

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Сікорський Олексій Олексійович

УДК 677.6: + 691.261.1: +
667.629.4: + 667.612.63:

ДИСЕРТАЦІЯ

**Реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів
на основі силікатів**

05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалевих матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

О.О. Сікорський

Науковий керівник: Свідерський Валентин Анатолійович,
доктор технічних наук, професор

Київ – 2021

АНОТАЦІЯ

Сікорський О. О. Реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів на основі силікатів. — Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.11 — «Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів» — Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

На ринку воднодисперсійних лакофарбових матеріалів в Україні в даний момент використовуються в якості наповнювачів і заповнювачів переважно карбонатні імпортного походження. Лакофарбові матеріали наповнені ними не мають достатніх тиксотропних властивостей та володіють обмеженими захисними і функціональними властивостями. Якісні фарби зі спеціальним призначенням зазвичай мають в своєму складі анізотропні силікатні наповнювачі, такі як: каолін, тальк, воластоніт, бентонітова глина, гідрослюда, тощо.

На території України знаходяться потужні родовища каолінів та бентонітових глин, які відносяться до найбільш використовуваних матеріалів в частині придання лакофарбовим покриттям необхідних реологічних та спеціальних властивостей. Вибрані матеріали взяті, як приклад, для створення рецептур якісних фарб з високими експлуатаційними властивостями, враховуючи їх структуру і фізико-хімічні властивості.

Вище приведена інформація слугує підґрунтям для дослідження складу та фізико-хімічних властивостей силікатних наповнювачів з метою подальшої розробки підходів для регулювання процесів структуроутворення та придання спеціальних властивостей лакофарбовим матеріалам на їх основі.

Мета дисертаційної роботи — дослідити особливості структури і фізико-хімічних властивостей вітчизняних силікатних дисперсних матеріалів із метою подальшого їхнього застосування у якості функціональних наповнювачів і загусників для регулювання реологічної поведінки воднодисперсних лакофарбових матеріалів.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі задачі:

- дослідити взаємозв'язок між кристалічною структурою силікатів і алюмосилікатів, властивостями їх поверхні і енергетичним станом, розвиненістю, активністю, формою й розміром часток, здатністю до агрегації та взаємодії з водою;
- встановити ступінь впливу поверхнево-активних речовин різної природи в дисперсіях з комбінацією вода-силікатний наповнювач;
- провести дослідження ефективності дії синергетичних пар наповнювач–загусник на вітчизняних матеріалах для систем монтморилоніт–ксантанова камідь і каолін–поліакрилова кислота;
- оцінити реологічні властивості розроблених модельних рецептур окремих компонентів ВДФ із додаванням полімерного латексу;
- за допомогою математичної моделі здійснити обґрунтований вибір компонентів лакофарбової системи та поліпшення реологічних властивостей на основі синергетичної пари монтморилоніт–ксантанова камідь;
- оцінити технологічні й експлуатаційні властивості покриттів на основі ВДФ із використанням синергетичних пар;
- розробити технологію одержання воднодисперсних лакофарбових матеріалів із вітчизняними загусниками й наповнювачами, які мають покращені реологічні властивості та підвищені експлуатаційні характеристики (зокрема стійкість до дії сольового туману, УФ-опромінення, бар'єрної здатності, зносостійкості);
- провести дослідно-промислову апробацію лакофарбових матеріалів із покращеними реологічними властивостями та розробити нормативно-технічну документацію виробництва продукції.

Матеріалами, які були обрані в якості основних для виконання роботи використані наповнювачі глинистої природи із вітчизняних родовищ (каолін з глуховецького і просянівського, бентонітова глина з дашуківського).

Порівняння здійснювалось з використанням американського каоліну корпорації BASF asp 200, російського тальку марок ГЕКОМ і воластоніту марки МВ та фінського воластоніту марки FW.

В якості полімерного плівкоутворювача використовувалась стирол-акрилатна водна дисперсія полімеру UCAR 450 з широким спектром призначення і диспергатори та модифікатори реології такі ПАВ: аніонні – поліакрилат амонію, поліметилсиліконат натрію; неіоногенні – поліестери силіоксанів і катіонні – цетилтриметиламоній бромід. В якості загущувачів було обрано ксантанову камідь, поліакрилову кислоту та гідроксиетилцелюлозу.

Аналіз складу мінеральних наповнювачів здійснювався з використанням дифрактометрії, інфрачервоної спектроскопії та рентгенофлуоресцентного аналізу. Визначення присутності та розташування функціональних груп на поверхні і міжмолекулярної взаємодії проводилось методом ІЧ-спектроскопії. За допомогою реологічних досліджень досліджувалися ефективність використання ПАР та синергетична взаємодія в парах наповнювач-загусник. Властивості поверхні досліджуваних силікатів оцінювалися методами BET та змочуванням при натіканні. Форму часток досліджували методом скануючої електронної мікроскопії.

Рентгенофлуоресцентний аналіз показав, що в складі всіх досліджуваних матеріалів присутні кремній та кисень, що характерно для силікатів, а вже в залежності від класу силікатів присутні: алюміній, магній та кальцій.

За результатами рентгеноструктурного аналізу більшість досліджуваних мінеральних наповнювачів містять супутні мінерали, незважаючи на їх попереднє збагачення. Найменша кількість домішок спостерігається у воластонітів, а найбільша у бентонітової глини. Визначено, що в українських каолінах в якості домішок переважає кварц, як і в складі імпортного asp-200, додатково присутні незначні домішки кальциту.

