

УДК 667.6

**Володимир КОМАХА,
Валентин СВИДЕРСЬКИЙ**

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОДИФІКОВАНИХ АКРИЛОВИХ ДИСПЕРСІЙ

Наведено результати досліджень реологічної поведінки систем карбонат – водна акрилова дисперсія при різних швидкостях зсуву потоку. Показано, що карбонати українських родовищ є активними наповнювачами по відношенню до водних дисперсій полімерного зв'язуючого в складі композицій водно-дисперсійних фарб.

Ключові слова: реологічна поведінка, енергетичний стан поверхні, межа текучості, водні суспензії карбонатів, наповнені акрилові дисперсії.

Комаха В., Свидерский В. Реологические свойства модифицированных акриловых дисперсий. Приведены результаты исследований реологического поведения систем карбонат – водная акриловая дисперсия при разных скоростях сдвига потока. Показано, что карбонаты украинских месторождений являются активными наполнителями по отношению к водным дисперсиям полимерного связующего в составе композиций водно-дисперсионных красок.

Ключевые слова: реологическое поведение, энергетическое состояние поверхности, предел текучести, водные суспензии карбонатов, наполненные акриловые дисперсии.

Постановка проблеми. Управління хімічними реакціями, створення композиційних матеріалів із наперед заданими властивостями тісно пов'язані з розкриттям закономірностей між реологічною поведінкою дисперсного матеріалу в полімерних середовищах, властивостями матеріалу диспергованих частинок і поведінкою елементів мікроструктури при течії дисперсної системи, про що висвітлено у фундаментальній роботі Ю. С. Ліпатова [1].

Дослідженнями R. G. Egres, N. J. Wagner, В. А. Свідерського, Т. А. Караваєва зі співавторами [2–4] доведено, що існує взаємозв'язок між властивостями поверхні, гранулометричним складом різновидів карбонату кальцію та характером течії їх водних суспензій різної концентрації. Під керівництвом Н. В. Мережко авторами досліджено можливість цілеспрямованого регулювання властивостей лакофарбових матеріалів введенням до їхнього складу модифікованих наповнювачів [4; 5]. Саме карбонатні наповнювачі є найбільш перспективними в лакофарбовій промисловості. Вивчення дисперсних систем сприяє кращому розумінню процесів взаємодії, удосконаленню та розробці композицій із новими властивостями.

© Володимир Комаха, Валентин Свідерський, 2014

Мета роботи – встановлення структурно-механічних залежностей у наповнених карбонатами акрилових дисперсій від властивостей наповнювача.

Матеріали та методи. Об'єкти дослідження – крейди українських родовищ ММС-1 (ПрАТ "Н.-Сіверський ЗБМ") та МТД-2 (ВАТ "Сумиагропромбуд"), а також типовий карбонатний наповнювач *Normcal-20* (Туреччина), що входить до складу більшості базових рецептур водно-дисперсійних фарб.

Як плівкоутворювач обрано водну дисперсію акрилового полімеру *Osakryl AB-20* виробництва *Synthos S. A.* (вміст нелетких сполук – 50 мас. %, рН 7.5–8.5, середній розмір частинок 90–130 нм, в'язкість за Брукфільдом 50–500 мПа*с).

Властивості поверхні карбонатів (змочуваність при натіканні та коефіцієнт фільтрації за полярною та неполярною рідинами, водою та бензолом, коефіцієнт ліофільності, питома ефективна поверхня) досліджуваних дисперсних матеріалів визначено за Б. В. Дерягіним [6]. Вимірювання ефективної в'язкості проведено в умовах зсувної деформації в діапазоні швидкостей деформації від 0.0167 до 145.8 с⁻¹ при кімнатній температурі ротаційним віскозиметром *Rheotest II*.

Результати дослідження. Мінеральні наповнювачі суттєво впливають на властивості наповнених полімерних композицій. Ступінь впливу карбонатів на властивості полімерних композицій залежить від хімічного складу, дисперсності й форми частинок, стану поверхні, відсоткового вмісту наповнювача в композиції [7].

