

помощью нагревателя на кристаллодержателе кристалл равномерно нагревали. Постоянная скорость нагревания (примерно, 12 град/мин) устанавливалась путем подбора определенного по величине тока в обмотке нагревателя. Свет термолюминесценции падал на фотоумножитель ФЭУ-19, помещающийся в специальной камере, смонтированной на спектрофотометре вместо камеры для фотоэлементов. Фотоумножитель ФЭУ-19 подключали к электронному автоматическому потенциометру, с помощью которого регистрировали кривые термовысвечивания. Питание фотоумножителя осуществляли с помощью высоковольтного стабилизатора напряжения. В процессе эксперимента с помощью вакуумной системы в криостате поддерживали давление около 10^{-3} мм рт. ст.

Для измерения спектров оптического поглощения образцы помещали в стеклянный вакуумный криостат, в котором с помощью азотных ловушек доводили давление до 10^{-3} мм. рт. ст. Жидкий азот заливался в трубку, которая оканчивается кристаллодержателем. Температуру исследуемых образцов можно изменить от 77 до 600 К при помощи нагревателя, вмонтированного на кристаллодержателе. Спектры оптического поглощения измеряли на спектрофотометре СФ-4 сквозь кварцевые окна криостата, которые прозрачны для света соответствующего спектру поглощения окрашенных рентгенлучами кристаллов. Температуру образца измеряли термопарой (хромель-копель), спай которой плотно запрессован в высверленном на кристаллодержателе гнезде.

Список использованных источников

1. Горбенко П. К. Природа и свойства дырочных центров в кристаллах КСl / П. К. Горбенко, А. А. Ковтун // ФТТ. – 1971. – Т. 13. – С. 2766-2769.
2. Горбенко П. К. Структура и превращение дырочных центров в кристаллах КСl и NaCl / П. К. Горбенко, Н. П. Калабухов, А. А. Ковтун // УФЖ. – 1972. – Т. 17, № 11. – С. 1866-1873.
3. Schoemaker D., Kolopus J.L. Phys. Rev. B; Solid State. 1970. – Т. 2. – P. 1148.

УДК 667.6

В.О. Комаха, аспірант

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

В.А. Свідерський, д-р техн. наук

Національний технічний університет України “Київський політехнічний Інститут”, м. Київ, Україна

ЕНЕРГЕТИЧНИЙ СТАН ПОВЕРХНІ МОДИФІКОВАНИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

В.А. Комаха, аспірант

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

В.А.Свидерский, д-р техн. наук

Национальный технический университет Украины “Киевский политехнический институт”, г. Киев, Украина

ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБОНАТНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Volodymyr Komakha, PhD student

Kyiv National University of Trade and Economics, Kyiv, Ukraine

Valentyn Sviderskyi, Doctor of Technical Sciences

National Technical University of Ukraine “Kyiv Polytechnic Institute”, Kyiv, Ukraine

ENERGY PROPERTIES OF MODIFIED CARBONATE FILLERS SURFACE

Наведено результати досліджень енергетичного стану поверхонь вітчизняних карбонатних наповнювачів як вихідних, так і механоактивованих у присутності аніонних ПАВ. Встановлено, що на зміну властивостей поверхні значний вплив має природа останніх і їх концентрація. Модифікований наповнювач характеризується вищою спорідненістю до неполярних субстратів, що дозволить йому краще розподілятися у матриці полімеру готового покриття.

Ключові слова: карбонатні наповнювачі, механоактивація, концентрація ПАВ, енергетичний стан поверхні.

Приведены результаты исследований энергетического состояния поверхностей отечественных карбонатных наполнителей как исходных, так и механоактивированных в присутствии анионных ПАВ. Установлено, что на из-

менение свойств поверхности большое влияние оказывает природа последних и их концентрация. Модифицированный наполнитель характеризуется высоким сродством к неполярным субстратам, что позволит ему лучше распределяться в матрице полимера готового покрытия.

Ключевые слова: карбонатные наполнители, механоактивация, концентрация ПАВ, энергетическое состояние поверхности.

The results of investigations of the energy surface properties of domestic carbonate fillers in the initial state and activated using anionic surfactants are presented. It is found that a change of surface properties is greatly influenced by the nature of surfactant and its concentration. The modified filler has a high affinity to non-polar substrates, which will allow him to better distributed in the polymer matrix of the finished coating.