Методом термогравіметричного аналізу встановлено, що впорядкованість кристалічної структури каолінів зменшується в ряду глуховецький – просянівський – asp 200. Співвідношення втрати адсорбційної та конституційної води за процесами десорбції та дегідроксилації в силікатах також було встановлено термогравіметричним методом.

Методом ІЧ-спектроскопії проведено оцінку хімічного складу поверхні силікатних наповнювачів. Встановлено, що збільшення сили зв'язку ОН- груп для каолінів відбувається в послідовності: asp 200–глуховецький–просянівський.

Змочуваність матеріалів водою зменшується в такому порядку: бентонітова глина–каолін–воластоніт–тальк. Значення умовного тангенса кута діелектричних втрат для бентонітової глини та каолінів складають (0,218 та 0,114–0,193) у порівнянні з меншими значеннями для тальків та воластонітів (0,112–0,131 та 0,028–0,032).

Найбільшою гідрофільністю за показником змочування води є поверхня каолінів та бентонітової глини (43-47 град). Тальки і воластоніти володіють більш гідрофобною поверхнею. Значення кута змочування для них становить (63-70 град.).

Найбільш розвинену поверхню за методикою БЕТ має бентонітова глина (153,6 м²/г) та каоліни (11,6-15,1 м²/г). Дещо поступаються їм тальки (3,4-5,8 м²/г) і воластоніти (3,1-4,3 м²/г).

Вивчення конфігурації часток за допомогою СЕМ показує що форма всіх досліджуваних матеріалів – анізодіаметрична. Воластоніти мають голкоподібну форму часток, каоліни та тальки лускоподібну, а бентонітова глина знаходиться у вигляді агрегованих книжок.

Встановлено, що найбільш пласкою кривою розподілу часток володіє глуховецький каолін КС-1 (Span=3,02), а найбільш вузькою – тальк 07-99 та воластоніт FW-635 (для обох Span=1,0), інші досліджувані силікати займають проміжне становище.

З огляду на ці властивості силікатних матеріалів був зроблений висновок про необхідність зниження їх поверхневої активності додаванням модифікаторів, для зниження адсорбційно коагуляційної взаємодії часток з водою. Найефективніший модифікатор поверхні часток було вирішено підібрати із наступних класів ПАР за хімічним походженням: аніонні, неіоногенні та катіонні.

Подальша робота здійснювалась з використанням бентонітової глини ПБА-22 та каолінів марки КС-1 глуховецького та просянівського родовищ, як перспективних

вітчизняних наповнювачів для створення воднодисперсних фарб з покращеними реологічними властивостями.

Вплив поверхнево-активних речовин на процеси адсорбційно-коагуляційної взаємодії часток каолінів з водою оцінювали за допомогою реологічних досліджень. Встановлено, що найбільшу ефективність має аніонний поліакрилат амонію, який вже при значенні концентрації 0,5 мас. % знижує показники динамічної текучості в 7-9 разів.

Наступним етапом дослідження є підбір ефективного загусника для надання дисперсії реологічних властивостей. Методом ІЧ-спектроскопії по оцінці зміщення смуг поглинання в бік нижчих частот встановлено, що з бентонітовою глиною синергетичну взаємодію має ксантановий полісахарид, а з просянівським каоліном – поліакрилова кислота.

Показано, що при додаванні до водних дисперсій наповнювачів полімерного латексу характерне підвищення статичної межі текучості і таким чином він виявляє адитивний вплив на реологічні властивості дисперсій досліджуваних силікатів.

Таким чином, отримані результати свідчать про виявлені закономірності по створенню фарб на основі силікатів з покращеними реологічними показниками при послідовному виконанні двох етапів: по-перше зменшення здатності поверхні силікатів до адсорбційно-коагуляційної взаємодії впливом модифікаторів поверхні, по-друге додавання асоціативних полімерних загусників, які окрім створення водневих зв'язків по всьому об'єму дисперсійного середовища додатково мають синергетичну взаємодію з поверхнею наповнювачів.

На основі попередньо досліджених модельних систем створено рецептури лакофарбових матеріалів та проведено їх математичну оптимізацію за допомогою регресійного рівняння. Оптимізацію системи здійснювали з метою максимізації статичної та мінімізації динамічної меж текучості для підвищення значень тиксотропії. Чинниками регресії при цьому були вибрані: вміст модифікатора поверхні, загусника та вміст системи наповнювач-латекс-коалесцент.

Встановлено, що адгезія до низки субстратів будівельного призначення оптимізованих покриттів на основі синергетичної пари бентонітова глина—ксантан

має кращі показники ніж ЛФП на основі класичних загусників ГЕЦ з різними показниками в'язкості.

Досліджено гідрофільні властивості вільних плівок, а саме водопоглинання та кут змочування водою в нормальних умовах та після дії УФ радіації (28 діб), сольового туману (5 та 10 діб). Виявлено, що покриття на основі синергетичної пари має кращі властивості за всіма дослідженими параметрами.

Оптимізовані покриття на основі синергетичних пар мають також підвищену на 10-15% стійкість до стирання, на 70-80% до УФ-випромінювання та на 90% до дії сольового туману у порівнянні зі стандартними покриттями.

Випущено дослідну партію реологічної фарби на основі силікатів та синергетичної пари наповнювач-загусник об'ємом 12 тон. Розроблено технологічний регламент для виробництва реологічних фарб і проект технічних умов.

Ключові слова: силікати, реологічні властивості, каолін, бентонітова глина, загусник, поверхнево-активна речовина, кут змочування, адсорбція, властивості поверхні, тиксотропія.

