

**Володимир КОМАХА,
Валентин СВИДЕРСЬКИЙ**

ПРОЦЕСИ ВЗАЄМОДІЇ В СИСТЕМІ "МОДИФІКОВАНИЙ КАРБОНАТНИЙ НАПОВНЮВАЧ – ПЛІВКОУТВОРЮВАЧ"

Методами рідинної хроматографії та ІЧ-спектроскопії встановлено, що в системах модифікований карбонатний наповнювач – акриловий плівкоутворювач підвищується рівень взаємодії між компонентами: зростають значення питомої адсорбції плівкоутворювача для модифікованих карбонатів порівняно з вихідними.

Ключові слова: карбонатний наповнювач, акриловий полімер, міжфазна взаємодія, адсорбція, ПАР.

Комаха В., Свидерский В. Процессы взаимодействия в системе "модифицированный карбонатный наполнитель – пленкообразователь". Методами жидкостной хроматографии и ИК-спектроскопии установлено, что в системах модифицированный карбонатный наполнитель – акриловый пленкообразователь

повышается уровень взаимодействия между компонентами: увеличиваются значения удельной адсорбции пленкообразователя для модифицированных карбонатов по сравнению с исходными.

Ключевые слова: карбонатный наполнитель, акриловый пленкообразователь, межфазное взаимодействие, адсорбция, ПАВ.

Постановка проблеми. Одним із перспективних напрямків розвитку лакофарбової промисловості є підвищення економічності та екологічності продукції. Наразі це стало можливим завдяки використанню білих мінеральних пігментів-наповнювачів у складі рецептур водно-дисперсійних фарб. Проте карбонатні наповнювачі володіють високою поверхневою енергією, що ускладнює процес диспергування наповнювача в матриці полімеру. Цю проблему можливо вирішити шляхом механоактивації карбонатів.

У працях Ю. С. Ліпатова висвітлено основні закономірності впливу природи полімеру, розчинника, адсорбентів на процеси взаємодії в багатокомпонентних системах композиційних матеріалів [1; 2].

Питанням взаємодії плівкоутворювачів і мінеральних наповнювачів присвячено праці як закордонних так і вітчизняних науковців, зокрема *J. Moczko, E. Fekete, B. Pukanszky* [3], К. С. Ахмедова, Е. А. Арипова, Г. М. Вірської [4], В. А. Свідерського, Т. А. Караваєва, Н. В. Мережко [5–8].

У попередніх роботах авторів показано вплив дисперсності, енергетичних і фільтраційних властивостей карбонатних наповнювачів на процеси взаємодії в сумішах із водними дисперсіями акрилових полімерів, а також ефективність застосування аніонних поверхнево-активних речовин у процесах диспергування та стабілізації водних суспензій вітчизняних крейд [9; 10].

Цілеспрямована зміна рівня взаємодії наповнювач – плівкоутворювач уможливить регулювати характер деформації та руйнування наповнених композитів, а в перспективі створювати принципово нові композиційні матеріали з покращеними технологічними та експлуатаційними властивостями, що обумовлює актуальність подальших досліджень у цьому напрямку.

Мета роботи – встановлення можливості підвищення процесів взаємодії в системі "наповнювач – плівкоутворювач" шляхом цілеспрямованого модифікування поверхні карбонатів.

Матеріали та методи. Для дослідження обрано крейди українських родовищ марок МТД-2 (ВАТ "Сумиагропромбуд") та ММС-1 (ПрАТ "Н.-Сіверський ЗБМ"), водна дисперсія акрилового плівкоутворювача *Synthos AB-20* (вміст нелетких сполук – 50 мас. %, рН 7.5–8.5, середній розмір часток 90–130 нм, в'язкість за Брукфільдом 50–500 мПа*с). Як модифікатори для механохімічної активації поверхні наповнювачів у лабораторних кульових млинах використано водно-спиртовий розчин *метилсиліконату калію* вітчизняного виробництва

(ЗДП "Кремнійполімер") та водний розчин акрилату натрію (ВУК *Chemie GmbH*), що за своєю природою є аніонними ПАР.