Введення наповнювачів до полімерів приводить до появи широкого спектра взаємодій (від слабких фізичних до більш міцних хімічних), що виникають на межі розділу полімер – наповнювач. Природа цих взаємодій значною мірою залежить від хімічного складу наповнювачів.

Для карбонатних наповнювачів важливою характеристикою хімічного складу є співвідношення вмісту карбонату кальцію (CaCO₃), оксиду феруму (Fe₂O₃), оксиду сіліціюму (SiO₂) та інших домішок [8].

За хімічним складом вітчизняні крейди суттєво відрізняються від імпортованих мікрокальцитів (табл. 1).

Таблиця 1

Хімічний склад тонкодисперсних карбонатних наповнювачів

Наповнювач	Елементний склад, мас. %					
	Ca	Fe	Si	Mn	S	Sr
ММС-1	97.9	0.4	1.2	0.1	0.1	0.4
МТД-2	98.2	0.5	1.0	–	0.1	0.3
<i>Normcal-20</i>	99.1	–	0.8	–	0.1	–

Головним показником якості для карбонатних наповнювачів є високий вміст карбонату кальцію та низький вміст домішок оксидів феруму. Саме це і є характерним для *Normcal-20*, а також найнижчий вміст оксиду сіліцію та повна відсутність інших небажаних оксидів.

На реологічну поведінку карбонатів у водних суспензіях та дисперсіях полімерів визначальний вплив мають фізико-хімічні властивості наповнювача [9]. Найбільший середній розмір частинок, а отже й найменшу схильність до утворення агрегатів має *Normcal-20*. Українські крейди більш здатні до агрегації, оскільки мають менший розмір частинок і порівняно невелику питому поверхню за БЕТ. Крайовий кут змочування залежить від розподілу активних до взаємодії з водою центрів на поверхні наповнювача, хімічного складу та способу отримання. Найбільш гідрофільною є поверхня карбонату кальцію МТД-2. Значення крайового кута змочування водою для мікрокальциту *Normcal-20* та ММС-1, незважаючи на різну кристалохімічну будову, доволі близькі (табл. 2).

Таблиця 2

Фізичні властивості тонкодисперсних карбонатних наповнювачів

Наповнювач	Середній розмір частинок, мкм	Питома поверхня за БЕТ, м ² /г	Крайовий кут змочування водою, град	Маслоємність, г/100 г	Умовний тангенс кута діелектричних втрат, tg δ
ММС-1	3.20	3.28	31	22.7	0.040
МТД-2	2.78	2.78	21	24.0	0.062
<i>Normcal-20</i>	4.49	1.40	30	19.0	0.060

Рівень розвиненості поверхні досліджуваних карбонатних наповнювачів можна подати в порядку зменшення: МТД-2 > ММС-1 > *Normcal-20*. Крейда МТД-2 має найбільшу, а мікрокальцит *Normcal-20* – найменшу схильність до агрегації та утворення агломератів у технологічному процесі виготовлення водно-дисперсійних фарб. Цим пояснюється високе поширення у лакофарбовому виробництві імпортованих наповнювачів.

Вітчизняні карбонати завдяки своїй кристалохімічній будові та складу характеризуються високим рівнем розвиненості поверхні (табл. 3).

Таблиця 3

Властивості поверхні карбонатних наповнювачів

Наповнювач	Змочуваність при натіканні		Коефіцієнт фільтрації, 10 ⁻⁶ см ³ ·с/г		Коефіцієнт ліофільності, β	Питома ефективна поверхня, м ² /г	
	вода	бензол	вода	бензол		вода	бензол
ММС-1	0.0167	0.0200	0.213	0.541	0.83	2.0	1.43
МТД-2	0.0107	0.0119	0.231	0.454	0.90	1.8	1.48
<i>Normcal-20</i>	0.0091	0.0118	0.052	0.224	0.85	1.31	1.12

Показник змочуваності водою у вітчизняних осадових крейд марок ММС-1 та МТД-2 значно вищий, ніж у мікрокальциту *Normcal-20*. Неполлярними рідинами, зокрема бензолом, карбонати змочуються дещо краще, ніж полярними (в 1.19 і 1.11 рази відповідно для крейди марок ММС-1 і МТД-2 порівняно зі змочуваністю водою та в 1.29 рази – для імпортованих матеріалів).