SUMMARY

Sikorsky O. O. Rheological properties of water-dispersed paints based on silicates. — Qualification scientific work as the manuscript

The dissertation for obtaining the scientific degree of the candidate of technical sciences on the specialty 05.17.11 — «Technology of refractory non-metallic materials» — National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2021.

In the market of water-dispersion paints and varnishes in Ukraine, currently mainly imported carbonate materials are used as fillers. Paints and varnishes filled with carbonates do not have noticeable thixotropic properties, have limited protective and functional properties. High-quality foreign paints with a special purpose usually contain anisotropic silicate fillers, such as: kaolin, talc, wollastonite, bentonite clay, hydromica, etc.

On the territory of Ukraine there are large deposits of kaolin and bentonite clays, which are among the most used materials in terms of imparting the necessary rheological and special properties to the paintwork.

Selected materials are taken as an example to create formulations of high-quality paints with high performance properties, taking into account their structure and physicochemical properties of the silicates under study.

The above information serves as a basis for studying the composition and physicochemical properties of silicate fillers in order to further develop approaches for regulating the processes of structure formation and imparting special properties to paints and varnishes based on them.

The aim of the dissertation is to investigate the features of the structure and physicochemical properties of domestic silicate dispersed materials with the aim of their further use as functional fillers and thickeners to regulate the rheological behavior of water-dispersed paints and varnishes.

In accordance with the set aim, the following tasks were solved:

- to investigate the relationship between the crystal structure of silicates and aluminosilicates, their surface properties, energy level, development and activity, shape and size of particles, ability to aggregate, interaction with water;

- to evaluate the degree of influence of the addition of surfactants of various natures in a suspension with a combination of water-silicate filler;

- to conduct research on the effectiveness of synergistic filler-thickener pairs on domestic materials for montmorillonite-xanthan gum and kaolin-polyacrylic acid systems

- to evaluate the rheological properties of the developed model formulations of individual components of water disperse paint with the addition of polymer latex;

- using a mathematical model to make a reasonable choice of components of a model paint system, on the basis of which to modify the rheological properties on the basis of a synergistic pair of montmorillonite-xanthan gum and formulate a technology for its industrial production;

- to evaluate the technological and operational properties of coatings based on water disperse paint using synergistic pairs

- to develop a technology for obtaining water-dispersed paints and varnishes with domestic thickeners and fillers, which have improved rheological properties and increased operational characteristics, in particular, the action of salt fog, UV radiation, barrier ability and wear resistance of coatings;

- to conduct pilot-industrial testing of paint materials with improved rheological properties and to develop regulatory and technical documentation for the production of products.

Fillers of clay nature from domestic deposits (kaolin from Glukhovetsky and Prosyanovsky, bentonite clay from Dashukovsky) were chosen as the materials for writing the work.

The comparison was carried out using american kaolin from the BASF corporation – asp 200, russian talc of the grades GEKOM, wollastonite of the MB grade and Finnish wollastonite of the FW grade.

A styrene-acrylate aqueous dispersion of UCAR 450 with a wide range of applications and dispersants and rheology modifiers, such surfactants as anionic - ammonium

polyacrylate, sodium polymethylsiliconate, nonionic - polyesters of siloxanes, and cationic - cetyltrimethylammonium bromide, were used as a polymer film former. Xanthan gum, polyacrylic acid, and hydroxyethyl cellulose were chosen as thickeners.

The analysis of mineral fillers was carried out using diffractometry, infrared spectroscopy and X-ray fluorescence analysis. Determination of the presence and location of functional groups on the surface and intermolecular interactions were carried out by IR spectroscopy. With the help of rheological studies, the effectiveness of the use of surfactants and the synergistic interaction in filler-thickener pairs were investigated. The surface properties of the studied silicates were determined by the BET methods and wetting with drips. The shape of the particles was investigated by scanning electron microscopy.

X-ray fluorescence analysis showed that silicon and oxygen are present in the composition of all investigated materials, which is typical for silicates, and, depending on the class of silicates, aluminum, magnesium and calcium are present.

According to the results of X-ray diffraction analysis, most of the studied mineral fillers contain accompanying minerals, despite their preliminary enrichment at the mining and processing plant. The smallest number of impurities is observed in wollastonite, and the largest in bentonite clay. It was determined that quartz predominates in Ukrainian kaolins as impurities, as well as in the composition of imported asp-200, which additionally contains minor impurities of calcite.

It was established by thermogravimetric analysis that the ordering of the crystal structure of kaolin decreases in the series glukhovetsky - prosyanovsky - asp 200. The ratio of the loss of adsorption and constitutional water by desorption and dehydroxylation processes on the TG curves in silicates was also established by the thermogravimetric method.

The method of IR spectroscopy was used to assess the chemical composition of the surface of silicate fillers. It was found that an increase in the bond strength of OH groups for kaolins is located in the asp 200 – glukhovetsky – prosyanovsky sequence.

The wettability of materials with water decreases in the following order: bentonite clay-kaolin-wollastonite-talc. The value of the conventional dielectric loss tangent for

bentonite clay and kaolin is (0.218 and 0.114-0.193) compared to lower values for talc and wollastonite (0.112-0.131 and 0.028-0.032).

The highest hydrophilicity in terms of water wetting is the surface of kaolin and bentonite clay (43-47 degrees). Talc and wollastonite have a more hydrophobic surface and the contact angle for them is (63-70 degrees).

The most developed surface according to the BET method is bentonite clay (153.6 m²/g) and kaolin (11.6-15.1 m²/g). They are somewhat inferior to the values of the specific surface of talc (3.4-5.8 m²/g) and wollastonite (3.1-4.3 m²/g).

