

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 667.6

**Ніна МЕРЕЖКО,
Ольга ШУЛЬГА**

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КАОЛІНІВ УКРАЇНСЬКИХ РОДОВИЩ

Наведено результати досліджень рівня адсорбції стирол-акрилового полімеру каолінами. Встановлено вплив таких властивостей каолінів, як питома поверхня, коефіцієнт фільтрації, тангенс кута діелектричних втрат та кут змочування наповнювача водою на ступінь його контакту з плівкоутворювачем. Досліджено вплив модифікації каолінів на протікання процесів взаємодії в системі мінеральний наповнювач – плівкоутворювач.

Ключові слова: каолін, властивості поверхні наповнювача, адсорбція полімеру, модифікування, поверхнево-активні речовини.

Мережко Н., Шульга О. Адсорбционные свойства каолинов украинских месторождений. Приведены результаты исследований уровня адсорбции стирол-акрилового полимера каолинами. Установлено влияние таких свойств каолинов как удельная поверхность, коэффициент фильтрации, тангенс угла диэлектрических потерь и угол смачивания наполнителя водой на степень его контакта с пленкообразователем. Исследовано влияние модификации каолинов на протекание процессов взаимодействия в системе минеральный наполнитель – пленкообразователь.

Ключевые слова: каолин, свойства поверхности наполнителя, адсорбция полимера, модифицирование, поверхностно-активные вещества.

Постановка проблеми. У формуванні властивостей водно-дисперсійних фарб важливу роль відіграє механізм взаємодії плівкоутворювача з наповнювачем. Адсорбційна взаємодія на межі поділу фаз полімер – наповнювач поряд із фізико-хімічними властивостями самих наповнювачів є одним із найважливіших факторів, що визначають властивості лакофарбових матеріалів і впливають на структуру їх покриттів [1; 2].

© Ніна Мережко, Ольга Шульга, 2014

Адсорбційна взаємодія водорозчинних полімерів із дисперсними частинками залежить від концентрації полімеру й мінеральної суспензії, присутності електролітів, температури тощо, але головним чином визначається хімічною природою полімеру та наповнювача, а також характером поверхні останнього [3].

Хімічна активність наповнювачів проявляється в хемосорбції полімерних молекул із утворенням іонних ван-дер-ваальсових зв'язків. До хімічних ефектів у наповнених полімерних композиціях належать реакції поверхневих груп, які містяться в наповнювачах, з полімерами або модифікуючими добавками. Полімери зазвичай також містять хімічно активні групи, які здатні реагувати між собою або з активними групами поверхні наповнювачів [4].

Сумісність наповнювача з полімером – основний чинник, який впливає на властивості композиційного матеріалу. У зв'язку з цим особливого значення набувають дослідження рівня адсорбції полімерів наповнювачами та пошук шляхів його оптимізації. Питанням адсорбції полімерів мінеральними наповнювачами присвячено праці іноземних науковців, зокрема *L. Besra, D. K. Sengupta, S. K. Roy, P. Au, J. Moczko, E. Fekete, B. Pukanszky, E. Papirer* [5–7].

У той же час адсорбційні властивості українських мінеральних наповнювачів вивчені недостатньо. У роботах В. А. Свідерського, А. В. Миронюка, Т. А. Караваєва досліджено окремі показники фарб і покриттів, з яких можна зробити висновки про адсорбцію полімерів із їх водних розчинів на поверхні мінеральних наповнювачів, однак конкретних числових даних не наведено [8–11]. Саме тому актуальним є дослідження властивостей дисперсій на основі вітчизняних сировинних матеріалів для лакофарбової продукції, а саме – каолінів і водних дисперсій полімерів. Особливого значення набуває встановлення рівня адсорбції полімеру наповнювачами.

Мета роботи – встановлення взаємозв'язку між адсорбцією полімеру та властивостями поверхні каолінів, зміна рівня адсорбції полімеру модифікацією каолінів.

Матеріали та методи. Як наповнювачі обрано збагачені й незбагачені каоліни українських родовищ від виробників: Глуховецького (ТОВ "АКВ Українське каолінове товариство", м. Глухівці Вінницької обл.), Присянівського (ТОВ "Проско Ресурси", м. Присяна Дніпропетровської обл.), Катеринівського (ТОВ "УкрРосКаолін", м. Донецьк), Обознівського (ВАТ "Кіровоградське рудоуправління", с. Катеринівка Кіровоградської обл.), Богородицького родовища "Біла Балка" ("Науково-виробниче підприємство "Донбаснерудпром", м. Донецьк). Досліджено каоліни марок: глуховецький КС-1, присянівський КС-1, богородицький КНВ-1; обознівський КО-1 та катеринівський Е-2013.

