

УДК 667.6

**Ніна МЕРЕЖКО,  
Ольга ШУЛЬГА**

## **РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ МОДИФІКОВАНОГО КАОЛІНУ**

*Розглянуто зміни реологічних властивостей водних дисперсій каоліну обробленого поверхнево-активними речовинами (ПАР). Встановлено, що при модифікуванні поверхні каоліну ПАР відбувається порушення коагуляційних зв'язків його структури, а ступінь впливу на реологічні властивості водних дисперсій каоліну визначається складом модифікатора та його концентрацією.*

*Ключові слова:* каолін, дисперсія, поверхнево-активні речовини, реологічні властивості, в'язкість, коагуляційна структура, модифікування.

*Мережко Н., Шульга О. Реологические свойства водных дисперсий модифицированного каолина. Рассмотрены изменения реологических свойств водных дисперсий каолина, обработанного поверхностно-активными веществами (ПАВ). Установлено, что при модифицировании поверхности каолина ПАВ происходит нарушение коагуляционных связей в его структуре, а степень влияния на реологические свойства водных дисперсий каолина определяется составом модификатора и его концентрацией.*

*Ключевые слова:* каолин, дисперсия, поверхностно-активные вещества, реологические свойства, вязкость, коагуляционная структура, модифицирование.

**Постановка проблеми.** На території України налічується 35 родовищ каоліну, який широко використовується як сировина у керамічній, целюлозно-паперовій та парфумерно-косметичній промисловості. Як наповнювач він застосовується при виробництві пластмас, а також є перспективним для виготовлення лакофарбової продукції [1; 2].

Розробка композицій лакофарбових матеріалів (ЛФМ) на основі вітчизняних каолінів уможливить знизити витрати заміною вітчизняною сировиною імпоротної, не погіршуючи при цьому властивостей лакофарбової продукції. Каолін – нешкідливий, нетоксичний матеріал є альтернативним складником таких екологічних і безпечних ЛФМ, як водно-дисперсійні фарби, і дає змогу знизити ризики для здоров'я людини і оточуючого середовища при використанні лакофарбової продукції. На сьогодні є актуальним забезпечення внутрішнього ринку України екологічно чистими та безпечними ЛФМ вітчизняного виробництва за рахунок розробки водно-дисперсійних фарб із вітчизняних сировинних матеріалів.

Незважаючи на значні запаси каолінів в Україні, обсяги їх застосування у виробництві ЛФМ залишаються низькими. Одним із шляхів

© Ніна Мережко, Ольга Шульга, 2014

вирішення цієї проблеми є дослідження властивостей і розширення сфер використання вітчизняних каолінів у виробництві водно-дисперсійних фарб. При цьому модифікування поверхні каоліну розглядається як засіб регулювання взаємодії в системі мінеральний наповнювач – плівкоутворювач у водно-дисперсійних лакофарбових системах. Каолін може піддаватися обробці агентами, які, модифікуючи поверхню його частинок, забезпечать підвищену здатність каоліну до диспергування та покращання низки властивостей лакофарбових композицій. Оцінка реологічних властивостей водних дисперсій каоліну дає можливість встановити ефект від його модифікації.

Одним із способів регулювання властивостей водних дисперсій мінеральних наповнювачів є їх модифікування ПАР [3–6]. Питанням модифікації мінеральних наповнювачів присвячено праці таких науковців, як В. А. Свідерський, А. В. Миронюк, А. А. Сікорський, В. Г. Сальник та ін. [7–11]. Разом з тим ще не досліджено можливості використання як модифікаторів значної кількості поверхнево-активних речовин.

*Мета дослідження* – встановлення впливу поверхнево-активних речовин різної природи на реологічні властивості водних дисперсій каоліну.

**Матеріали та методи.** Для регулювання реологічних властивостей водних дисперсій каоліну при виробництві лакофарбових композицій доцільно використовувати ПАР, які здатні утворювати на його поверхні адсорбований шар, тим самим змінюючи характер контакту між частинками цього наповнювача [12]. Саме тому як поверхнево-активні модифікатори обрано кремнійорганічну речовину – водний розчин метилсиліконату калію (ГКЖ-11К) та аніоноактивну ПАР – лаурилсульфат натрію (SLES). При виборі модифікаторів керувалися їх доступністю та належністю до різних типів ПАР. Як об'єкт дослідження обрано каолін збагаченого типу КС-1 Глуховецького родовища.