The study of the particle configuration using SEM shows that the shape of all investigated materials is anisodiametric. Wollastonite are acicular particles, kaolin and talc are flaky, and bentonite clay is in the form of aggregated books.

It was found that the flattest particle distribution curve is possessed by glukhovetsky kaolin KS-1 (Span = 3.02), and the narrowest - talc 07-99 and wollastonite FW-635 (for both Span = 1.0), other investigated silicates occupy an intermediate position.

Considering these indicators of silicate materials, it was concluded that it is necessary to reduce their surface activity by adding modifiers to reduce the adsorptive-coagulation interaction of particles with water. It was decided to select the most effective particle surface modifier according to the following classes of surfactants by chemical origin: anionic, nonionic and cationic.

For further work, bentonite clay PBA-22 and kaolin grade KS-1 of the glukhovetsky and prosyanovsky deposits were selected as promising domestic fillers for creating water-dispersed paints with rheological properties.

The effect of surfactants on the decrease in the adsorption-coagulation interaction of kaolin particles with water was evaluated using rheological studies. It was found that anionic ammonium polyacrylate has the highest efficiency, which already at a concentration of 0.5 wt. % reduces dynamic fluidity by 7-9 times.

The next step in the study is to select an effective thickener to provide the dispersion with rheological properties. Using the method of IR spectroscopy to estimate the shift of absorption bands towards lower characteristic frequencies, it was found that xanthan

polysaccharide has a synergistic interaction with bentonite clay, and polyacrylic acid with prosyanovsky kaolin.

It has been established that when polymer latex is added to aqueous dispersions of fillers, an increase in the static yield point is characteristic, and thus it produces an additive effect on the rheological characteristics of the studied silicates.

Thus, the results obtained indicate the revealed patterns in the creation of paints based on silicates with rheological parameters with the sequential performance of two stages: firstly, a decrease in the adsorption-coagulation properties of the surface of silicates by the effect of surface modifiers, and secondly, the addition of associative polymer thickeners, which, in addition to creating "Bridges" throughout the volume of the dispersion medium additionally have a synergistic interaction with the surface of the fillers.

On the basis of the previously studied model systems, formulations of paints and varnishes were created and their mathematical optimization using a regression equation. System optimizations were performed to maximize static and minimize dynamic yield points to increase thixotropy values. Regression factors in this case were selected: the content of the surface modifier, the thickener and the content of the filler-latex-coalescent system.

It has been established that the adhesion of optimized coatings based on a synergistic pair of bentonite clay-xanthan to a number of substrates for construction purposes has better performance than paint coatings based on classical thickeners hydroethyl cellulose with different viscosities.

The hydrophilic properties of free films, namely, water absorption and the angle of wetting with water under normal conditions and after exposure to UV radiation (28 days) and the action of salt fog (5 and 10 days) were investigated. It was revealed that the coating based on a synergistic pair has the best performance in all the parameters studied.

Also optimized coatings based on synergistic pairs have 10-15% higher abrasion resistance, 70-80% higher UV resistance and 90% higher salt spray resistance compared to standard coatings.

A pilot batch of rheological paints based on silicates and a synergistic filler-thickener pair with a volume of 12 tons was produced. Technological regulations have been developed for the production of rheological paints according to the draft technical specifications.

Key words: silicates, rheological properties, kaolin, bentonite clay, thickener, surfactant, contact angle, adsorption, surface properties, thixotropy

Список публікацій здобувача:

Статті у фахових виданнях

1. Karavayev T. A., Osyka V. A., Komakha V. O., Kaluga N. V., Tkachuk V. V., **Sikorskyi O. O.** Processes of chemical interaction in the system mineral filler-modifier-binder. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2019. №. 6. P. 83–91. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-83-91 (Scopus)
2. **Sikorsky O.**, Myronyuk O., Svidersky V. Rheological behavior of montmorillonite water suspensions in the presence of surfactants. *Chemistry and Chemical Technology*. 2015. Vol. 9, №. 2, P. 237–240. DOI: 10.23939/chcht09.02.237 (Scopus)
3. Миронюк А. В., **Сикорский А. А.**, Караваев Т. А., Свидерский В. А. Реологическое поведение водных суспензий талька. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2012. № 6/6. С. 12–15. (Категорія «А»)
4. Свидерский В. А., **Сикорский А. А.**, Миронюк А. В. Влияние поверхностно-активных добавок на реологическое поведение водных суспензий волластонита. *Восточно-европейский журнал передовых технологий*. 2013. № 2/6. С. 55–58. (Категорія «А»)
5. **Сикорский А. А.**, Миронюк А. В., Свидерский В. А. Реологическое поведение водных суспензий каолина в присутствии поверхностно-активных веществ. *Технологический аудит и резервы производства*. 2013. № 2/1. С. 45–48. (Категорія «Б»)

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:

6. Васильєва О. О., **Сікорський О. О.**, Миронюк О. В. Реологічні особливості водних суспензій тальку. Сучасні проблеми хімії: збірка тез доповідей XIII Всеукраїнської конференції (КНУ ім. Т. Шевченка, м. Київ, 18–20 травня 2013 р.). Київ. 2013. С. 187.
7. Ісай Ю. О., Мірошникова К. О., Рубан О. С., **Сікорський О. О.** Дослідження впливу властивостей поверхні волластоніту на реологічну поведінку водних суспензій. *Композиційні матеріали: матеріали VII Міжнародної науково-*

технічної вебконференції (НТУУ «КПІ», м. Київ, березень–квітень 2013 р.). Київ. 2013. С. 56–57.