Key words: carbonate fillers, mechanical activation, the concentration of surfactant, the surface energy state.

Постановка проблеми. Відомо, що серед мінеральних наповнювачів композиційних матеріалів значне місце посідають карбонати. Їх використання зумовлене доступністю та низькою ціною, стабільністю властивостей у широкому інтервалі температур тощо [1; 2].

Суттєвим недоліком карбонатних наповнювачів є низька активність щодо плівкоутворювачів. Змішування високодисперсних наповнювачів і полімерів є складним завданням у технології композиційних матеріалів. Відсутність інтенсивної взаємодії між компонентами призводить до того, що дисперсність частинок наповнювача у полімері стає меншою за дисперсність вихідного наповнювача внаслідок його агрегації [3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що механізми взаємодії плівкоутворювачів та наповнювачів визначаються хімічною природою цих матеріалів і характером поверхні наповнювача [4; 5].

Одним із першочергових завдань під час модифікування мінеральних наповнювачів, на думку спеціалістів [6], є створення необхідних умов для максимальної взаємодії на межі поділу фаз з неполярним полімером. Нині механоактивация наповнювачів у присутності різноманітних поверхнево-активних речовин стає основним методом надання індустріальним мінералам специфічних властивостей [7].

У наших попередніх роботах було показано вплив дисперсності та фільтраційних властивостей карбонатних наповнювачів на процеси взаємодії в сумішах з водними дисперсіями акрилових полімерів [8], а також ефективність застосування аніонних поверхнево-активних речовин у процесах диспергування і стабілізації водних суспензій вітчизняної крейди [9]. Завдяки підбору виду та структури ПАР можна в разі підвищити активність наповнювача щодо полімеру. Цей метод особливо зручний завдяки простоті технологічного виконання та ефективності дії невеликих концентрацій добавок.

Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми. Хоча ідея модифікації поверхні мінеральних наповнювачів не нова, однак можливість спрямованої зміни енергетичного стану поверхні карбонатів, створення необхідного ліофільно-ліофобного балансу з метою наповнення лакофарбових матеріалів недостатньо досліджені.

Під час модифікування карбонатних наповнювачів з метою введення до складу водно-дисперсійних фарб простої гідрофобізації недостатньо, цілеспрямоване регулювання енергетичного стану їх поверхні дасть змогу забезпечити максимальну сумісність з полімерним середовищем і водночас не допустити пептизації у водному середовищі [10]. Саме тому дослідження процесу цілеспрямованої зміни властивостей поверхні наповнювача являє собою як науковий, так і практичний інтерес.

Матеріали та методи. Як матеріал для дослідження обрано крейду українських родовищ марок МТД-2 (ВАТ «Сумиагропромбуд»), ММС-1 (ПрАТ «Н.-Сіверський ЗБМ»). Цільова модифікація карбонатів проводилась через механохімічну активацію поверхні останніх у кульових млинах з використанням відповідних модифікаторів – розчинів поверхнево-активних речовин (ПАР). Як модифікатори використано водно-спиртовий розчин метилсиліконату калію вітчизняного виробництва (ЗДП «Кремній-полімер») та водний розчин акрилату натрію (ВУК Chemie GmbH), що за своєю природою є аніонними ПАР.

Оцінку ефективності активуючої дії модифікатора визначали за показниками крайового кута змочування водою, змочування при натіканні, коефіцієнта ліофільності, умовного тангенса кута діелектричних втрат [11; 12].

Мета статті. Оцінити енергетичний стан поверхні карбонатних наповнювачів механоактивованих за допомогою аніонних ПАР.

Виклад основного матеріалу. Поверхня карбонатного наповнювача володіє високою реакційною спроможністю відносно полярних груп, що, у свою чергу, дає можливість проведення в поверхневому шарі направлених хімічних реакцій з метою отримання більш сумісного з полімерним середовищем наповнювача.

Внаслідок модифікації зазнає змін гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні карбонатів, прослідковується збільшення значень крайового кута змочування поверхні наповнювачів водою (рис. 1).