Як плівкоутворювач використано водну дисперсію стирол-акрилового полімеру *Osakryl OSA S20* виробництва *Synthos Spółka Akcyjna* (Польща). Як поверхнево-активні модифікатори обрано кремнійорга-

нічну речовину – водний розчин метилсиліконату калію (ГКЖ-11К) та аніонактивну ПАР – лаурилсульфат натрію (*SLES*).

Методом фронтальної рідинної хроматографії витіснення досліджено адсорбційну взаємодію між макромолекулами стирол-акрилового полімеру (водні розчини) та активними центрами на поверхні мінеральних наповнювачів, а саме – каолінів українських родовищ [11].

Коефіцієнт фільтрації, умовний тангенс кута діелектричних втрат і кут змочування водою встановлено методом визначення висоти рідини в шарі порошку, що базується на термодинамічній теорії капілярного просочування [12].

Результати дослідження. Із досліджуваних каолінів найбільшу активність по відношенню до полімеру проявив просянівський каолін КС-1. Отриманий результат можна пояснити тим, що стирол-акриловий полімер є полярним плівкоутворювачем, карбоксильні групи якого можуть взаємодіяти з гідроксильними групами каолінів через водневі зв'язки. Тобто адсорбційну взаємодію молекул полімеру з поверхнею наповнювачів можна розглядати як процес, що приводить до перерозподілу міжмолекулярних зв'язків у системі й утворення додаткових вузлів структурної сітки внаслідок взаємодії сегментів із поверхнею [13]. Саме тому найбільша активність по відношенню до стирол-акрилового полімеру характерна для каолінів, які на своїй поверхні містять найбільше гідроксильних груп. Кількість таких груп на поверхні каолінів визначається значенням питомої поверхні наповнювачів, підтверджується значенням тангенса кута діелектричних втрат, яке для просянівського каоліну КС-1 є найбільшим. Разом з тим значення питомої поверхні каолінів не є вирішальним фактором впливу на значення адсорбції полімеру. Наприклад, для обознівського каоліну, який має найбільшу питому поверхню ($15.31 \text{ м}^2/\text{г}$), значення адсорбції полімеру є меншим, ніж у просянівського (питома поверхня – $12.48 \text{ м}^2/\text{г}$). Це пояснюється тим, що останній має більше значення коефіцієнта фільтрації та утворює більш проникну структуру, що сприяє рівномірному змочуванню поверхні [14].

Істотним фактором, який впливає на адсорбційні властивості каолінів, є коефіцієнт фільтрації. Відповідно – чим вище значення коефіцієнта фільтрації каоліну, тим більшою є питома адсорбція полімеру. Просянівський каолін із найбільшим значенням коефіцієнта фільтрації ($4.39 \cdot 10^{-6}$) характеризується високою адсорбційною здатністю (193 мг/г). Зі зменшенням значень коефіцієнта фільтрації досліджуваних каолінів (від $2.06 \cdot 10^{-6}$ у обознівського до $1.03 \cdot 10^{-6}$ у глуховецького) відмічено зменшення адсорбційної здатності їх поверхні (табл. 1).

Залежність рівня адсорбції полімеру від властивостей поверхні каолінів дає змогу регулювати перебіг взаємодії плівкоутворювача з наповнювачем модифікуванням останніх. Із цією метою як модифікатори використано метилсиліконат натрію (0.3 мас. %) та лаурилсульфат натрію (0.25 мас. %). Зазначені концентрації модифікаторів є оптимальними для досліджуваних каолінів [15].

Таблиця 1

Вплив властивостей поверхні каолінів на їх адсорбційну взаємодію з водним розчином стирол-акрилового полімеру

Каолін	Коефіцієнт фільтрації по бензолу, $10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{с/г}$	Умовний тангенс кута діелектричних втрат	Питома масова адсорбція полімеру, мг/г
Глуховецький КС-1	1.03	0.114	162
Присянівський КС-1	4.39	0.193	193
Обознівський КО-1	2.06	0.114	187
Катеринівський Е-2013	1.69	0.116	175
Богородицький КНВ-1	1.97	0.119	183

При виборі модифікаторів для наповнювачів враховано поверхневу активність і тип полярних груп плівкоутворювача, оскільки отримання стійких високодисперсних суспензій наповнювачів у розчинах полімерів потребує, щоб вуглеводневі ланцюги модифікатора були достатньо великими й містили близькі до оточуючого середовища полярні групи. Для забезпечення стабільного ефекту модифікування обрано модифікатори з хімічно активними функціональними групами, здатними взаємодіяти із гідроксильними та іншими групами поверхні каолінів, утворюючи при цьому стійкі зв'язки.