8. **Сікорський О. О.**, Крамаренко А. А., Мозоль В. И., Сібірук В. П. Реологічна поведінка водних суспензій каоліну в присутності поверхнево-активних речовин. Композиційні матеріали: матеріали VII Міжнародної науково-технічної вебконференції (НТУУ «КПІ», м. Київ, березень–квітень 2013 р.). Київ. 2013. С. 51–52.
9. Васильков Т. О., Васильєва О. О., Жуковець О. М., **Сікорський О. О.** Реологічне дослідження гідроксиетил метилцелюлози. V Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей (м. Київ, 9–11 квітня 2014 р.). Київ. 2014. С. 162.
10. Васильєва О. О., Васильков Т. О., Жуковець О. М., **Сікорський О. О.** Вплив дисперсності наповнювачів на реологічні характеристики суспензій. Композиційні матеріали: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної вебконференції (м. Київ 11.03–11.04.2014 р.).
11. Васильков Т. О., Жуковець О. М., **Сікорський О. О.** Дослідження в'язкості розчинів гідроксиетил метилцелюлози при різних значеннях водневого показнику рН. Композиційні матеріали: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної вебконференції. (м. Київ, 11.03–11.04.2014 р.).
12. **Sikorsky O. O.**, Myronyuk O. V., Svidersky V. A. Rheological behavior of montmorillonite water suspensions in presence of surfactants. Композиційні матеріали: матеріали VIII Міжнародної науково-технічної вебконференції (м. Київ, 11.03–11.04.2014 р.).
13. Амирхоссейн Йекани, **Сікорський О. О.**, Земляной І. В., Миронюк О. В., Свідерський В. А. Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів на основі каолінів. НТУУ «КПІ». 2012. С. 2.
14. **Сікорський О. О.**, Мозоль В. І., Сібірук В. П., Земляной І. В. Седиментаційне дослідження силікатних наповнювачів. IV Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей (НТУУ «КПІ», м. Київ, 21–23 квітня 2012 р.).

15. **Сікорський О. О.**, Мозоль В. І., Сібірук В. П. Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювачів методом укривчастості. Сучасні проблеми хімії: збірка тез доповідей XIII Всеукраїнської конференції (КНУ ім. Т. Шевченка, м. Київ, 18–20 травня 2012 р.).
16. **Сікорський О. О.**, Мозоль В. І., Сібірук В. П. Визначення пористості покриттів хімічним методом. Сучасні проблеми хімії: збірка тез доповідей XIII всеукраїнської конференції (КНУ ім. Т. Шевченка, м. Київ, 18–20 травня 2012 р.).
17. **Сікорський О. О.** До питання дослідження впливу каолінових наповнювачів на реологічні характеристики суспензій на основі латексів. Композиційні матеріали: матеріали IV Міжнародної науково-технічної конференції (НТУУ «КПІ», м. Київ, травень 2009 р.). С. 129–131.
18. Вознюк А. О., Нагірна І. І., **Сікорський О. О.** Оцінка міжфазного контакту полімеру з поверхнею наповнювачів. III Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології: збірка тез доповідей (НТУУ «КПІ», м. Київ, 21–23 квітня 2010 р.). С. 205.
19. Фомічова І. С., Вознюк А. О., **Сікорський О. О.** Оцінка міжфазного контакту полімеру з наповнювачами за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Композиційні матеріали: матеріали V Міжнародної науково-технічної вебконференції (НТУУ «КПІ», м. Київ, травень 2010 р.). С. 108–110.
20. Фомічова І. С., Вознюк А. О., **Сікорський О. О.** Визначення закономірності утворення критичної об'ємної концентрації наповнювачів. Сучасні проблеми хімії: збірка тез доповідей XI Всеукраїнської конференції (КНУ ім. Т. Шевченка, м. Київ, 19–21 травня 2010 р.). С. 208.
21. Миронюк О. В., **Сікорський О. О.** Дослідження експлуатаційних параметрів покриттів. Сучасні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів: збірка тез доповідей II Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених (ХПІ, м. Харків, 23–24 березня 2011 р.). С. 41–43.
22. Миронюк О. В., **Сікорський О. О.** Реологічне дослідження міжфазної взаємодії в системі наповнювач — латексна дисперсія. Сучасні проблеми хімії: збірка тез

доповідей XII всеукраїнської конференції (КНУ ім. Т. Шевченка, м. Київ, 18–20 травня 2012 р.). С. 205.

23. **Сікорський О. О.**, Сіволапов П. В., Миронюк О. В. Вплив апретуючих добавок на гідрофобні властивості каоліну. Композиційні матеріали: матеріали ІХ Міжнародної науково-технічної вебконференції (20.03–15.05.2016 р.).
24. **Сікорський О. О.**, Дорогань Н. О., Миронюк О. В., Черняк Л. П., Свідерський В. А. Оптична та електронна мікроскопія гранулометричного складу. Композиційні матеріали: матеріали Х Міжнародної науково-технічної вебконференції (04.04–28.04.2017 р.).