Оцінку ефективності активуючої дії модифікатора визначено за показниками питомої ефективною поверхні, коефіцієнта фільтрації (K_f), умовного тангенса кута діелектричних втрат [11; 12]. Оцінювання рівня взаємодії в системах модифікований карбонатний наповнювач – водна дисперсія акрилового полімеру проведено методами рідинної хроматографії та ІЧ–спектроскопії [13].

Результати досліджень. Досліджено адсорбцію водних розчинів акрилового плівкоутворювача з метою кількісної оцінки адсорбційної здатності поверхні вихідних і механоактивованих карбонатів у присутності модифікаторів методом рідинної хроматографії в статичному режимі (табл. 1, 2).

Таблиця 1

**Адсорбційні властивості карбонатів,
модифікованих метилсиліконатом калію**

Марка крейди	Концентрація модифікатора, мас. %	Питома ефективна поверхня, $\text{см}^2/\text{см}^3$		Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$		Умовний тангенс кута діелектрич- них втрат, $\text{tg } \delta$	Питома адсорбція			
		вода	бензол	вода	бензол		полімеру		води	
							мг/г	мг/м ²	мг/г	мг/м ²
МТД-2	–	1.34	0.96	0.231	0.454	0.062	98	68	270	186
	0.1	1.22	1.02	0.219	0.468	0.033	113	78	187	129
	0.5	1.06	1.28	0.179	0.524	0.013	160	110	88	61
ММС-1	–	2.60	1.83	0.213	0.541	0.053	131	40	327	99
	0.1	2.36	2.00	0.206	0.562	0.039	140	43	270	82
	0.5	1.63	2.43	0.182	0.596	0.021	184	56	164	50

Таблиця 2

**Адсорбційні властивості карбонатів,
модифікованих акрилатом натрію**

Марка крейди	Концентрація модифікатора, мас. %	Питома ефективна поверхня, $\text{см}^2/\text{см}^3$		Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^{-6}$ $\text{см}^3/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$		Умовний тангенс кута діелектрич- них втрат, $\text{tg } \delta$	Питома адсорбція			
		вода	бензол	вода	бензол		полімеру		води	
							мг/г	мг/м ²	мг/г	мг/м ²
МТД-2	–	1.34	0.96	0.231	0.454	0.062	98	68	270	186
	0.03	1.26	0.99	0.206	0.488	0.035	121	83	200	138
	0.125	1.13	1.21	0.171	0.536	0.014	154	106	95	66
ММС-1	–	2.60	1.83	0.213	0.541	0.053	131	40	327	99
	0.03	2.19	1.85	0.2	0.582	0.031	146	44	239	73
	0.125	1.98	2.27	0.178	0.606	0.021	98	68	270	186

Аналіз отриманих значень питомої адсорбції полімеру свідчить, що найбільшу спорідненість до неполярного акрилового плівкоутворювача виявляє карбонат ММС-1. Це пов'язано з досить високими

значеннями його питомої поверхні, яка характеризується найнижчим умовним тангенсом кута діелектричних втрат і найвищим коефіцієнтом фільтрації.

Адсорбція акрилового полімеру карбонатом ММС-1 становить 131, а води – 327 мг/г, що свідчить про обмежену взаємодію з неполярним плівкоутворювачем і високий рівень взаємодії з полярною водою. Ще менш активним по відношенню до полімеру є карбонат МТД-2, який має нижчу питому поверхню та вищу гідрофільність.

Серед факторів, які впливають на величину адсорбції полімеру, більш істотний вплив, ніж значення питомої поверхні карбонатів, виявляють енергетичні та фільтраційні властивості досліджуваних наповнювачів: найменші значення адсорбції полімеру властиві карбонатам із найбільшим ступенем агрегованості, найвищим показником умовного тангенса кута діелектричних втрат і найменшими коефіцієнтами фільтрації.

Адсорбція полімеру з розчину модифікованими карбонатними наповнювачами збільшується порівняно з вихідними матеріалами, тоді як адсорбція води, навпаки, зменшується. Максимальну кількість полімеру в розрахунку на 1 г карбонатного матеріалу адсорбують наповнювачі з найвищою серед досліджуваних питомою поверхнею. Разом з тим у перерахунку на 1 м^2 така тенденція не простежується (див. *табл. 1, 2*).