Реологічні властивості водних дисперсій каоліну (концентрація 40 мас. %) визначено методом реометрії із застосуванням віскозиметра *Rheotest 2*. Дисперсії для досліджень готували із використанням лабораторної мішалки (120 об./хв, потужність 0.5 кВт). Після повної гідратації каоліну до дисперсії вводилися ПАР і система піддавалась повторному перемішуванню.

**Результати дослідження.** Для оцінки впливу метилсиліконату калію та лаурилсульфату натрію на реологічні властивості водних дисперсій каоліну дослідження проведено в широкому діапазоні концентрацій модифікаторів: від 0.1 до 1.5 мас. % (6 зразків).

Вплив ПАР на коагуляційну структуру водних дисперсій наповнювачів залежить від здатності перших до реакцій заміщення на поверхні частинок останніх. Каолін – глина білого кольору, що складається переважно з мінералу каолініту та незначної кількості домішок (кварцу, польового шпату, гідролюди та інших мінералів). Базальні

площини каолініту мають від'ємний заряд, грані – позитивно й негативно заряджені активні центри. За рахунок цього можливі контакти типу площина – грань, які визначають міцність коагуляційної структури. Послаблюючи силу цих контактів (наприклад, зниженням кількості позитивно заряджених активних центрів), можна зменшити й міцність структури загалом. Це спостерігається при використанні ПАР відповідної концентрації, коли на поверхні частинок матеріалу утворюється мономолекулярний адсорбований шар ПАР. Підвищення оптимальної концентрації ПАР приводить до того, що міцність структури знову зростає за рахунок утворення наступного адсорбованого шару [13; 14].

Встановлено значення статичної межі плинності для вихідного (необробленого) глуховецького каоліну марки КС-1. Обробка поверхні каолінів метилсиліконатом калію призводить до зменшення переважної кількості структурно-механічних констант. Статична межа плинності зменшується залежно від концентрації модифікатора в 2 рази, а динамічна – майже в 4.5 порівняно з вихідним матеріалом (табл. 1).

Таблиця 1

**Реологічні властивості водних дисперсій каоліну,  
модифікованого метилсиліконатом калію**

Концентрація ГКЖ-11К, мас. %	Статична межа плинності, $P_{k1}$ , $10^{-1}$ Па	Найбільша пластична в'язкість, $\eta_0$ , $10^{-1}$ Па·с	Статична пластич- ність, $P_{k1}/\eta_0$ , $c^{-1}$	Динамічна межа плинності, $P_{k2}$ , $10^{-1}$ Па	Найменша пластична в'язкість, $\eta^*$ , $10^{-1}$ Па·с	Динамічна пластич- ність, $\psi \cdot 10^2$ , $c^{-1}$	Плин- ність $1/\eta^*$
0	100.02	30.07	3.33	240.33	0.32	7.50	3.13
0.1	90.13	29.67	3.03	237.44	0.30	7.91	3.33
0.2	73.08	17.76	4.11	144.12	0.154	9.36	6.49
0.25	56.89	14.15	4.02	78.94	0.062	12.7	16.13
0.5	52.95	1.25	42.36	67.93	0.056	12.1	17.86
1.0	47.17	0.63	74.87	53.19	0.04	13.3	25.0
1.5	51.89	0.78	66.53	61.2	0.08	7.65	12.5

Оскільки при підвищенні концентрації модифікатора статична межа плинності зменшується, то падає й міцність структури при статичному навантаженні, а також зменшується статична в'язкість, тобто система має низький опір навантаженню [15]. Зменшення статичної в'язкості супроводжується зростанням статичної пластичності системи з 3.33 до 74.87  $c^{-1}$  при концентрації модифікатора 1 мас. %, що свідчить про зменшення міцності системи, яка легко піддається деформації та руйнуванню. Отже, порушення коагуляційних зв'язків у структурі каоліну модифікуванням його поверхні призводить до зменшення її стійкості до деформацій. Дисперсія каоліну при додаванні цієї кремнійорганічної речовини утворює більш стійку структуру в стані без навантаження.