ЗМІСТ

| | |
|---|----|
| АНОТАЦІЯ | 2 |
| SUMMARY | 8 |
| Список публікацій здобувача:..... | 14 |
| ЗМІСТ | 18 |
| ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ..... | 21 |
| ВСТУП..... | 22 |
| РОЗДІЛ 1 | 28 |
| ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ І РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНОДИСПЕРСНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ | 28 |
| 1.1 Склад і властивості воднодисперсних фарб..... | 28 |
| 1.2 Структура та фізико-хімічні властивості силікатних наповнювачів..... | 32 |
| 1.3 Реологічні властивості водних ЛФМ..... | 36 |
| 1.4 Особливості регулювання реологічних властивостей ВДФ..... | 41 |
| Висновки до розділу 1 | 45 |
| РОЗДІЛ 2 | 47 |
| ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ | 47 |
| 2.1 Науково-теоретичне обґрунтування вибору об'єктів дослідження..... | 47 |
| 2.2 Матеріали для дослідження, їх основні фізико-хімічні властивості | 48 |
| 2.2.1 Наповнювачі | 48 |
| 2.2.2 Поверхнево-активні речовини..... | 53 |
| 2.2.3 Загусники | 57 |
| 2.2.4 Плівкоутворювач..... | 60 |
| 2.2.5 Допоміжні речовини | 61 |
| 2.3 Методи дослідження. Оцінка ступеня достовірності..... | 64 |
| 2.3.1 Властивості наповнювачів | 64 |
| 2.3.2 Плівкоутворювачів та особливості взаємодії на межі поділу фаз плівкоутворювач-наповнювач | 68 |

| | | |
|-------|---|-----|
| 2.3.3 | Експлуатаційних властивостей композиційних покриттів..... | 69 |
| 2.3.4 | Математична обробка результатів дослідження..... | 72 |
| | Висновки до розділу 2 | 73 |
| | РОЗДІЛ 3 | 74 |
| | ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ СИЛКАТІВ | 74 |
| 3.1 | Хімічний і мінералогічний склад силікатів | 74 |
| 3.2 | Особливості хімічного складу поверхні силікатних наповнювачів | 82 |
| 3.3 | Гранулометрія та мікроструктура дисперсних наповнювачів | 87 |
| | Висновки до розділу 3 | 92 |
| | РОЗДІЛ 4 | 94 |
| | РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ | 94 |
| | АЛЮМОСИЛКАТІВ З ОРГАНІЧНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ | 94 |
| 4.1 | Реологічні властивості водних дисперсій силікатів в присутності поверхнево-активних речовин | 94 |
| 4.2 | Взаємодія дисперсій алюмосилікатних матеріалів з полімерними загусниками..... | 102 |
| 4.3 | Взаємодія алюмосилікатних матеріалів з дисперсіями полімерних плівкоутворювачів | 108 |
| | Висновки до розділу 4 | 111 |
| | РОЗДІЛ 5 | 113 |
| | ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ..... | 113 |
| | ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СИСТЕМ ЗАГУСНИКІВ | 113 |
| 5.1 | Реологічні властивості ВДФ оптимізованого складу..... | 114 |
| 5.2 | Технологічні властивості лакофарбових матеріалів з використанням синергетичної системи загусників | 120 |
| 5.3 | Експлуатаційні властивості покриттів з використанням комплексної системи загусників..... | 123 |
| | Висновки до розділу 5 | 126 |

| | |
|---------------------------------|-----|
| ВИСНОВКИ..... | 128 |
| СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... | 130 |
| Додаток А..... | 150 |
| Додаток Б..... | 151 |

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

| | |
|------------|--|
| ЛФМ | Лакофарбовий матеріал |
| БЕТ | Метод визначення питомої поверхні дисперсних матеріалів адсорбцією інертного газу |
| ПАР | Поверхнево-активна речовина |
| ВДФ | Воднодисперсні фарби |
| УФ | Ультрафіолетове випромінювання |
| ММТ | Монтморилоніт |
| ГЕЦ | Гідроксиетилцелюлоза |
| ІЧ | Інфрачервона спектроскопія |
| CAS number | Унікальний чисельний ідентифікатор хімічних сполук, в реєстрі Chemical Abstracts Service |
| ТГ | Термогравіметричний аналіз |
| ДТА | Диференційний термічний аналіз |
| Span | Гранулометрична ширина розподілу часток за розміром |
| СЕМ | Скануюча електронна мікроскопія |
| X-ray | Рентгеноструктурний аналіз |

ВСТУП

Формування якісних лакофарбових покриттів із тривалим терміном служби значною мірою визначається їхнім складом і фізико-хімічними властивостями та, як наслідок, ступенем завершеності процесів формування адсорбційно-коагуляційної структури. Особливо важливою ця проблема проявляється в частині воднодисперсних фарб (далі — ВДФ). Наявність у складі останніх значної кількості інгредієнтів різної хімічної природи і функціонального призначення (плівкоутворювачі, наповнювачі, пігменти, вода, ПАР, стабілізатори, спеціальні добавки тощо) суттєво ускладнює технологічні процеси їхнього отримання та застосування [9].

Ефективність ВДФ суттєво залежить від їх реологічних властивостей, а рівень останніх визначається повнотою завершеності формування структури наповнених дисперсій і характеризує технологічні можливості фарби.

Реологія лакофарбових матеріалів в значній мірі визначаються якістю підбору складу мінеральної фази та властивостей її поверхні. Представники останньої в т.ч. наповнювачі й загусники силікатної природи, залежно від їхнього структурного типу, характеризуються широким спектром відмінностей таких властивостей: формами й розміром часток, структурою й енергетичним станом поверхні, хімічним складом та кристалічною будовою тощо [78].

Широке використання в цьому плані мають інгредієнти природного походження: бентоніти, тальк, воластоніт і каолін. В Україні зосереджено майже 10% від світового запасу каолінів та значні поклади (понад 10 млрд тон) високоякісної бентонітової глини. Тоді як в рецептурах лакофарбових матеріалів зі спеціальними властивостями широко вживаються імпорتنі воластоніти й тальки.

Вплив силікатів на реологічну поведінку лакофарбових матеріалів можна значно посилити і зробити технологічно контрольованим за обґрунтовано підібраних концентрацій та синергетичних комбінацій наповнювач–загусник в присутності споріднених за природою до поверхні мінералів ПАР. Це може стати основою

сучасного підходу під час розроблення рецептур лакофарбових матеріалів із прогнозованими реологічними властивостями [171].