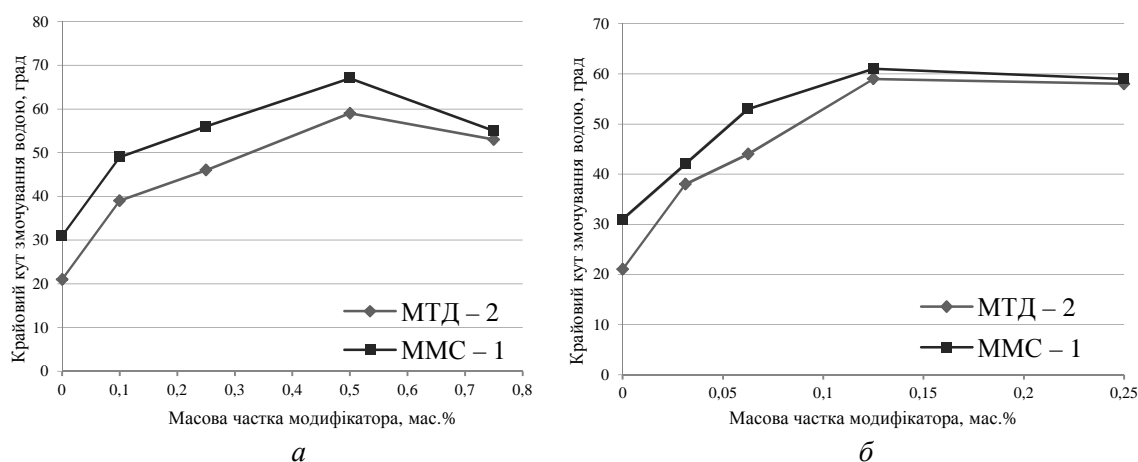


Рис. 1. Залежність крайового кута змочування від концентрації модифікатора:
а – метилсиліконат калію; б – поліакрилату натрію

Помітне збільшення крайового кута змочування водою вітчизняної крейди внаслідок модифікації, ймовірно, досягається за рахунок екранування гідрофільних груп на їх поверхні. На практиці це зменшує не тільки рівень взаємодії поверхні частинок мінералу з водою, а й між самими частинками, що дозволяє максимально інтенсифікувати процес помелу (диспергування).

Найбільші кути змочування модифікованих карбонатів у дослідженому діапазоні концентрацій модифікаторів становлять відповідно 58–69 та 59–62 градуси. Судячи з залежностей, наведених на графіках, оптимальний вміст метилсиліконату калію становить 0,5 мас.%, метилакрилату натрію – 0,125 мас.%. Подальше збільшення концентрацій модифікаторів є неефективним.

Оцінка ефективності модифікації крейди українських родовищ за значеннями крайового кута змочування водою підтверджується даними показників змочування при натіканні (V_n), коефіцієнта ліофільності (β) та умовного тангенса кута діелектричних втрат матеріалів модифікованих метилсиліконатом калію та метилакрилатом натрію (рис. 2). Крім того, ці показники в сукупності дають більш повну характеристику енергетичного стану поверхні карбонатів.

