциту пов'язана з його менш розвинутою питомою поверхнею, а більш високі межі статичної та динамічної плинності крейди – як більш розвинутою питомою поверхнею, так і енергетичним станом, що сприяють утворенню стійких коагуляційних структур.

Встановлено, що введення поверхнево активних речовин, а саме метилсілконату калію та акрилату натрію в досліджувані системи призводить до зменшення міцності їх структури, яка характеризується межею плинності  $P_{k1}$ , або мінімальною напругою зсуву, при якій у системі руйнуються зв'язки і починається течія. Причому зменшення міцності системи як на основі мікрокальциту, так і на основі крейди відбувається більш інтенсивно у випадку застосування акрилату натрію.

Використання модифікаторів впливає і на характер течії водних дисперсій модифікованих карбонатів. Аналіз реологічних кривих залежностей напруги зсуву від швидкості зсуву дисперсій мікрокальциту показав, що зі зростанням концентрації метилсілі-

конату калію величина напруги зменшується майже в 2 рази, тоді як у випадку використання акрилату натрію – у 4,5 рази (рис. 1).

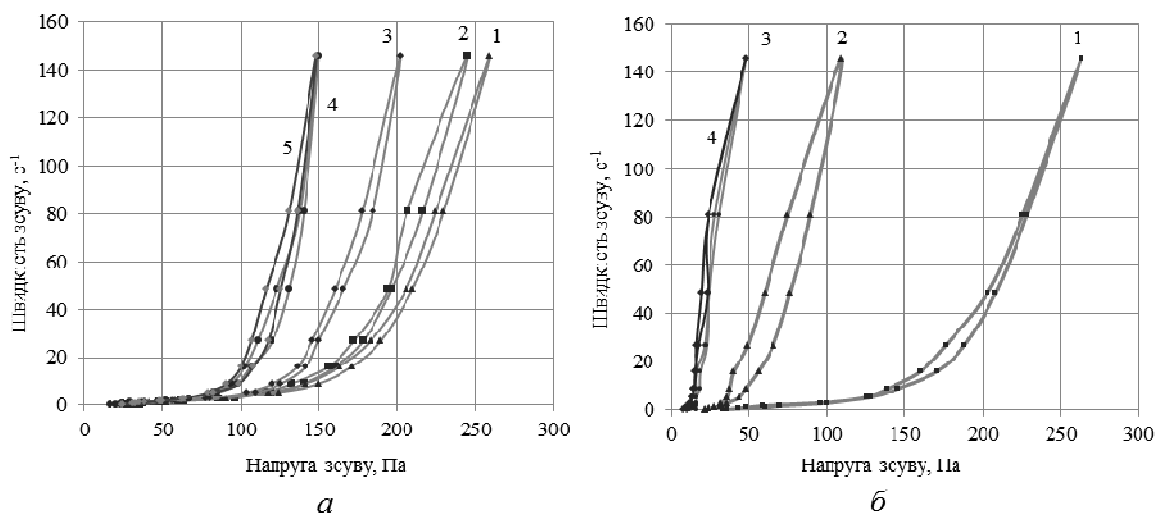


Рис. 1. Реологічні криві водних суспензій мікрокальциту Nortcal-20 модифікованих (а) метилсиліконатом калію: 1 – 0 мас.%, 2 – 1 мас.%, 3 – 2 мас.%, 4 – 3 мас.%, 5 – 4 мас.%; (б) акрилатом натрію: 1 – 0 мас.%, 2 – 0,06 мас.%, 3 – 0,12 мас.%, 4 – 0,25 мас.%

Величина напруги зсуву для водних дисперсій крейди із підвищенням концентрації метилсиліконату калію зменшується в 2,5 рази, акрилату натрію – майже у 6 разів (рис. 2).