Такий стан сировинної бази дає всі підстави для розроблення наукового підґрунтя ефективного використання вітчизняних силікатних наповнювачів у складі ВДФ із врахуванням особливого їхнього складу, структури, дисперсності і форми часток, енергетичного стану і фізико-хімії поверхні [99].

Актуальність роботи полягає в дослідженні сучасними прямими й опосередкованими методами інструментального аналізу фізико-хімічних властивостей силікатних наповнювачів вітчизняного походження в безпосередньому порівнянні з імпортними аналогами та обґрунтованому її виборі для створення конкурентоздатних на ринку рецептур воднодисперсних лакофарбових матеріалів із прогнозованими реологічними властивостями.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Тема дисертаційної роботи відповідає науковому напрямку кафедри хімічної технології композиційних матеріалів. Робота виконана в межах держбюджетних тем згідно координаційної програми та тематичних планів науково-дослідних робіт Міністерства освіти і науки України, зокрема «Структурування в технічних дисперсіях при локальній зміні ліофільно-ліофобного балансу поверхні глини функціональними додатками» 2009-2011 р.р. (№ державної реєстрації 0109U002611)

Мета й задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи — дослідити особливості структури і фізико-хімічні властивості вітчизняних силікатних дисперсних матеріалів із метою подальшого їхнього застосування у якості функціональних наповнювачів і загусників для регулювання реологічної поведінки воднодисперсних лакофарбових матеріалів.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі задачі:

- дослідити взаємозв'язок між кристалічною структурою силікатів і алюмосилікатів, властивостями їх поверхні і енергетичним станом, розвиненістю, активністю, формою й розміром часток, здатністю до агрегації, взаємодією з водою;
- встановити ступінь впливу поверхнево-активних речовин різної природи в дисперсіях з комбінацією вода-силікатний наповнювач;

- провести дослідження ефективності дії синергетичних пар наповнювач–загусник на вітчизняних матеріалах для систем монтморилоніт–ксантанова камідь і каолін–поліакрилова кислота;
- оцінити реологічні властивості розроблених модельних рецептур окремих компонентів ВДФ із додаванням полімерного латексу;
- за допомогою математичної моделі здійснити обґрунтований вибір компонентів лакофарбової системи, та поліпшення реологічних властивостей на основі синергетичної пари монтморилоніт–ксантанова камідь;
- оцінити технологічні й експлуатаційні властивості покриттів на основі ВДФ із використанням синергетичних пар;
- розробити технологію одержання воднодисперсних лакофарбових матеріалів із вітчизняними загусниками й наповнювачами, які мають покращені реологічні властивості та підвищені експлуатаційні характеристики (зокрема, стійкість до дії сольового туману, УФ-опромінення, бар’єрної здатності, зносостійкості);
- провести дослідно-промислову апробацію лакофарбових матеріалів із покращеними реологічними властивостями та розробити нормативно-технічну документацію виробництва продукції.

Об’єкт дослідження: синергетичний структуроутворюючий вплив комбінації силікатних наповнювачів та загусників у присутності ПАР на реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів.

Предмет дослідження: реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів із використанням синергетичних пар на основі вітчизняних силікатів наповнювач-загусник у присутності ПАР.

Методи дослідження: Експериментальні дані отримані з використанням загальноприйнятних методів дослідження фізико-технічних властивостей наповнювачів, спеціальних методик для вивчення змочуваності, адсорбції й реології наповнених систем та сучасних методів фізико-хімічного аналізу: рентгенофлуоресцентного й рентгеноструктурного та комплексного термічного, електронної мікроскопії, ІЧ-спектроскопії. Оброблення результатів експериментів здійснена методами математичної статистики.

Наукова новизна одержаних результатів. У результаті теоретичних та експериментальних досліджень одержані наступні результати:

1. Вперше проведено комплексне дослідження порівняння впливу на реологічні властивості лакофарбових матеріалів лінійки силікатів українського та імпортного походження різних за структурним типом, складом, енергетичним станом поверхні й оцінених у якості сировини у взаємопов'язаній системі: склад–структура–властивості.

2. Запропоновано з метою підвищення реологічних властивостей використовувати комбінації споріднених матеріалів у синергетичних парах монтморилоніт–ксантанова камідь і каолін–поліакрилова кислота в присутності споріднених ПАР. Встановлено оптимальні концентрації та співвідношення компонентів і ступінь впливу на структурно-механічні властивості дисперсної системи.

3. Експериментально виявлено, що за ступенем впливу на коагуляційну структуру і зниження динамічної межі текучості силікатних суспензій, аніонний поліакрилат амонію значно переважає неіоногенний силоксановий поліестер.

4. Дана кількісна оцінка характеру та ступеня взаємодії каолінів і бентонітових глин із загусниками ксантан, целюлоза, поліакрилова кислота. Встановлено, що найбільша міцність зв'язків спостерігається в парах бентонітова глина–ксантан та каолін–поліакрилова кислота.

5. Створено рецептури лакофарбових воднодисперсних матеріалів та оцінено вплив різних компонентів на їхні реологічні, технологічні й експлуатаційні властивості.

Практична значимість: Встановлено закономірності взаємозв'язку між структурно-механічними властивостями воднодисперсних лакофарбових матеріалів із силікатними наповнювачами та загусниками в присутності споріднених ПАР, які дали змогу сформулювати рекомендації з чіткими співвідношеннями компонентів та їхніх концентрацій. Розроблено рецептури воднодисперсних лакофарбових матеріалів із регульованими реологічними властивостями й покращеними бар'єрними властивостями та міцністю покриттів.