На процесі змочування тонкодисперсних мінеральних наповнювачів, окрім їх хімічного, мінералогічного складу та енергетичного стану поверхні, суттєво впливають і мікроструктура частинок (форма, розміри та ступінь контактування останніх). Оцінити вплив цих факторів можливо за допомогою коефіцієнта фільтрації дисперсних систем. Значення останнього, на відміну від змочуваності, для осадових крейд марок ММС-1 і МТД-2 змінюються в ширшому діапазоні. Для мікрокальциту *Normcal-20* значення коефіцієнта фільтрації набагато нижчі й становлять 0.052 і $0.224 \cdot 10^{-6} \text{ см}^3 \text{ с/г}$ для полярних і неполярних рідин відповідно.

Зміну абсолютних показників ефективної питомої поверхні за водою демонструє наступний ряд: ММС-1 > МТД-2 > *Normcal-20*, за бензолом – МТД-2 > ММС-1 > *Normcal-20*.

Із метою оцінки структурно-механічних властивостей проведено порівняльний аналіз водних суспензій досліджуваних карбонатів. Вирішальну роль у поведінці дисперсій такого типу відіграє кількість води. Проявляється це зміною характеру плинності течії. Кількість води в усіх системах була підібрана за умови формування в'язко-пластичної структури й становила 40 мас. %.

Аналіз кривих залежності швидкості зсуву від напруги водних суспензій карбонатних наповнювачів виявив значні відмінності в характері взаємодії в системах із крейдою та мікрокальцитом (рис. 1). Плинність водної суспензії *Normcal-20* в інтервалі швидкості зсуву $0.33\text{--}9 \text{ с}^{-1}$ поступово зростає до $145 \cdot 10^{-1} \text{ Па}$. Водні суспензії крейд МТД-2 та ММС-1 близькі за динамікою збільшення напруги зсуву. Останні стрімко зростають в інтервалі швидкості до 0.33 с^{-1} . Встановлено, що карбонатні суспензії на основі мікрокальциту починають деформуватися в діапазоні напруг $3.6\text{--}4.2 \text{ Па}$, тоді як суспензії на основі крейди – в діапазоні $10.6\text{--}10.8 \text{ Па}$. Така реологічна поведінка суспензії *Normcal-20* безумовно пов'язана з фізико-хімічними властивостями та енергетичним станом поверхні наповнювача. Найнижча мінімальна межа початку течії суспензії мікрокальциту досягається за рахунок малорозвиненої питомої поверхні та відносно низького змочування водою.

Із урахуванням структурно-механічних особливостей водних суспензій досліджено реологічну поведінку карбонатних наповнювачів у водній дисперсії акрилового плівкоутворювача. Для відстеження процесів взаємодії концентрацію полімеру підібрано за умови незмінної кількості води в системі.