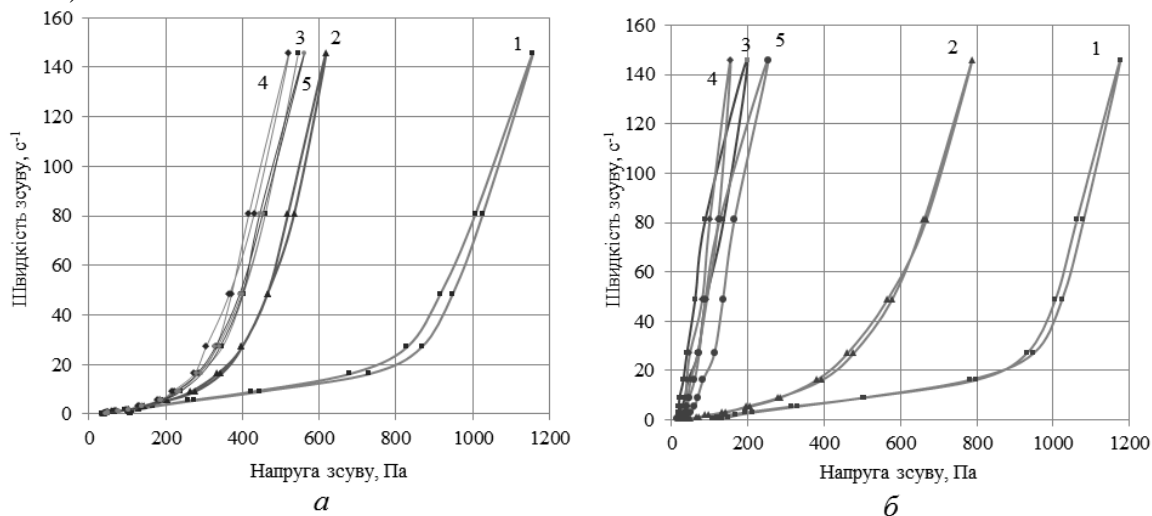


Рис. 2. Реологічні криві водних суспензій крейди ММС-1 модифікованих (а) метилсиліконатом калію: 1 – 0 мас.%, 2 – 1 мас.%, 3 – 2 мас.%, 4 – 3 мас.%, 5 – 4 мас.%; (б) акрилатом натрію: 1 – 0 мас.%, 2 – 0,03 мас.%, 3 – 0,06 мас.%, 4 – 0,12 мас.%, 5 – 0,25 мас.%

Про зменшення міцності структур карбонатних водних суспензій після їх модифікування свідчить зменшення найбільшої пластичної в'язкості та збільшення статичної пластичності.

Введення в суспензії мікрокальциту метилсиліконату калію та акрилату натрію призводить до зменшення статичної межі плинності зі збільшенням концентрації модифікатора. Це свідчить про те, що система має низький опір щодо навантажень, тобто міцність структури при статичному навантаженні падає і зменшується статична в'язкість. Зменшення статичної в'язкості супроводжується зменшенням статичної пластичності системи (табл. 3).

Таблиця 3

## Реологічні характеристики суспензій мікрокальциту Normcal-20

Концентрація ПАР, мас.%	Статична межа плинності $R_{k1}$ , Па	Динамічна межа плинності $R_{k2}$ , Па	Статична пластичність $R_{k1}/\eta^0$ , $c^{-1}$	Найбільша пластична в'язкість $\eta^0$ , Па·с	Найменша пластична в'язкість $\eta^*$ , Па·с	Динамічна пластичність $\Psi$ , $c^{-1}$
<i>Без ПАР</i>						
–	30,86	176,42	1,26	24,4	0,5998	294,1
<i>Метилсіліконат калію</i>						
1	19,63	183,51	0,82	23,98	0,5209	352,3
2	19,73	149,05	0,86	22,86	0,3589	415,2
3	12,83	125,2	0,58	22,23	0,1642	762,4
4	20,3	114,95	1,36	14,93	0,2224	516,9
<i>Акрилат натрію</i>						
0,06	19,37	45,84	3,28	5,99	0,4342	105,57
0,12	14,27	15,34	44,84	0,44	0,2003	76,5
0,25	8,99	9,09	8,22	1,56	0,2362	38,5

Реологічні властивості модифікованих суспензій карбонатів змінюються залежно від концентрації модифікаторів. Статична межа плинності суспензій зменшується в 2,4 рази порівняно із суспензіями без ПАР при концентрації метилсіліконату натрію 3 мас.% та у 3,4 рази при концентрації акрилату натрію 0,25 мас.%. При цих концентраціях пластична в'язкість систем досягає мінімуму, а динамічна межа плинності зменшується з 176,42 Па до 114,95 Па у випадку використання метилсіліконату натрію та до 9 Па після модифікування акрилатом натрію. Зафіксовані зменшення дають підставу стверджувати, що системи стали більш розрідженими в результаті модифікування, а для суспензій мікрокальциту концентрації 3 мас.% метилсіліконату калію та 0,12 мас.% акрилату натрію є оптимальними. Подальше збільшення концентрацій ПАР значно не змінює в'язкість системи або ж, взагалі, призводить до зростання наведених параметрів.

Модифікування суспензій крейди ММС-1 поверхнево-активними речовинами теж призводить до зменшення статичної та динамічної меж плинності, а також найбільшої та найменшої пластичної в'язкості (табл. 4).