При збільшенні питомої поверхні зростає агрегація частинок карбонатів, що підтверджується значеннями коефіцієнта фільтрації – чим він вищий, тим більше полярної та неполярної речовини може проникати в структуру агрегатів, тобто рівень взаємодії підвищується.

Унаслідок модифікації питома поверхня наповнювачів і коефіцієнт фільтрації по бензолу зростають, а по воді – зменшуються. Водночас змінюється енергетичний стан поверхні, що підтверджується зменшенням значень $\text{tg } \delta$. Таким чином досягається зниження питомої адсорбції води та збільшення адсорбції полімеру.

Адсорбція полімеру карбонатами, модифікованими оптимальними концентраціями *метилсиліконату калію* (див. *табл. 1*), вища, ніж при використанні модифікатора *акрилату натрію* (див. *табл. 2*).

Крейда марки ММС-1, оброблена *метилсилікономатом калію* (0.5 мас. %), характеризується вищими значеннями адсорбції полімеру – 184 проти 160 мг/г у крейди МТД-2. Значення адсорбції полімеру порівняно із вихідними матеріалами збільшується на 30–60 % залежно від марки крейди. При концентрації *метилсиліконату калію* 0.1 мас.% не відбувається різких змін у адсорбції як полімеру, так і води.

Значення питомої адсорбції води та полімеру для наповнювачів, модифікованих *акрилатом натрію*, також змінюються, але в меншій мірі. Якщо питома адсорбція полімеру крейдою МТД-2, модифікованою кремнійорганічною ПАР вітчизняного виробництва, становить 110 мг/м^2 , то при використанні *акрилату натрію* – 106 мг/м^2 . Отже,

для механоактивації карбонатних наповнювачів із метою зміни гідрофільно-гідрофобного балансу та максимального підвищення рівня взаємодії в системі карбонатний наповнювач – плівкоутворювач до цільнішим є використання *метилсиліконату калію*.

Кількісну і якісну оцінку механізму взаємодії наповнювач – плівкоутворювач проведено за методом ІЧ-спектроскопії з урахуванням зміни інтенсивності та положення характеристичних смуг поглинання сполук і зв'язків.

ІЧ-спектри систем на основі крейди марки МТД-2, модифікаторів і акрилового полімеру характеризуються зменшенням інтенсивності смуг поглинання адсорбованої води на 25–30 % порівняно з вихідною крейдою та появою нових в діапазоні 2996–2945 см^{-1} . До 50 % спадає інтенсивність смуг, відповідальних за валентні коливання зв'язків $\text{C}=\text{O}$. Остання закономірність спостерігається і після видалення надлишку зв'язуючого, тоді як кількість адсорбованої води зростає приблизно на третину.

Крейда марки ММС-1 дещо відрізняється від МТД-2 в частині кількісної та якісної характеристик її ІЧ-спектрів – наявність більш інтенсивних смуг поглинання, характерних для адсорбованої води, та ряд нових смуг в діапазоні 2977–2509 см^{-1} , що відповідають валентним коливанням зв'язків $\text{C}-\text{H}$.

Щодо складніших систем (крейда – модифікатор – акриловий плівкоутворювач) теж фіксується неоднозначна зміна їхніх ІЧ-спектрів: при використанні *метилсиліконату калію* в поєднанні з акриловим плівкоутворювачем інтенсивність смуг поглинання адсорбованої води зменшується на 25 %. Ще інтенсивніше це відчувається в процесі відмивання. У першому випадку зміщення їх становить від 34 см^{-1} в бік збільшення, в другому – зменшення до 40 см^{-1} .

Таким чином, можна стверджувати про взаємодію між згаданими компонентами при участі адсорбованої води та зв'язків $\text{C}=\text{O}$ карбонатів.

Висновки. Встановлено залежність властивостей поверхні наповнювачів від їхньої адсорбційної активності по відношенню до плівкоутворювача. Вирішальним фактором є фільтраційні властивості та ліофільно-ліофобний баланс карбонатів.