Реологічні властивості дисперсії модифікованому глуховецького каоліну змінюються залежно від концентрації метилсиліконату калію. Динамічна межа плинності зменшується з 24 Па у вихідному матеріалі до 5.3 Па після модифікування 1 мас. % ГКЖ-11К, а потім зростає до 6.12 Па при концентрації ГКЖ-11К 1.5 мас. %.

Аналіз кривих залежностей швидкості зсуву від напруги водних дисперсій каоліну показав, що зі зростанням концентрації метилсиліконату калію величина останньої зменшується в 2 рази (рис. 1). Наявність петель гістерезису при прямому та зворотному ходах у модифікованих системах підтверджує наявність формування коагуляційно-адсорбційних структур [16]. Виняток – відсутність петлі гістерезису при використанні ГКЖ-11К у концентрації 0.2 мас. %.

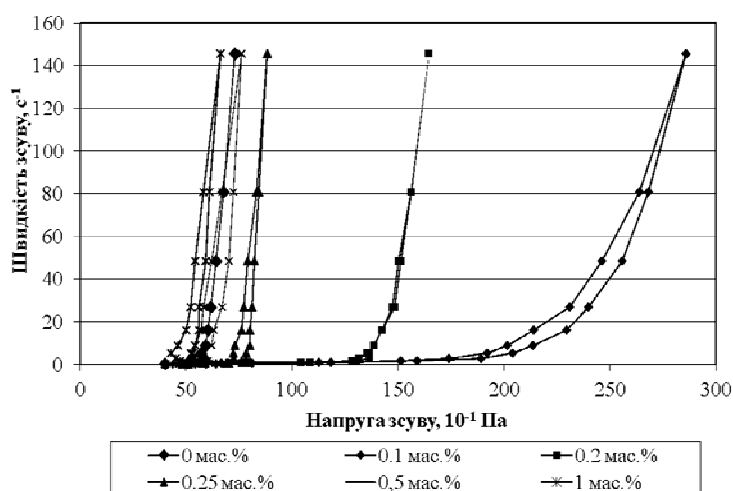


Рис. 1. Реологічні криві водних дисперсій каоліну, модифікованого метилсиліконатом калію

Заміна кремнійорганічного модифікатора на лаурилсульфат натрію, що взаємодіє із поверхнею дисперсійних каолінів за іншим, ніж ГКЖ-11К механізмом, неоднозначно впливає на реологічні властивості водних дисперсій каоліну.

Статична межа плинності зменшується зі зростанням концентрації лаурилсульфату натрію з 10 до 5.86 Па при концентрації SLES 1 мас. % (табл. 2). Зафіксоване зменшення статичної межі текучості та статичної в'язкості дає підстави стверджувати, що система стала більш розрідженою в результаті гідрофобізації поверхні каоліну лаурилсульфатом натрію порівняно з необробленим матеріалом.

Найбільша пластична в'язкість змінюється нелінійно й досягає мінімуму (2.8 Па · с) при концентрації лаурилсульфат натрію 0.2 мас. %. Щодо статичної пластичності, то при модифікуванні SLES, на відміну від ГКЖ-11К, відбувається її зменшення, що свідчить про відсутність зниження міцності системи.

Динамічна межа плинності водних дисперсій модифікованого каоліну досягає найменших значень при концентрації лаурилсульфату натрію 1 мас. %. При подальшому її збільшенні спостерігається зростання наведених параметрів.

Таблиця 2

**Реологічні властивості водних дисперсій каоліну, модифікованого лаурилсульфатом натрію**

Концентрація SLES, мас. %	Статична межа плинності, $P_{k1}$ , $10^{-1}$ Па	Найбільша пластична в'язкість, $\eta_0$ , $10^{-1}$ Па·с	Статична пластичність, $P_{k1}/\eta_0$ , $c^{-1}$	Динамічна межа плинності, $P_{k2}$ , $10^{-1}$ Па	Найменша пластична в'язкість, $\eta^*$ , $10^{-1}$ Па·с	Динамічна пластичність, $\psi \cdot 10^2$ , $c^{-1}$	Плинність $1/\eta^*$
0	100.02	30.07	3.33	240.33	0.32	7.5	3.13
0.1	95.1	28.33	3.36	239.44	0.33	7.26	3.03
0.2	76.03	28.02	2.71	236.26	0.41	5.76	2.44
0.25	69.94	32.12	2.18	247.01	0.43	5.74	2.33
0.5	65.15	46.71	1.39	190.05	0.35	5.43	2.86
1	58.62	47.34	1.24	70.28	0.37	1.9	2.7

Із підвищенням концентрації SLES величина напруги зменшується в 1.1 раза (рис. 2). Наявність петель гістерезису при прямому та зворотному ходах у модифікованих системах підтверджує наявність формування коагуляційно-адсорбційних структур [8]. Найбільша площа петлі гістерезису в результаті прямого та зворотного ходів спостерігається при концентрації модифікатора 0.2 мас. %.