Встановлено, що під час модифікації змінено ліофільно-ліофобний баланс каолінів, про що свідчить збільшення значень крайового кута змочування матеріалів водою (табл. 2).

Таблиця 2

Крайовий кут змочування водою поверхні каолінів, град.

Каолін	Необроблений	Модифікований ГКЖ-11К	Модифікований SLES
Глуховецький КС-1	47	57	59
Присянівський КС-1	43	52	54
Обознівський КО-1	63	76	78
Катеринівський Е-2013	78	88	90
Богородицький КНВ-1	59	64	68

Кут змочування каолінів підвищився на 10–13 градусів за рахунок їхнього модифікування при оптимальній концентрації ПАР. При подальшому збільшенні концентрації модифікаторів значення цього показника зменшувалося.

Реакційноздатна функціональна група модифікатора взаємодіє з поверхневими гідроксильними групами каоліну, блокуючи їх по відношенню до молекул води. Блокування активних груп поверхні каоліну взаємодією з активними групами гідрофобізатора є найбільш ефективним, оскільки під час модифікації до поверхні мінералу приєднуються

гідрофобні радикали, які в подальшому утримуються силами хімічного ковалентного зв'язку. Модифікатор екранує адсорбційні центри на поверхні матеріалу, внаслідок чого вона не може значною мірою взаємодіяти з водою. Екранування проходить частково, і частина поверхні каолінів все ще здатна взаємодіяти із молекулами води, хоча загалом обробка поверхні наповнювачів модифікаторами надає їй гідрофобних властивостей. Водночас змін зазнав енергетичний стан поверхні каолінів. Відбулося зменшення значень тангенса кута діелектричних втрат і збільшення значень коефіцієнта фільтрації. Порівнявши дані *табл. 1* і *табл. 3*, можна зробити висновок, що це поліпшило сумісність наповнювача з неполярним стирол-акриловим полімером, підвищило його адсорбцію каолінами.

Таблиця 3

Властивості поверхні та адсорбційна взаємодія модифікованих каолінів із стирол-акриловим полімером

Каолін	Коефіцієнт фільтрації по бензолу, $10^6 \text{ см}^3 \cdot \text{с} / \text{г}$	Умовний тангенс кута діелектричних втрат	Питома масова адсорбція полімеру, мг/г
Модифікатор ГКЖ-11К			
Глуховецький КС-1	1.23	0.098	194
Просянівський КС-1	4.57	0.132	216
Обознівський КО-1	2.28	0.085	203
Катеринівський Е-2013	1.90	0.093	196
Богородицький КНВ-1	2.13	0.079	198
Модифікатор SLES			
Глуховецький КС-1	2.11	0.094	213
Просянівський КС-1	4.63	0.129	228
Обознівський КО-1	2.34	0.083	219
Катеринівський Е-2013	1.91	0.089	209
Богородицький КНВ-1	2.16	0.075	215

Модифікація каолінів дає можливість регулювати енергетичний стан поверхні наповнювачів, перешкоджає утворенню агрегатів, які ускладнюють їх диспергування в матриці полімеру та призводять до погіршення фізико-механічних властивостей. Наданням каолінам гідрофобних властивостей підвищується сумісність наповнювача з неполярним полімером, що істотно підвищує його адсорбцію [16].

Висновки. Визначальним фактором взаємодії в системі полімер – наповнювач є фільтраційні властивості останнього. Саме каоліни з вищою фільтраційною здатністю і відповідно меншою щільністю упаковки більш інтенсивно взаємодіють із полімером. Також важливу роль відіграє ступінь гідрофільності поверхні каолінів, зміна якого під час модифікування збільшує кількість полімеру, що зв'язується в міжфазному шарі на поверхні наповнювача.

