

13. Stewart, J.J. Optimization of parameters for Semi empirical Methods. I. Method./ J.J. Stewart [Text] // J.Comput. Chem. – 1989. – V. 10. – P. 221.
14. Stewart J.J. МОРАС: A semi empirical Molecular Orbital Program / J.J. Stewart [Text] // J. Computer – Aided Molecular Desing. – 1990. V 4. P. 1-105.
15. Becke, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior [Text] / A. D. Becke // Phys. Rev. – 1988. – № 38. – P. 3098–3100.
16. Perdew, J. P. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas [Text] / J. P. Perdew // Phys. Rev. 1986. – № 33. – P. 8822–8824.
17. Бугай, Д. Е. Использование квантово-химических индексов защитной способности ингибиторов коррозии при интерпретации механизма защитного действия [Текст] / Д. Е. Бугай, Л. И. Габитов, И.Г. Бреслер – М.: Химия, 1990. – 390 с.
18. Щембелов, Г. А. Квантово-химические методы расчета молекул [Текст] / Г. А. Щембелов, Д. А. Устынюк, В. Н. Мамаев. – М.: Химия, 1980. – 178 с.
19. Маррел, Дж. Химическая связь. [Текст] / Дж. Маррел, С. Кеттл, Дж. Теддер – М.: Мир, 1980. – 382 с.
20. Дорошенко, Т. Ф. О применении принципа ЖМКО для описания ингибирующей эффективности гетероциклических азотистых оснований [Текст] / Т. Ф. Дорошенко, С. Н. Ляшук, Ю. Г. Скрипник. // Защита металлов. – 2000. – №3. – С. 27–29.
21. Квантово-механическая интерпретация роли полиаминов в ингибировании кислотной коррозии [Текст] / Г. Х. Авад, А. Н. Асад, А. М. Абдель, С. С. Масуд. // Защита металлов. – 1997. – №6. – С. 56 – 57.

*В роботі розглянуті особливості реологічної поведінки водних суспензій воластоніту в залежності від геометричної конфігурації частинок в присутності поверхнево-активних речовин аніонного та неіоногенного типів. Показано, що аніонні модифікатори призводять до зменшення стабільності коагуляційної структури та переведення суспензій з псевдопластичного до дилатантного типу*

*Ключові слова: воластоніт, ПАР, модифікація, суспензія, реологічна поведінка, гранулометричний розподіл часток*

*В работе рассмотрены особенности реологического поведения водных суспензий воластонита в зависимости от геометрической конфигурации частиц в присутствии поверхностно-активных веществ анионного и неіоногенного типов. Показано, что модификаторы приводят к уменьшению стабильности коагуляционной структуры и переводу суспензии из псевдопластического в дилатантное состояние*

*Ключевые слова: воластонит, ПАВ, модификация, суспензия, реологическое поведение, гранулометрическое распределение частиц*

УДК 667:64, 667:6

## ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНО- АКТИВНЫХ ДОБАВОК НА РЕЛОГИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ ВОДНЫХ СУСПЕНЗИЙ ВОЛАСТОНИТА

В. А. Свидерский

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: xtkm-users@kpi.ua

А. А. Сикорский

Аспирант\*

E-mail: alexey.sikorskiy@ukr.net

А. В. Миронюк

Кандидат технических наук, ассистент

E-mail: airshape@ukr.net

\*Кафедра химической технологии  
композиционных материаловНациональный технический университет Украины  
«Киевский политехнический институт»  
пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

### 1. Введение

Воднодисперсные лакокрасочные материалы в настоящее время являются наиболее перспективным типом материалов, который удовлетворяет требованиям экологичности и экономической эффективности. Увеличение экономической целесообразности использования этих материалов принципиально достигается

повышением концентрации наполнителей в системе. При этом, перед разработчиком композиции стоит задача сохранения или улучшения эксплуатационных свойств. Максимальная допустимая концентрация наполнителя в системе может быть повышена за счёт использования фактора упаковки частиц или же за счёт снижения адсорбционной активности их поверхности по отношению к связующему [1]. Последнее достига-

ется применением ряда модифицирующих добавок поверхностно-активного типа (ПАВ), которые могут значительно изменять реологические свойства композиции. Таким образом, решение задачи оптимизации концентрации и типа ПАВ в системе наполнитель-дисперсионная среда является актуальной как с технологической, так и с экономической точки зрения.

Влияние модифицирующих добавок на реологическое поведение водных суспензий наполнителей рассматривалось в ряде работ: например, в работе [2] показано что при модификации четвертичным аммониевым основанием поверхности каолинита и монтмориллонита достигается существенное уменьшение значений статического и динамического пределов текучести; в [3] указано на значительное снижение седиментационной стабильности суспензий на основе карбоната кальция (осадочно-мела) при введении в систему ПАВ; в то же время авторами [4] получены седиментационно стабильные, но в то же время значительно разжиженные при введении ПАВ суспензии на основе смеси наполнителей. Однако, на данный момент общего подхода к оценке влияния ПАВ на стабильность и реологические свойства микронаполнителей не существует в виду отсутствия достаточного объёма данных для систематизации.