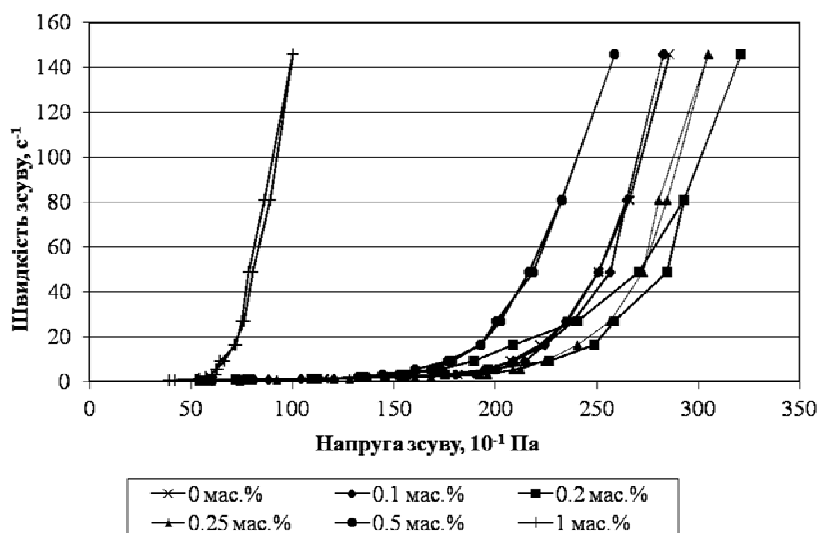


Рис. 2. Реологічні криві водних дисперсій каоліну, модифікованого лаурилсульфатом натрію

Заміна модифікатора, крім перерахованих вище особливостей, впливає також на характер течії водних дисперсій модифікованого каоліну. Так, у глуховецького каоліну КС-1 модифікованого лаурил-

сульфатом натрію початок зсуву зафіксовано при напругах 53 Па в досліджуваному інтервалі концентрацій SLES.

**Висновки.** У результаті модифікування поверхні каоліну ПАР відбувається порушення коагуляційних зв'язків у його структурі, що призводить до зменшення її стійкості до деформацій за рахунок зменшення найбільшої пластичної в'язкості та збільшення статичної пластичності.

Ступінь впливу модифікатора визначається його складом (характером функціональних груп біля атома, видом і кількістю вуглеводневих радикалів, можливістю взаємодії з розчинником і адсорбцією новоутворених продуктів на поверхні каоліну, повнотою екранування поверхні каоліну) та концентрацією. Установлено, що залежно від концентрації модифікатора на поверхні каоліну можна змінювати реологічні властивості його водних дисперсій у широкому діапазоні. Найбільш істотно на коагуляційну структуру каоліну впливає кремнійорганічна речовина – водний розчин метилсиліконату калію. Оптимальною концентрацією цього модифікатора для водних дисперсій каоліну є 1 мас. %.

#### СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Reeves G. M. Clay Materials Used in Construction / G. M. Reeves, I. Sims, J. C. Cripps. — England : Geological Society of London, 2006. — 525 p.*
2. *Кац Г. Наполнители для полимерных композиционных материалов / Г. Кац, В. Милевски ; пер. с англ. под ред. П. Бабаевского. — М. : Мир, 1981. — 736 с.*
3. *Мережко Н. В. Особливості модифікування вапняку / Н. В. Мережко // Хімічна пром-сть України. — 2001. — № 4. — С. 19—22.*
4. *Мережко Н. В. Особливості взаємодії вапняку з рідким склом, модифікованим органілсиліконатами натрію / Н. В. Мережко // Хімічна пром-сть України. — 2000. — № 5. — С. 21—24.*
5. *Мережко Н. В. Процеси взаємодії в системі карбонат-поліорганосилоксан / Н. В. Мережко // Хімічна пром-сть України. — 2001. — № 2. — С. 55—58.*
6. *Мережко Н. В. Особливості взаємодії поліорганосилоксанів з оксидом алюмінію в процесі механохімічної активації / Н. В. Мережко // Хімічна пром-сть України. — 2000. — № 6. — С. 37—41.*
7. *Свидерский В. А. Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита / В. А. Свидерский, А. А. Сикорский, А. В. Миронюк // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. — 2013. — № 2/6 (62). — С. 55—58.*
8. *Реологическое поведение водных суспензий талька / [А. В. Миронюк, А. А. Сикорский, Т. А. Караваев, В. А. Свидерский] // Восточно-Европейский журн. передовых технологий. — 2013. — № 2/1 (10). — С. 45—15.*
9. *Сикорский А. А. Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ / А. А. Сикорский, А. В. Миронюк, В. А. Свидерский // Технологический аудит. — 2013. — № 2/1 (10). — С. 45—47.*

10. Сальник В. Г. Застосування модифікованого каоліну для регулювання властивостей водних дисперсних систем / В. Г. Сальник, В. А. Свідерський, Л. П. Черняк // Проблеми хімії та хімічної технології. — 2010. — № 3. — С. 113—137.
11. Сальник В. Г. Коагуляційне структуроутворення та технологічні властивості каоліну КІСК-2 / В. Г. Сальник, Н. О. Ткач // Вісн. НТУ "ХПІ" : зб. наук. пр. — Харків : НТУ "ХПІ", 2009. — № 40. — С. 137—144. — (Серія "Хімія, хімічна технологія і екологія").
12. Schasfoort Richard B. M. Handbook of Surface Plasmon Resonance / Richard B. M. Schasfoort, Anna J. Tudos. — [S. l.]. — Royal Society of Chemistry, 2008. — 403 p.
13. Савин С. Б. Поверхностно-активные вещества / С. Б. Савин, Р. К. Чернова, С. Н. Штыков. — М. : Наука, 1991. — 238 с.
14. Davis J. R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance / J. R. Davis. — ASM International, 2001. — 257 p.
15. Урьев Н. Б. Структурообразование и реология неорганических дисперсных систем и материалов / Н. Б. Урьев, П. И. Ячко. — Изд-во Болг. АН, 1991. — 210 с.
16. Мошев В. В. Прикладная реология и течение дисперсных систем / В. В. Мошев. — Академия наук СССР, Урал. науч. центр, 1981. — 148 с.

Стаття надійшла до редакції 24.01.2014.

*Merezhko N., Shulga O. Rheological properties of water dispersions of modified kaolin.*

**Background.** The use of kaolin as a functional filler for paints will reduce its cost without getting worse its properties. Since the manufacture of paints kaolin subjected to processing in the form of water dispersions, then the possibility of regulation of their rheological properties are important. One way to regulate the rheological properties of water dispersions of kaolin is a modification of surfactants.

The purpose of the article is to establish the influence of surfactants of different nature on the rheological properties of water dispersions of kaolin and identify their rheological parameters depending on the concentration of the modifier.

**Material and methods.** Object of study is Ukrainian kaolin from Glukhovetsky deposit, which is one of the largest in Europe. As the surfactant modifiers were chosen aqueous potassium methyl silicate solution and sodium lauryl sulphate. To study the rheological properties of water dispersions of kaolin used method of rheometry. The tests were performed on viscometer Rheotest 2.

**Results.** Surface treatment of kaolin with aqueous potassium methyl silicate solution and sodium lauryl sulphate leads to a decrease of structural and mechanical constants.

By increasing the concentration of the modifier reduces static yield stress, the dynamic yield stress and plastic viscosity. Changes are nonlinear and reaches a minimum at the optimum concentration of surfactant. With further increase in the concentration of surfactant the following parameters rise. Each type of surfactant has its own specific optimal concentration.

The dependence of shear stress on aqueous dispersions of kaolin indicate that with increasing concentration of surfactant decreases the value of the last. The presence of hysteresis loops at forward and reverse moves in the modified system confirms the formation of coagulation-adsorption structures.