Таблиця 4

## Реологічні характеристики суспензій крейди ММС-1

Концентрація ПАР, мас.%	Статична межа плинності $R_{k1}$ , Па	Динамічна межа плинності $R_{k2}$ , Па	Статична пластичність $R_{k1}/\eta^0$ , $c^{-1}$	Найбільша пластична в'язкість $\eta^0$ , Па·с	Найменша пластична в'язкість $\eta^*$ , Па·с	Динамічна пластичність $\Psi$ , $c^{-1}$
<i>Без ПАР</i>						
–	104,17	604,93	2,30	45,11	3,93	153,9
<i>Метилсіліконат калію</i>						
1	30,59	422,84	0,97	31,30	1,45	291,6
2	26,51	352,27	0,81	32,70	1,57	224,4
3	29,85	335,30	0,81	36,41	1,09	307,6
4	35,04	296,49	1,38	25,36	1,63	181,9
<i>Акрилат натрію</i>						
0,03	33,1	517,37	0,88	37,41	1,83	282,7
0,06	11,68	34,85	2,31	5,06	1,09	31,98
0,12	18,57	47,58	2,45	7,56	0,81	58,74
0,25	16,76	65,77	1,81	9,23	0,99	66,43

Мінімальне значення статичної межі плинності зафіксоване при концентрації 2 мас.% метилсиліконату калію та 0,06 мас.% акрилату натрію. Значення цього показника для відповідних ПАР у 4 та 9 разів менше, ніж для немодифікованих суспензій з крейдою. Динамічна межа плинності досягає мінімуму при цих же концентраціях. При подальшому збільшенні концентрацій модифікаторів спостерігається зростання динамічної межі текучості. Найменша пластична в'язкість при оптимальних концентраціях ПАР зменшується відповідно у 2,5 та 3,6 разів, а найбільша пластична в'язкість – майже у 1,5 та 9 разів порівняно із вихідними суспензіями.

**Висновки і пропозиції.** Досліджені реологічні властивості висококонцентрованих водних суспензій мікрокальциту Normcal-20 і крейди ММС-1 у присутності двох аніонних поверхнево-активних речовин карбонільної і силанольної природи.

Концентрації метилсиліконату калію вище 3 мас.% у суспензії викликають значне зниження в'язкості системи. Всі досліджувані зразки суспензій проявляють псевдопластичний тип течії, при цьому найменш міцна структура утворюється у випадку використання акрилату натрію в концентрації 0,12 мас.% як для мікрокальцитів, так і для крейди.

Отже, модифікування суспензій карбонатів поверхнево-активними речовинами призводить до порушення коагуляційних зв'язків, підвищення їх стійкості до розшарування, значного зменшення в'язкості.

#### Список використаних джерел

1. Брок Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям : справочник / Т. Брок, М. Гротэклаус, П. Мишке. – М. : Стандарт, 2007. – 548 с.
2. Караваєв Т. А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський, І. В. Земляной // Вісник Черкаського державного технологічного університету. Серія: Технічні науки. – 2012. – № 4. – С. 95–100.
3. Detlef Gysau. Fillers for Paints. – Hannover/Germany : Vincentz Network, 2006. – 199 p.
4. Реологія суспензій на основі карбонату кальцію / Р. В. Мілоцький, О. В. Миронюк, І. В. Земляной, Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 20–23.
5. Свідерський В. А. Реологічна поведінка водних суспензій каолінів в присутності поверхнево-активних речовин / В. А. Свідерський, О. С. Сікорський, О. В. Миронюк // Технологический аудит и резервы производства. – 2013. – № 2/1 (10). – С. 45–48.
6. Permen, T. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants / T. Permen, G. Lagaly // Clay and clay minerals. – 1995. – Vol. 43, № 2. – P. 229–236.
7. Mikanovic, N. Influence of Surfactant Chemical admixtures on the Stability and rheological Properties of Calcium Carbonate and Cement Pastes / N. Mikanovic, C. Jolicœur, M. Page // Proceedings of conference «Recent developments in superplasticizers». – 2006. – Vol. 239, october. – P. 321–344.
8. Реологическое поведение водных суспензий талька / А. В. Миронюк, А. А. Сикорский, Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 6/6 (60). – С. 12–15.
9. Свідерський В. А. Вплив поверхнево-активних речовин на реологічну поведінку водних суспензій воластоніту / В. А. Свідерський, О. С. Сікорський, О. В. Миронюк // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2013. – № 26 (62). – С. 55–58.
10. Egres R. G., Wagner N.J. The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition // Society of rheology. – Journal of rheology, 2005. – No. 49, is. 3. – P. 719–746.
11. Караваєв Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісник Національного технічного університету "ХПІ" : збірник наукових праць. Серія: "Хімія, хімічні технології та екологія". – 2012. – № 32. – С. 116–124.