Целью данной работы является определение влияния поверхностно-активных веществ различной природы на реологические свойства водных суспензий волластонита.

## 2. Материалы и методы исследования

Выбор волластонита в качестве объекта исследования обусловлен его привлекательностью с практической точки зрения. Волластонит имеет волокнистую структуру частиц и может быть использован в качестве инертного армирующего наполнителя для упрочнения плёнок покрытий [5]. Однако, он характеризуется довольно высокой активностью поверхности [6], что снижает его максимально допустимую концентрацию в композиции. Для исследований выбрано две марки этого микронизированного наполнителя от производителей из России (№1) и из Финляндии (№2).

В качестве поверхностно-активных модификаторов используются ПАВ анионного типа: полиакрилат аммония, полиакрилат натрия, метилсиликонат натрия; и неионогенного: сополимер полиэфир-силоксанового типа. Все выбранные вещества использовались в виде промышленных продуктов производства компании ВУК Chemie GmbH (Германия).

Для исследования свойств наполнителей и их водных систем были использованы оптическая микроскопия (микроскоп Copus Accademy с фотокамерой), реометрия (вискозиметр Rheotest II), сорбционные измерения (метод БЭТ, адсорбент - аргон), метод Дерягина для определения геометрической удельной поверхности (прибор Т-3).

Суспензии наполнителей готовились при помощи лабораторной мешалки (120 об/мин, мощность привода – 0,5 кВт) якорного типа, введение ПАВ производили в уже приготовленные системы волластонит-вода. Перемешивание осуществляли на протяжении 15 мин., после чего суспензии кондиционировались при температуре 20 °C в течение 1 ч до реологических измерений.

## 3. Результаты и обсуждение

Исследуемые волластониты незначительно отличаются по геометрической конфигурации своих частичек (соотношению длины к диаметру волокна) и их гранулометрическому распределению (рис. 1). Для обоих материалов характерно наличие достаточно крупных волокон с длиной до 40 мкм, хотя у №1 доля их выше, чем у №2. Частицы последнего более агрегированы, увеличено количество обломков крупных волокон. Средняя длина частиц – 11,0 и 7,5 мкм соответственно. Среднее соотношение  $l/d$  для материала №1 составляет 7,3, а для материала №2 – 4,2.

Различия в размерах и конфигурации частиц обуславливают также и различия в физико-химических и поверхностных свойствах материалов (табл. 1).

Волластонит №1 имеет более развитую поверхность, что подтверждается измерениями адсорбции по БЭТ, так и по методу Дерягина и объясняется более высокой длиной частиц и  $l/d$  у первого материала.



а



б

Рис. 1. Частицы волластонита (увеличение в 600 раз): а - №1; б - №2

Показатель маслосмочности материалов практически одинаков, что объясняется с одной стороны увеличенным свободным объёмом упаковки материала №1, а с другой стороны - большей активностью (развитостью рельефа) поверхности волластонита № 2, что было подтверждено соотношением показателей полной и геометрической поверхности.

Таблица 1

## Характеристики волластонитовых наполнителей

Характеристика	Материал	
	№ 1	№ 2
Удельная поверхность (БЭТ), м <sup>2</sup> /г	4,30	3,10
Геометрическая удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	0,98	0,66
Коэффициент $S_{БЭТ}/S_{геом.}$	4,38	4,70
Маслоемкость, г / 100 г	35,0	34,5
Свободный объём упаковки частиц, об. %	0,42	0,39

Таким образом, главным отличием материалов является увеличенное практически в 2 раза соотношение  $l/d$  для частиц материала №1 в сравнении с тем же показателем для материала №2. Этот факт в значительной степени определяет стабильность структуры и реологические характеристики водных дисперсий этих материалов (рис. 2).

При одинаковых концентрациях (55,0 масс. %) суспензия материала №1 характеризуется более прочной структурой чем у материала №2, что выражается значением пределов текучести: 1) статического: 0,6 и 0,5 Па соответственно и 2) динамического – 21,0 и 5,0 Па соответственно. У первого материала также более выраженной является склонность к ориентации частиц, что приводит к уменьшению статического предела текучести до 0,2 Па, а динамического – до 11,4 Па после ориентации. У второго материала – уменьшение лишь до 0,4 и 4,5 Па соответственно. Значения динамической вязкости после ориентации значительно возрастают – с 59,9 до 131,7 мПа·с для материала №1 и с 17,2 до 24,2 мПа·с для материала №2. Таким образом, материалы проявляют псевдопластическое поведение и реопексный характер течения за счёт ориентации частиц в потоке.