За даними ІЧ-спектроскопічного аналізу процесів взаємодії в системах на основі збагачених осадових крейд марок МТД-2 та ММС-1, модифікаторів і акрилового плівкоутворювача можна стверджувати про підвищення рівня взаємодії шляхом утворення нових хімічних зв'язків.

Механоактивація поверхні карбонатів дає можливість підвищити взаємодію в системі наповнювач – плівкоутворювач, тим самим покращити властивості готових матеріалів.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Липатов Ю. С.* Физическая химия наполненных полимеров / Ю. С. Липатов. — М. : Химия, 1977. — 304 с.
2. *Липатов Ю. С.* Адсорбция полимеров / Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева. — К. : Наук. думка, 1972. — 196 с.
3. *Moczy J.* Adsorption of surfactants on CaCO₃ and its effect on surface free energy / J. Moczy, E. Fekete, B. Pukanszky // *Progress in Colloid and Polymer Science.* — 2004. — N 125. — P. 134—141.
4. *Ахмедов К. С.* Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами / К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, Г. М. Вирская. — Ташкент : ФАН, 1969. — 251 с.
5. *Караваєв Т. А.* Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський, І. В. Земляной // *Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту.* — 2012. — № 4. — С. 95—100. — Серія "Технічні науки".
6. *Караваєв Т. А.* Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // *Вісн. НТУ "ХПІ"* : зб. наук. пр. — 2012. — № 32. — С. 116—124. — Серія "Хімія, хімічні технології та екологія".
7. *Мережко Н. В.* Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів / Н. В. Мережко. — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2000. — 257 с.
8. *Мережко Н. В.* Исследование процессов взаимодействия в системе наполнитель – эпоксидно-акриловый пленкообразователь / Н. В. Мережко, Р. Г. Домниченко // *Технол. аудит и резервы пр-ва.* — 2013. — № 5/1. — С. 7—9.
9. *Комаха В.* Реологічні властивості модифікованих акрилових дисперсій / В. Свідерський, В. Комаха // *Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки"*. — 2014. — № 2. — С. 156—162.
10. *Комаха В. О.* Реологічні властивості водних суспензій карбонату кальцію модифікованих ПАР // *Вісн. Черніг. держ. технол. ун-ту.* — 2014. — № 2 (73). — С. 43—48. — Серія "Технічні науки".
11. *Гидрофобный вспученный перлит* / [А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа и др.]. — К. : Наук. 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.
13. *Свідерський В. А.* Визначення ступеня контакту між плівкоутворювачем і наповнювачем в композиційних покриттях методом хроматографії / В. А. Свідерський, О. В. Миронюк // *Вісн. НТУ "ХПІ"* : зб. наук. пр. — 2008. — № 39. — С. 9—7.

Стаття надійшла до редакції 09.02.2015.

Komakha V., Svidersky V. Interaction process in the modified carbonate filler – binder systems.

Background. One of directions of paint industry development is improving of paint products' environmental friendliness. That's why the share of water-dispersion paints production that do not contain toxic solvents is increased. The question of reducing the cost of water-dispersion paints is solved by use of mineral fillers. Manufacturers of

water-dispersion paints traditionally as fillers prefer carbonates. However, carbonate fillers have high surface energy, which complicates the process of fillers' dispersion in the polymer matrix. This problem can be solved by modifying of carbonates.

The aim of the article is to establish the possibility of regulating the interaction between filler and binder by modification of carbonates' surface.

Materials and methods. As the objects of study was chosen following materials: chalks from Ukrainian deposits, water dispersion of acrylic polymer and modifiers for mechanochemical activation of fillers' surface (aqueous solution of potassium metylsilykonat and sodium acrylate).

The impact of modifying on the properties of fillers was determined by the change of effective surface and filtration coefficient in water and benzene, conditional dielectric loss tangent. The level of interaction in systems modified chalk – water dispersion of acrylic polymer studied by liquid chromatography and IR-spectroscopy.

Results. Adsorption of polymer depends on energy and filtration properties of fillers.

Adsorption of polymer by modified chalks is increased compared to the source material, while the adsorption of water, however, is reduced.