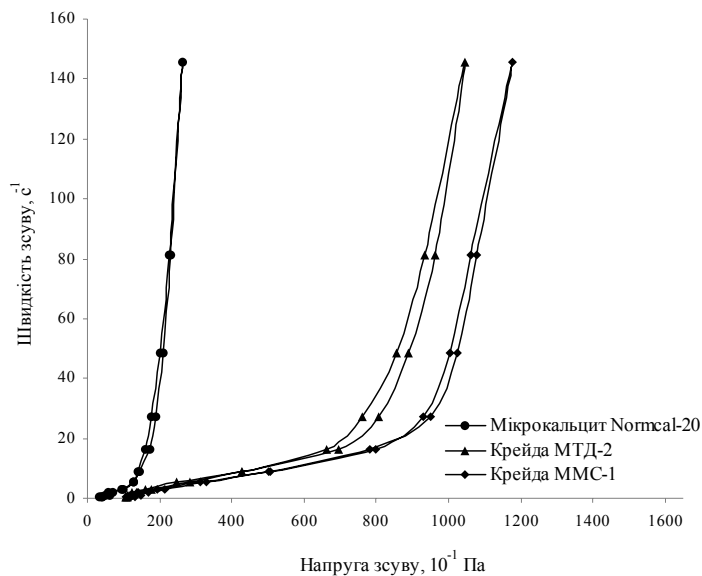


Рис. 1. Криві залежності напруги зсуву від швидкості зсуву водних суспензій карбонатних наповнювачів

Реологічні криві наповнених водних дисперсій плівкоутворювача наведено на рис. 2.

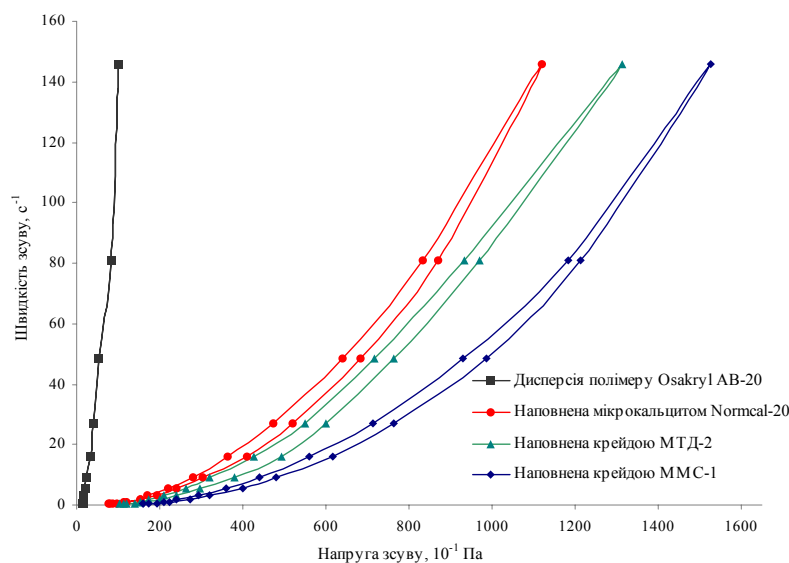


Рис. 2. Криві залежності напруги зсуву від швидкості зсуву наповненої карбонатами водної дисперсії акрилового полімеру

Наповнення водної дисперсії акрилового плівкоутворювача карбонатами супроводжується значним підвищенням статичної межі початку течії: для дисперсії з *Normcal-20* з 33 до 93.3 Па, крейди МТД-2 та ММС-1 з 103 до 107 та з 111.8 до 153 Па, відповідно (табл. 4). Найпластичнішу структуру утворює крейда марки ММС-1, що пояснюється високою розвиненістю поверхні та зміщенням у сторону ліофільності енергетичним станом по відношенню до інших наповнювачів.

**Реологічна характеристика суспензій
на основі карбонатних наповнювачів**

Система	Статична межа плинності Pk_1 , Па	Статична в'язкість n^0 , Па·с	Динамічна межа плинності Pk_2 , Па	Динамічна в'язкість n^* , Па·с
Водна суспензія: мікрокальциту <i>Normcal-20</i>	33.01	19.04	173.09	0.654
крейди МТД-2	103.05	39.53	795.44	1.77
крейди ММС-1	111.8	42.8	928.12	1.71
Водна дисперсія: <i>Synthos S. A.</i> з АВ-20	14.66	1.1	48.59	0.364
АВ 20 з <i>Normcal-20</i>	93.37	35.7	480.39	4.51
АВ 20 з крейдою МТД-2	107.74	27.38	493.94	5.77
АВ 20 з крейдою ММС-1	153.01	33.67	726.78	5.44