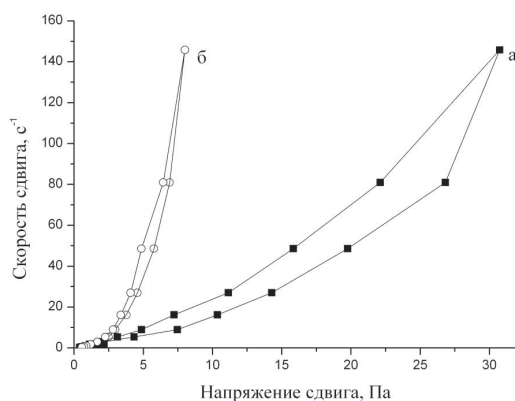


Рис. 2. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига для реологических кривых водных суспензий волластонитов: а - №1; б - №2

При введении в систему ПАВ реологические характеристики существенно меняются в сторону снижения. Это связано с заменой противоионов (у волластонита –  $\text{OH}^-$  [7]) на поверхности частиц на молекулы модификатора [8], что приводит к общему снижению гидратируемости этой поверхности и, следовательно, снижению прочности коагуляционной структуры.

Глубина протекания процесса зависит от природы и от концентрации ПАВ.

Установлено, что анионные модификаторы наиболее сильно снижают стабильность коагуляционной структуры суспензий, что приводит к переходу их от псевдопластического поведения к дилатантному.

Как видно из примера (рис. 3), увеличение концентрации полиакрилата натрия от 0,1 до 0,5 масс. % приводит к резкому переходу суспензии из псевдопластического в дилатантный тип на всём диапазоне скоростей. При увеличении концентрации ПАВ до 1,2 и 1,6 масс. % при низких скоростях сдвига на кривых появляется участок псевдопластичности. Вероятно, это происходит за счёт увеличения толщины слоя адсорбированного силоксанового модификатора или его разориентации, сопровождающейся увеличением сростства к воде, что позволяет повысить мобильность частиц волластонита на небольших скоростях.

Аналогичным образом на реологические характеристики суспензий волластонита №1 действует полиакрилат аммония, а на системы с волластонитом №2 – метилсиликонат натрия. В то же время, неионогенное ПАВ ни в одном из случаев не переводит суспензию из псевдопластического в дилатантное состояние (Табл. 2).

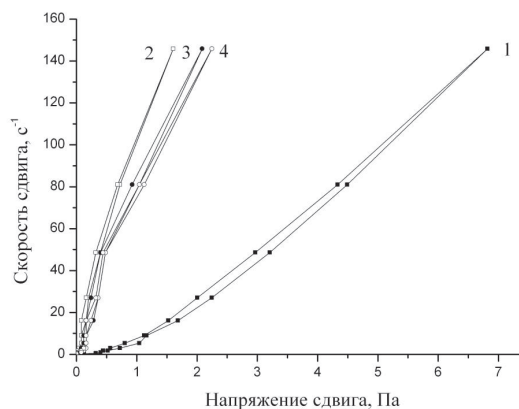


Рис. 3. Зависимость скорости сдвига от напряжения сдвига. Реологическая кривая водной суспензии волластонита №2 с добавлением полиакрилата натрия в количестве: 1 – 0,1%; 2 – 0,5%; 3 – 1,2%; 4 – 1,6%

Обращает внимание селективность типа ПАВа на стабильность суспензии волластонитов с различным соотношением  $l/d$ , что свидетельствует о различии механизмов стабилизации.

Перевод суспензии из псевдопластического состояния в дилатантное является нежелательным фактором для технологии, так как дилатантные суспензии невозможно транспортировать при больших скоростях сдвига, такие системы невозможно наносить методом воздушного и безвоздушного распыления [9, 10]. Однако, проблема может быть решена посредством увеличения вязкости дисперсионной среды, что может быть достигнуто добавлением в систему загустителей.

Возникает вопрос о эффективности модификации поверхности волластонита. В табл. 3. приведены значения реологических характеристик суспензий при концентрации ПАВ 0,1 масс. % для волластонита №2 (как наиболее стабильного для этой концентрации).

Таблица 2

Влияние концентрации и вида ПАВ на тип\* суспензии.

Концентрация модификатора, масс. %	Вид модификатора							
	полиакрилат аммония		полиакрилат натрия		метилсиликонат натрия		полиэфир – силоксан	
	Вид волластонита							
	№1	№2	№1	№2	№1	№2	№1	№2
0,1	д	п	д	п	п	п	п	п
0,5	д	п	д	д	п	д	п	п
1,2	д	п	д	д	п	д	п	п
1,6	д	п	д	д	п	д	п	п

\* под типом суспензии понимается дилатантное (д) или псевдопластическое (п) поведение при сдвиге, в том случае, если отсутствуют и дилатантные, и псевдопластические области, композиции присваивается индекс (д) .