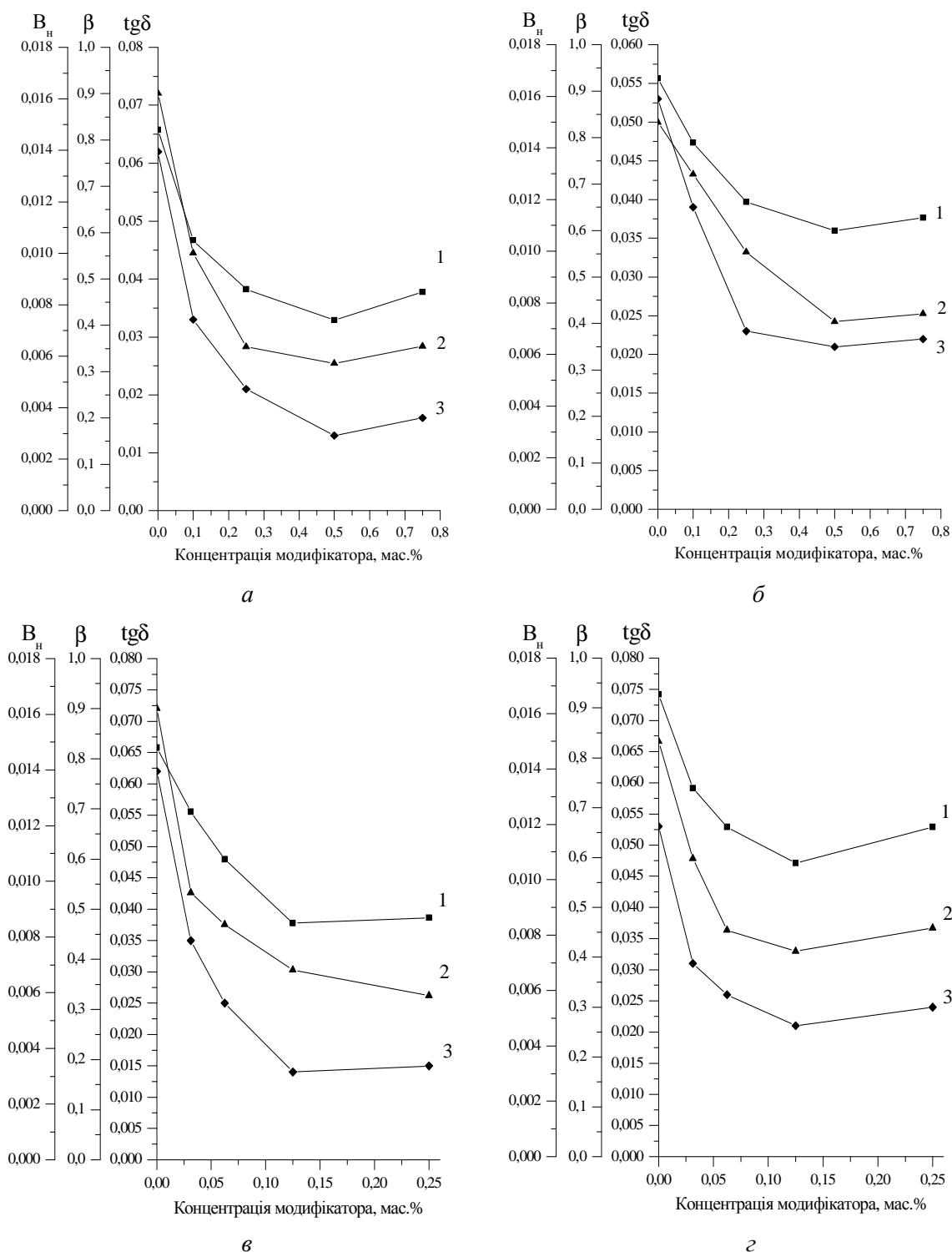


Рис. 2. Залежність змочування при натіканні (1), коефіцієнта ліофільності (2), умовного тангенса кута діелектричних втрат (3) модифікованих крейд: а – МТД-2; б – ММС-1 від концентрації метилсиліконату калію; в – МТД-2; г – ММС-1 від концентрації акрилату натрію

Зменшення показника змочування при натіканні модифікованих карбонатів залежно від концентрації модифікатора має немонотонний характер. На кривих рис. 2 можна виділити три стадії. Перша – описує різке падіння значень V_n у діапазоні концентрацій 0–0,25 та 0–0,0625 мас. % для метилсиліконату калію та акрилату натрію відповідно. Друга – поступове зменшення показника та падіння до мінімуму при оптимальних кон-

центраціях модифікатора. Третя стадія описує незначне зростання змочування водою і свідчить про надлишкову кількість модифікатора, використаного у процесі механоактивації.

Так, під час використання 0,5 мас.% метилсиліконату калію значення V_n для крейди МТД-2 зменшується майже у два рази (від 0,0148 до 0,0074) з подальшим збільшенням до 0,0085 при концентрації 0,75 мас.%. Використання 0,125 мас.% акрилату натрію дає змогу зменшити змочування водою до 0,0085, що свідчить про меншу ефективність такого модифікатора.

Значення тангенса кута діелектричних втрат модифікованих матеріалів значно зменшується в результаті зміни гідрофільно-гідрофобного балансу поверхні матеріалу поверхнево-активними речовинами. Зниження величини $\text{tg } \delta$ при низьких частотах, ймовірно, викликане зменшенням кількості зарядів при заміщенні поверхневих молекул води або нейтралізацією зарядів у тих місцях, де функціональні групи ПАР пов'язуються з гідрофільними ділянками поверхні матеріалу [11].