Максимальні значення бінгамівської межі текучості та в'язкості (при вмісті води 40 мас. %) серед збагачених карбонатів у водних суспензіях зафіксовано в крейди ММС-1, мінімальні – в мікрокальциту *Normcal-20*. При цьому слід відмітити суттєву різницю для межі текучості мікрокальциту та вітчизняних осадових крейд (відповідно 33.01–173.09 та 103.05–928.12 Па). Така тенденція прослідковується для в'язкості й пластичності в наповнених водних дисперсіях полімеру. Найвищі показники динамічної межі текучості та динамічної в'язкості зафіксовані для крейди ММС-1, а мінімальні для мікрокальциту *Normcal-20*.

Висновки. Встановлено вплив структуроутворюючих факторів на процеси взаємодії у відповідних системах. На характер структурно-механічної взаємодії визначальний вплив мають дисперсність тонко-молотого матеріалу та енергетичний стан поверхні наповнювача. Введення наповнювача до водної дисперсії полімеру впливає на кінетику міжмолекулярної взаємодії та обмежує гнучкість макромолекулярних ланцюгів. Вітчизняні тонкодисперсні крейди ММС-1 та МТД-2 мають вищу активність по відношенню до водних дисперсій акрилових плівкоутворювачів, оскільки здатні утворювати більшу кількість зв'язків, що підтверджується значно вищими структурно-механічними показниками.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Ліпатов Ю. С.* Фізична хімія наповнених полімерів / Ю. С. Ліпатов. — М. : Хімія, 1977. — 304 с.
2. *Egres R. G.* The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition / R. G. Egres, N. J. Wagner // Society of rheology : Journal of rheology. — 2005. — N 49, Iss. 3. — P. 719—746.

3. *Реологія* суспензій на основі карбонату кальцію / [В. А. Свідерський, Р. В. Мілоцький, О. В. Миронюк, І. В. Земляной, Т. А. Караваєв] // Вост.-Европ. журн. передових технологій. — 2012. — № 1/6 (55). — С. 20—23.
4. *Мережко Н. В.* Модифікування поверхні мінеральних наповнювачів як метод регулювання властивостей лакофарбових матеріалів / Н. В. Мережко, О. С. Шульга : матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [Товарознавство і торговельне підприємництво: стан, проблеми, перспективи], (Київ, 18—19 квіт. 2013 р.). — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. — С. 187—190.
5. *Мережко Н. В.* Исследование процессов взаимодействия в системе наполнитель – эпоксидно-акриловый пленкообразователь / Н. В. Мережко, Р. Г. Домниченко // Технологический аудит и резервы производства. — 2013. — № 5/1 — С. 7—9.
6. *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.
7. *Мережко Н. В.* Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів : монографія / Н. В. Мережко. — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2000. — 257 с.
8. *Караваєв Т. А.* Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісн. Нац. техн. ун-ту "ХПІ". — 2012. — № 32. — С. 116—124. — (Серія "Хімія, хімічні технології та екологія").
9. *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").

Стаття надійшла до редакції 24.09.2014.

Komakha V., Sviderskyi V. Rheological properties of modified acrylic dispersions.

Background. The article studies the rheological properties of aqueous acrylic polymer dispersions filled with carbonates, analyzes dependence of the structural and mechanical properties of acrylic dispersions filled with carbonate from fillers' properties. Relevance of the topic is due to perspective of using carbonates, including Ukrainian chalk deposits, as functional fillers in water-dispersion paint formulations.

The aim of the study is to determine structural and mechanical dependence of aqueous acrylic polymer dispersions filled with carbonates

Material and methods. Objects of study are chalks from Ukrainian deposits MMC-1 ('N.-Siverskyi') and MTD-2 (Sumyagroprombud) and typical carbonate filler *Normcal-20 (Turkey)*. Acrylic polymer was used as film-former. Surface properties of carbonates (wetting and filtration coefficient for polar and nonpolar liquids, liophilic coefficient, effective specific surface) were determined by the B. Deryagin method. Rheological properties were investigated using viscometer Rheotest II.