Таблица 3

Реологические характеристики суспензий волластонита №2

Тип ПАВ	Пределы текучести, Па		Вязкость, Па·с	
	Статический	Динамический	Статическая	Динамическая
полиакрилат аммония	0,11	3,34	0,12	38,7
полиакрилат натрия	0,20	1,23	0,20	38,2
метилсиликонат натрия	0,23	2,92	0,32	22,1
полиэфир – силоксан	0,24	2,24	0,38	24,7

Как видно из таблицы выше, при одинаковой концентрации анионные модификаторы сильнее снижают стабильность структуры, что приводит к уменьшению

статического предела текучести и увеличению значений динамической вязкости. При использовании неионогенного ПАВ структура остается относительно стабильной и низковязкой при транспортировке и нанесении.

#### 4. Выводы и рекомендации

В работе установлено, что реологические характеристики водных суспензий волластонита сильно зависят от геометрического соотношения  $l/d$  его частиц. При увеличении этого соотношения от 4,2 до 7,3 значение статического предела текучести увеличивается на 15 %, а динамического – в 4 раза, что обусловлено возрастанием влияния ориентации частиц материала в потоке.

Показано, что анионные поверхностно-активные модификаторы (класса полиакрилатов и метилсиликонатов) наиболее сильно снижают реологические показатели суспензий волластонита, однако, при этом также существенно снижается и их стабильность, что приводит к смене типа – от псевдопластического к дилатантному. Последнее является негативным фактором, которого следует избегать при переработке и нанесении композиции. Этого недостатка лишен неионогенный ПАВ, который не снижает стабильность материалов.

Отмечено, что при увеличении характеристического соотношения волластонита  $l/d$ , влияние ПАВ на разупрочнение его коагуляционной структуры и степень снижения стабильности увеличивается.

С практической точки зрения, перспективным является увеличение стабильности модифицированных ПАВ систем при сохранении низких значений динамических показателей и псевдопластического поведения суспензий. С этой целью в дальнейших исследованиях планируется применить ряд загустителей алюмосиликатного типа, неселективных по отношению к указанным ПАВам.

#### Литература

1. Свідерський, В. А. Визначення ступеня контакту між плівкоутворювачем та наповнювачем в композиційних покриттях методом хроматографії [Текст] / В. А. Свідерський, О. В. Миронюк // Вісник національного технічного університету „ХПІ”. – 2008. – № 39. – С. 9–18.
2. Permen, T. The rheological and colloidal properties of bentonite dispersions in the presence of organic compounds V. Bentonite and sodium montmorillonite and surfactants [Text] / T. Permen, G. Lagaly // Clay and clay minerals. – 1995. – Vol. 43, №2. – P. 229–236.
3. Mikanovic, N. Influence of Surfactant Chemical Admixtures on the Stability and Rheological Properties of Calcium Carbonate and Cement Pastes [Text] / N. Mikanovic, C. Jolicoeur and M. Page // Proceedings of conference “Recent developments in superplasticizers”. – 2006. – Vol. 239, october. – P. 321–344.
4. Panya, P. The effects of ionic surfactant adsorption on the rheology of ceramic glaze suspensions [Text] / P. Panya, E. Wanless, O. Arquero, G. Franks // Journal of the American Ceramic Society. – 2005. – vol. 88, No. 3. – P. 540–546.
5. Heilen, W. Additives for waterborne coatings [Text] / W. Heilen. – Vincentz Network GmbH, 2009. – 222 p.
6. Hare, C. H. Mechanisms of corrosion protection with surface-treated wollastonite pigments [Text] / C. H. Hare // Paint and coatings industry magazine. – 1998. – Vol. 1, No 40. – P. 74–82.
7. Kundu, T. K. Atomistic simulation of the surface structure of wollastonite [Text] / T. K. Kundu, K. H. Rao, S. C. Parker // Chemical Physics Letters. – 2003. – Vol. 377. – P. 81–92.
8. Ding, H. Surface modification of wollastonite by the mechano-activated method and its properties [Text] / H. Ding, S. Lu, G. Du // International journal of Minerals, Metallurgy and Materials. – 2011. – Vol. 18, No. 1. – P. 83–88.
9. Koleske, J. V. Paint and Coating Testing Manual [Text] / J. V. Koleske. – ASTM International, 1995. – 925 p.
10. Gosh, P. Adhesive and Coating Technology [Text] / P. Gosh. – Tata Mc-Graw-Hill Education, 2008. – 172 p.