Модифікування поверхні каолінів є засобом керованого впливу на протікання процесів взаємодії в системі мінеральний наповнювач – плівкоутворювач у лакофарбових композиціях. Це один із основних методів цільового регулювання молекулярних властивостей їхньої поверхні, що обумовлює максимальну сумісність наповнювача з полімерним середовищем.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Лунатов Ю. С.* Межфазные явления в полимерах. — К. : Наук. думка, 1980. — 260 с.
2. *Водорастворимые полимеры и их взаимодействие с дисперсными системами* / [К. С. Ахмедов, Э. А. Арипов, Г. М. Вирская и др.]. — Ташкент : ФАН, 1969. — 251 с.
3. *Sviderskyi V.* Scientific ground of usage of Ukrainian kaolins in the production of water-dispersion paints / V. Sviderskyi, T. Karavayev // Proceedings of the 17th IGWT Symposium [Facing the Challenges of the Future: Excellence in Business and in Commodity Science], (Bucharest, 21–25 Sept. 2010) / Bucharest Academy of Economic Studies. — Bucharest. — Vol. II, Part VII "Researching activities within theoretical studies", 2010. — P. 1004—1010.
4. *Мережко Н. В.* Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів. — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2000. — 257 с.
5. *Influence of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension* / [L. Besra, D. K. Sengupta, S. K. Roy, P. Ay] // Int J Miner Process. — 2002. — Vol. 66, N 1. — P. 183—202.
6. *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.
7. *Papirer E.* Adsorption on Silica Surfaces / E. Papirer. — New York : CRC Press, 2000. — P. 774.
8. *Свідерський В. А.* Дослідження впливу щільності упаковки наповнювачів на сорбційні характеристики та проникність полімерного композиційного покриття / В. А. Свідерський, О. В. Миронюк // Сх.-Євр. журн. передових технологій. — 2009. — № 1/4, Т. 37. — С. 7—10.
9. *Караваєв Т. А.* Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювача у водно-дисперсійних фарбах / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту. — 2013. — № 4. — С. 141—149. — (Серія "Технічні науки").
10. *Караваєв Т. А.* Гідрофобність покриттів з водно-дисперсійних фарб та способи її підвищення / Т. А. Караваєв // Вісн. Черкас. держ. технол. ун-ту. — 2014. — № 2. — С. 106—112. — (Серія "Технічні науки").
11. *Свідерський В. А.* Визначення ступеня контакту між плівкоутворювачем і наповнювачем в композиційних покриттях методом хроматографії / В. А. Свідерський, О. В. Миронюк // Вісник НТУУ "ХПІ". — 2008. — № 39. — С. 9—17.
12. *Гидрофобный вспученный перлит* / [А. А. Пашенко, М. Г. Воронков, А. А. Крупа, В. А. Свидерский]. — К. : Наук. думка, 1977. — 202 с.

13. Мережко Н. В. Исследование процессов взаимодействия в системе наполнитель – эпоксидно-акриловый пленкообразователь / Н. В. Мережко, Р. Г. Домниченко // Технол. аудит и резервы производства. — 2013. — № 5/1. — С. 7—9.
14. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. — М. : Химия, 1977. — 304 с.
15. Мережко Н. Реологічні властивості водних дисперсій модифікованого каоліну / Н. Мережко, О. Шульга // Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". — 2014. — № 1 (17). — С. 110—117.
16. Свидерский В. А. Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита / В. А. Свидерский, А. А. Сикорский, А. В. Миронюк // Вост.-Европ. журн. передовых технологий. — 2013. — № 2/6 (62). — С. 55—58.

Стаття надійшла до редакції 24.09.2014.

Merezhko N., Shulga O. Adsorption properties of kaolin from Ukrainian deposits.

Background. The use of kaolin as a functional filler for paints will reduce its cost without its properties getting worse. Compatibility of the filler with the polymer is the main factor that affects the properties of the composite material. That's why study of adsorption of polymers on domestic fillers and finding ways to improve its absorption are relevant.

The *aim* of the article is to establish the influence of kaolin surface energy on polymer adsorption and change of polymer adsorption by modifying kaolin.

Material and methods. Object of study is kaolin from Ukrainian deposits. Acrylic-styrene polymer was used as a binder. Aqueous potassium methyl silicate solution and sodium lauryl sulphate were chosen as the surfactant modifiers. Adsorption interaction between macromolecules of acrylic-styrene polymer and active centers on the surface of kaolin was investigated by liquid chromatography.

Results. It was established that a significant factor which influences the adsorption properties of kaolin is the filtration coefficient.

Dependence of polymer adsorption on surface properties of kaolin makes it possible to regulate the course of interaction between binder and filler by modification of last.

Modified kaolin is less able to form aggregates that complicate their dispersion in the polymer matrix and lead to poor physical and mechanical properties of paints, and they are more compatible with non-polar polymer.

Conclusion. Surface modification of kaolin fillers is considered as a means of controlled influence on processes of interaction in the system of mineral filler – binder in paint formulations. This is one of the main methods of molecular regulation of surface properties, which makes fillers more compatible to polymer.