Results. It was established that the physicochemical properties of fillers have a decisive influence on the processes of interaction and rheological behavior of carbonates in aqueous suspensions and dispersions. Thus, the mineralogical composition, dispersion, energy and filtration properties of the surface are the structure-factors in such compositions. Using of the filler in the aqueous polymer dispersion affects the kinetics of molecular interaction and limits the flexibility of macromolecular chains.

Conclusion. Domestic finely dispersed chalks MMC-1 and MTD-2 are more active towards aqueous acrylic dispersions of film-formers as they can form more bonds, this is proved by significantly higher structural and mechanical indicators.

Keywords: rheological behavior, surface energy state, limit of fluidity, aqueous suspensions of carbonates, filled acrylic dispersions.

REFERENCES

1. *Lipatov Ju. S.* Fizychna himija napovnenyh polimeriv / Ju. S. Lipatov. — M. : Himija, 1977. — 304 s.
2. *Egres R. G.* The rheology and microstructure of acicular precipitated calcium carbonate colloidal suspensions through the shear thickening transition / R. G. Egres, N. J. Wagner // Society of rheology : Journal of rheology. — 2005. — N 49, Iss. 3. — P. 719—746.
3. *Reologija suspenzij na osnovi karbonatu kal'ciju* / [V. A. Sviders'kyj, R. V. Miloc'kyj, O. V. Myronjuk, I. V. Zemljanoj, T. A. Karavajev] // Vost.-Evrop. zhurn.передовыh tehnologyj. — 2012. — № 1/6 (55). — S. 20—23.
4. *Merezhko N. V.* Modyfikuvannja poverhni mineral'nyh napovnjувachiv jak metod reguljuvannja vlastyvostej lakofarbovyh materialiv / N. V. Merezhko, O. S. Shul'ga : materialy Mizhnar. nauk.-prakt. konf. [Tovaroznavstvo i torgovel'ne pidpryjemnyctvo: stan, problemy, perspektyvy], (Kyiv, 18—19 kvit. 2013 r.). — K. : Kyiv. nac. torg.-ekon. un-t, 2013. — С. 187—190.
5. *Merezhko N. V.* Issledovanie processov vzaimodejstvija v sisteme napolnitel' – jepoksidno-akrilovyj plenkoobrazovatel' / N. V. Merezhko, R. G. Domnichenko // Tehnologicheskij audit i rezervy proizvodstva. — 2013. — № 5/1 — S. 7—9.
6. *Derjagin B. V.* Pribor dlja opredelenija koeficienta fil'tracii i kapilljarnoj propitki poristyh i dispersnyh tel / B. V. Derjagin, N. N. Za-haeva, M. V. Talaev. — M. : Izdvo AN SSSR, 1955. — 11 s.
7. *Merezhko N. V.* Vlastyvosti ta struktura napovnenyh kremnijorganichnyh pokryttiv : monografija / N. V. Merezhko. — K. : Kyiv. nac. torg.-ekon. un-t, 2000. — 257 s.
8. *Karavajev T. A.* Osoblyvosti himichnogo skladu ta struktury vitczyznjanyh i zakordonnyh karbonatnyh napovnjувachiv / T. A. Karavajev, V. A. Sviders'kyj // Visn. Nac. tehn. un-tu "HPI". — 2012. — № 32. — S. 116—124. — (Serija "Himija, himichni tehnologii' ta ekologija").
9. *Karavajev T. A.* Vlastyvosti poverhni karbonatnyh napovnjувachiv / T. A. Karavajev, V. A. Sviders'kyj, I. V. Zemljanoj // Visn. Cherkas. derzh. tehnol. un tu. — 2012. — № 4. — S. 95—100. — (Serija "Tehnichni nauky").