**Conclusion.** The modifying of the kaolin by surfactants leads to violation of coagulation links in its structure. Factors of reducing the stability of aqueous dispersions of kaolin are the decrease of plastic viscosity and increasing of static plasticity. The degree of modifier's influence on the rheological properties of kaolin aqueous dispersions determined by composition and concentration of modifier. Depending on the concentration of the modifier on the surface of kaolin rheological properties of it's aqueous dispersions could be changed over a wide range.

*Keywords:* kaolin, dispersion, surfactants, rheological properties, viscosity, coagulation structure, modification.

## REFERENCES

1. *Reeves G. M. Clay Materials Used in Construction / G. M. Reeves, I. Sims, J. C. Cripps. — England : Geological Society of London, 2006. — 525 p.*
2. *Кас G. Napolniteli dlja polimernih kompozicionnyh materialov / G. Кас, V. Milevski ; per. s angl. pod red. P. Babaevskogo. — M. : Mir, 1981. — 736 s.*
3. *Merezhko N. V. Osoblyvosti modyfikuvannja vapnjaku / N. V. Merezhko // Himichna prom-st' Ukrai'ny. — 2001. — № 4. — S. 19—22.*
4. *Merezhko N. V. Osoblyvosti vzajemodii' vapnjaku z ridkym sklom, modyfikovanim organilsylikonatomy natriju / N. V. Merezhko // Himichna prom-st' Ukrai'ny. — 2000. — № 5. — S. 21—24.*
5. *Merezhko N. V. Procesy vzajemodii' v systemi karbonat-poliorganosyloksan / N. V. Merezhko // Himichna prom-st' Ukrai'ny. — 2001. — № 2. — S. 55—58.*
6. *Merezhko N. V. Osoblyvosti vzajemodii' poliorganosyloksaniv z oksydom aljuminiju v procesi mehanohimichnoi' aktyvacii' / N. V. Merezhko // Himichna prom-st' Ukrai'ny. — 2000. — № 6. — S. 37—41.*
8. *Reologicheskoe povedenie vodnyh suspenzij tal'ka / [A. V. Mironjuk, A. A. Sikorskij, T. A. Karavaev, V. A. Sviderskij] // Vostochno-Evropejs'kij zhurn. peredovih tehnologij. — 2013. — № 2/1 (10). — S. 45—15.*
9. *Sikorskij A. A. Reologicheskoe povedenie vodnyh suspenzij kaolina v prisutstvii poverhnostno-aktivnyh veshhestv / A. A. Sikorskij, A. V. Mironjuk, V. A. Sviderskij // Tehnologicheskij audit. — 2013. — № 2/1 (10). — S. 45—47.*
10. *Sal'nyk V. G. Zastosuvannja modyfikovanogo kaolinu dlja reguljuvannja vlastyvostej vodnyh dyspersnyh system / V. G. Sal'nyk, V. A. Sviders'kyj, L. P. Chernjak // Problemy himii' ta himichnoi' tehnologii'. — 2010. — № 3. — S. 113—137.*
11. *Sal'nyk V. G. Koaguljacijne strukturoutvorennya ta tehnologichni vlastyvosti kaolinu KICK-2 / V. G. Sal'nyk, N. O. Tkach // Visn. NTU "HPI" : zb. nauk. pr. — Harkiv : NTU "HPI", 2009. — № 40. — S. 137—144. — (Serija "Himija, himichna tehnologija i ekologija").*
12. *Schasfoort Richard B. M. Handbook of Surface Plasmon Resonance / Richard B. M. Schasfoort, Anna J. Tudos. — [S. l.]. — Royal Society of Chemistry, 2008. — 403 p.*
13. *Savin S. B. Poverhnostno-aktivnye veshhestva / S. B. Savin, R. K. Chernova, S. N. Shtykov. — M. : Nauka, 1991. — 238 s.*
14. *Davis J. R. Surface Engineering for Corrosion and Wear Resistance / J. R. Davis. — ASM International, 2001. — 257 p.*
15. *Ur'ev N. B. Strukuroobrazovanie i reologija neorganicheskikh dispersnyh sistem i materialov / N. B. Ur'ev, P. I. Jachko. — Izd-vo Bolg. AN, 1991. — 210 s.*
16. *Moshev V. V. Prikladnaja reologija i techenie dispersnyh sistem / V. V. Moshev. — Akademija nauk SSSR, Ural. nauch. centr, 1981. — 148 s.*