Keywords: kaolin, the surface properties of the filler, polymer adsorption, modification, surfactants

REFERENCES

1. Lipatov Ju. S. Mezhfaznye javlenija v polimerah. — K. : Nauk. dumka, 1980. — 260 s.
2. Vodorastvorimye polimery i ih vzaimodejstvie s dispersnymi sistemami / [K. S. Ahmedov, Je. A. Aripov, G. M. Virskaja i dr.]. — Tashkent : FAN, 1969. — 251 s.
3. Sviderskiyi V. Scientific ground of usage of Ukrainian kaolins in the production of water-dispersion paints / V. Sviderskiyi, T. Karavayev // Proceedings of the 17th

- IGWT Symposium [Facing the Challenges of the Future: Excellence in Business and in Commodity Science], (Bucharest, 21–25 Sept. 2010) / Bucharest Academy of Economic Studies. — Bucharest. — Vol. II, Part VII "Researching activities within theoretical studies", 2010. — P. 1004—1010.
4. *Merezhko N. V.* Vlastyvoli ta struktura napovnyenyh kremnijorganichnyh pokryttiv. — K. : Kyi'v. nac. torg.-ekon. un-t, 2000. — 257 s.
 5. *Influence* of polymer adsorption and conformation on flocculation and dewatering of kaolin suspension / [L. Besra, D. K. Sengupta, S. K. Roy, P. Ay] // *Int J Miner Process.* — 2002. — Vol. 66, N 1. — P. 183—202.
 6. *Moczo J.* Adsorbition of surfactans on CaCO₃ and its effect on surface free energy / J. Moczo, E. Fekete, B. Pukanszky // *Progress in Colloid and Polymer Science.* — 2004. — N 125. — P. 134—141.
 7. *Papirer E.* Adsorption on Silica Surfaces / E. Papirer. — New York : CRC Press, 2000. — R. 774.
 8. *Sviders'kyj V. A.* Doslidzhennja vplyvu shhil'nosti upakovky napovnjuvachiv na sorbcijni harakterystyky ta pronyknist' polimernogo kompozycijnogo pokryttja / V. A. Sviders'kyj, O. V. Myronjuk // *Sh.-Jevr. zhurn.передовyh tehnologij.* — 2009. — № 1/4, T. 37. — S. 7—10.
 9. *Karavajev T. A.* Vyznachennja krytychnoi' ob'jemnoi' koncentracii' napovnjuvacha u vodno-dypersijnyh farbah / T. A. Karavajev, V. A. Sviders'kyj // *Visn. Cherkas. derzh. tehnol. un-tu.* — 2013. — № 4. — S. 141—149. — (Serija "Tehnichni nauky").
 10. *Karavajev T. A.* Hidrofobnist' pokryttiv z vodno-dypersijnyh farb ta sposoby i'i pidvyshhennja / T. A. Karavajev // *Visn. Cherkas. derzh. tehnol. un-tu.* — 2014. — № 2. — S. 106—112. — (Serija "Tehnichni nauky").
 11. *Sviders'kyj V. A.* Vyznachennja stupenja kontaktu mizh plivkoutvorjuvachem i napovnjuvachem v kompozycijnyh pokryttjah metodom hromatografii' / V. A. Sviders'kyj, O. V. Myronjuk // *Visnyk NTUU "HPI".* — 2008. — № 39. — S. 9—17.
 12. *Gidrofobnyj vspuchennyj perlit* / [A. A. Pashhenko, M. G. Voronkov, A. A. Krupa, V. A. Sviderskij]. — K. : Nauk. dumka, 1977. — 202 s.
 13. *Merezhko N. V.* Issledovanie processov vzaimodejstvija v sisteme napolnitel' – jepoksidno-akrilovyj plenkoobrazovatel' / N. V. Merezhko, R. G. Domnichenko // *Tehnol. audit i rezervy proizvodstva.* — 2013. — № 5/1. — S. 7—9.
 14. *Lipatov Ju. S.* Fizicheskaja himija napolnennyh polimerov. — M. : Himija, 1977. — 304 s.
 15. *Merezhko N.* Reologichni vlastyvoli vodnyh dypersij modyfikovanogo kaolinu / N. Merezhko, O. Shul'ga // *Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky".* — 2014. — № 1 (17). — S. 110—117.
 16. *Sviderskij V. A.* Vlijanie poverhnostno-aktivnyh dobavok na reologicheskoe povedenie vodnyh suspenzij vollastonita / V. A. Sviderskij, A. A. Sikorskij, A. V. Mironjuk // *Vost.-Evrop. zhurn.передовyh tehnologij.* — 2013. — № 2/6 (62). — S. 55—58.