Модифікація поверхні карбонатних наповнювачів приводить до зміни її ліофільно-ліофобного балансу. З рис. 2 видно, що використання як модифікатора 0,5 мас. % метилсиліконату калію дозволяє максимально зменшити гідрофільність поверхні наповнювача під час оброблення крейди марок МТД-2 (0,318), ММС-1 (0,404) у порівнянні з акрилатом натрію.

Крейда ММС-1, що має меншу гідрофільність у вихідному стані (показник крайового кута змочування водою – 31 град.), після модифікації має найменше значення β у випадку використання 0,5 мас.% метилсиліконату калію – 0,404 проти 0,412 при модифікуванні метилсиліконатом калію.

Крім того, рівень зменшення коефіцієнта ліофільності тим більший після модифікації метилсиліконатом калію, чим вищим є цей показник у вихідного матеріалу. Для матеріалів активованих у присутності акрилату натрію така залежність відсутня.

Слід також зазначити, що значення $\text{tg } \delta$ зменшуються для МТД-2 у 4,7 та 4,4 рази, ММС-1 – 3,6 та 2,7 рази при використанні кремнійорганічного та акрилатного модифікатора відповідно.

Висновки і пропозиції. Дослідження карбонатних наповнювачів модифікованих різними розчинами ПАР показали, що на зміну властивостей поверхні значний вплив має як природа ПАР, так і його концентрація.

Визначені оптимальні концентрації для кремнійорганічного модифікатора – 0,5 мас. %, для акрилату натрію – 0,125 мас. %.

Модифікований наповнювач має вищу спорідненість до неполярної поверхні, що дозволить йому краще розподілятися у матриці полімеру готового покриття, підвищити технологічність фарб у процесі нанесення на поверхні.

Список використаних джерел

1. *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.
2. *Караваєв Т. А.* Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісник Національного технічного університету “ХПІ”. Серія: “Хімія, хімічні технології та екологія”. – 2012. – № 32. – С. 116–124.
3. *Moczko J.* Adsorption of surfactants on CaCO_3 and its effect on surface free energy / J. Moczko, E. Fekete // Progress in Colloid and Polymer Science. – 2004. – № 125. – P. 134–141.
4. *Ліпатов Ю. С.* Фізична хімія наповнених полімерів / Ю. С. Ліпатов. – М. : Хімія, 1977. – 304 с.

5. *Липатов Ю. С.* Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. – К. : Наукова думка, 1972. – 196 с.
6. *Воронков Г. М.* О природе связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизированных материалов / Г. М. Воронков, А. А. Пашенко // Прикладная химия. – 1968. – Т. 38, № 7. – С. 1430–1487.
7. *Ковалева Н. В.* Химическое модифицирование поверхности адсорбентов и его влияние на адсорбционные свойства / Н. В. Ковалева, А. Я. Королев, К. Д. Щербакова // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 124, № 3. – С. 617–620.
8. *Свідерський В. А.* Реологічні властивості модифікованих акрилових дисперсій / В. А. Свідерський, В. О. Комаха // Товари і ринки. – 2014. – № 2. – С. 156–162.
9. *Комаха В. О.* Реологічні властивості водних суспензій карбонату кальцію модифікованих ПАР / В. О. Комаха // Вісник Чернігівського державного технологічного університету. Серія «Технічні науки». – 2014. – № 2 (73). – С. 43–48.
10. *Мережко Н. В.* Модифікування поверхні мінеральних наповнювачів як метод регулювання властивостей лакофарбових матеріалів / Н. В. Мережко, О. С. Шульга // Товарознавство і торговельне підприємництво: стан, проблеми, перспективи : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (18-19 квітня 2013 р., м. Київ) / відп. ред. В. А. Осика. – К. : КНТЕУ, 2013. – С. 187–190.
11. *Гидрофобный* вспученный перлит / А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свидерский. – К. : Наукова думка, 1977. – 202 с.
12. *Дерягин Б. В.* Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел / Б. В. Дерягин, Н. Н. Захаева, М. В. Талаев. – М. : Изд-во АН СССР, 1955. – 11 с.