Based on IR-spectroscopic analysis of interaction processes in systems based on chalk, modifiers and acrylic binder we can argue about the increasing level of interaction of components by the formation of new chemical bonds between them.

By changing the surface properties of chalk we can regulate their adsorption activity towards binder and, as a result, the properties of the finished water-dispersion paints based on them.

Conclusion. The level of interaction between components in systems of modified carbonate filler and acrylic binder is increased, besides adsorption of acrylic polymer by modified carbonates is bigger than adsorption of untreated chalks.

Keywords: carbonate filler, acrylic polymer, interphases interaction, adsorption, surfactants.

REFERENCES

1. *Lipatov Ju. S.* Fizicheskaja himija napolnennyh polimerov / Ju. S. Lipatov. — M. : Himija, 1977. — 304 s.
2. *Lipatov Ju. S.* Adsorbicija polimerov / Ju. S. Lipatov, L. M. Sergeeva. — K. : Nauk. dumka, 1972. — 196 s.
3. *Moczó J.* Adsorption of surfactants on CaCO₃ and its effect on surface free energy / J. Moczó, E. Fekete, B. Pukanszky // *Progress in Colloid and Polymer Science.* — 2004. — N 125. — P. 134—141.
4. *Ahmedov K. S.* Vodorastvorimye polimery i ih vzaimodejstvie s dispersnymi sistemami / K. S. Ahmedov, Je. A. Aripov, G. M. Virskaja. — Tashkent : FAN, 1969. — 251 s.
5. *Karavajev T. A.* Vlastyvoli poverhni karbonatnyh napovnjuvachiv / T. A. Karavajev, V. A. Sviders'kyj, I. V. Zemljanoj // *Visn. Cherkas. derzh. tehnol. un-tu.* — 2012. — № 4. — S. 95—100. — Serija "Tehnichni nauky".
6. *Karavajev T. A.* Osoblyvosti himichnogo skladu ta struktury vitchyznjanyh i zakordonnyh karbonatnyh napovnjuvachiv / T. A. Karavajev, V. A. Sviders'kyj // *Visn. NTU "HPI" : zb. nauk. pr.* — 2012. — № 32. — S. 116—124. — Serija "Himija, himichni tehnologii ta ekologija".
7. *Merezhko N. V.* Vlastyvoli ta struktura napovnenykh kremnijorganichnyh pokryttiv / N. V. Merezhko. — K. : Kyi'v. nac. torg.-ekon. un-t, 2000. — 257 s.
8. *Merezhko N. V.* Issledovanie processov vzaimodejstvija v sisteme napolnitel'. — jepoksidno-akrilovyj plenkoobrazovatel' / N. V. Merezhko, R. G. Domnichenko // *Tehnol. audit i rezervy pr-va.* — 2013. — № 5/1 — S. 7—9.

9. *Komaha V.* Reologichni vlastyvoli modyfikovanyh akrylovyh dyspersij / *V. Sviders'kyj, V. Komaha* // Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky". — 2014. — № 2. — S. 156—162.
10. *Komaha V. O.* Reologichni vlastyvoli vodnyh suspenzij karbonatu kal'ciju modyfikovanyh PAR // Visn. Chernig. derzh. tehnol. un-tu. — 2014. — № 2 (73). — S. 43—48. — Serija "Tehnichni nauky".
11. *Gidrofobnyj vspuchennyj perlit* / [A. A. Pashhenko, M. G. Voronkov, A. A. Krupa i dr.]. — K. : Nauk. dumka, 1977. — 202 s.
12. *Derjagin B. V.* Pribor dlja opredelenija kojefficienta fil'tracii i kapilljarnoj propitki poristyh i dispersnyh tel / *B. V. Derjagin, N. N. Zahaeva, M. V. Talaev.* — M. : Izd-vo AN SSSR, 1955. — 11 s.
13. *Sviders'kyj V. A.* Vyznachennja stupenja kontaktu mizh plivkoutvorjuvachem i napovnjuvachem v kompozycijnyh pokryttjah metodom hromatografii' / *V. A. Sviders'kyj, O. V. Myronjuk* // Visn. NTU "HPI" : zb. nauk. pr. — 2008. — № 39. — S. 9—7.