В умовах ДП «Колоран» НАН України випущена дослідна партія реологічних воднодисперсних лакофарбових матеріалів на основі силікатів (акт впровадження від 07.09.2011 р.).

Особистий внесок здобувача: полягає в дослідженні особливостей кристалічної структури і фізико-хімічних властивостей силікатів, вивченні хімічної природи і активності ПАР, споріднених до поверхні наповнювачів, загусників та латексу, аналізі реологічної поведінки модельних рецептур лакофарбових матеріалів та її оптимізації, перевірці експлуатаційних властивостей покриттів.

Постановка задач в частині дослідження широкої низки силікатів для застосування в рецептурах ВДФ із покращеними реологічними властивостями належить к. т. н., доц. О. В. Миронюку. Обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, теоретичні узагальнення в роботі, підготовка доповідей та публікацій здійснені під керівництвом наукового керівника, д. т. н. професора В. А. Свідерського.

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: VIII Міжнародній науково-технічній вебконференції «Композиційні матеріали» (НТУУ «КПІ», м. Київ, 11.03–11.04.2014 р.); IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (НТУУ «КПІ», м. Київ, 21–23 квітня 2012 р.); IV Міжнародній науково-технічній конференції «Композиційні матеріали» (НТУУ «КПІ», м. Київ, травень 2009 р.); VII Міжнародній науково-технічній вебконференції «Композиційні матеріали» (НТУУ «КПІ», м. Київ, березень–квітень 2013 р.).

Публікації. Основні положення й результати досліджень опубліковані у 24 наукових працях: у 5 статтях у наукових фахових виданнях (з них 2 статті в наукометричній базі Scopus; у 2 статтях у фахових виданнях України категорії «А» та в 1 статті в фахових виданнях України категорії «Б»), у 19 тезах доповідей в збірках матеріалів міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Структура та обсяг роботи. Дисертація включає анотацію на українській та англійській мові, список публікацій здобувача, зміст, перелік умовних позначень, вступ, п'ять основних розділів з висновками, загальні висновки до роботи, список

використаних джерел, який містить 185 найменувань, два додатки. Загальний обсяг дисертації становить 151 сторінку, основний її зміст викладений на 107 сторінках. Всього в дисертації 41 таблиця та 29 рисунків.

РОЗДІЛ 1

ОСОБЛИВОСТІ СКЛАДУ І РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНОДИСПЕРСНИХ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ

1.1 Склад і властивості воднодисперсних фарб

Основними компонентами воднодисперсних лакофарбових матеріалів є [44]:

- плівкоутворювачі;
- пігменти;
- наповнювачі;
- функціональні добавки.

Плівкоутворювачі це головний компонент у воднодисперсних фарбах, який визначає експлуатаційні і захисні властивості покриття. Полімери з карбоксильними, амонієвими, гідроксильними, карбонільними або амінними групами є розчинними у воді. Плівкоутворювачі складаються з дисперсної фази, що є частинками полімерів, та дисперсійного середовища води з стабілізаторами для зменшення осідання [68]. Також, виділяють міжфазовий шар, що складається з полімеру, ПАР і полярних груп полімеру.

Плівкоутворювачі поділяють на синтетичні (дисперсії полівінілацетату, сополімерів вінілацетату, стирол-бутадієнових сополімерів, акрилові та стирол-акрилові дисперсії) й штучні (дисперсії поліуретанових, алкідних або епоксидних плівкоутворювачів). Найпоширенішими є ВДФ на основі акрилових, стирол-акрилових дисперсій [2, 33].

Пігменти – речовини, які застосовуються для забезпечення кольору, покривності, стійкості до УФ-випромінення та атмосферостійкості. Пігменти поділяються на органічні та неорганічні. За кольором класифікуються на ахроматичні та хроматичні. Показано [63], що діоксид титану є пігментом з найбільшим застосуванням у ВДФ завдяки високому коефіцієнту заломлення.

Наповнювачами є неорганічні сполуки, які застосовуються для зниження собівартості й модифікації властивостей ЛФМ. Зазвичай як наповнювачі застосовуються природні мінерали: крейда, каолін, слюда, кварц, барит, кальцит, доломіт, тальк та ін. Найбільш часто застосовують карбонат кальцію. Наповнювачі класифікуються за формою частинок (голчасті, волокнисті, зернисті, лускунчасті й пластинчасті), їх розміром, хімічним складом (карбонати, сульфати, оксиди й силікати), походженням (синтетичні та природні), призначенням та ін [28, 52]. Показано, що застосування мінеральних наповнювачів дозволяє знизити вміст коалісцентів [1].

Досліджено [38], що для поліпшення процесу диспергування наповнювачів, покращення змочування, стабілізування пігментної суспензії й ослаблення агрегування застосовують поверхнево-активні речовини (ПАР).

Функціональні добавки поділяються на змочуючі і диспергуючі добавки, коалесценти, інгібітори корозії, УФ-стабілізатори, консерванти, сикативи і каталізатори, піногасники, реологічні добавки та ін. [51]. Змочувач застосовуються для покращення контакту між пігментом або наповнювачем і середовищем, а також, ЛФМ і субстратом через зниження поверхневого натягу [27]. Диспергатор застосовується для полегшення диспергування пігментів і наповнювачів при виробництві й для стабілізації. Диспергатор відрізняється від змочувача значно більшою молекулярною масою. Змочувачі поділяються в залежності від заряду гідрофільної групи на катіонні, амфотерні, аніонні й неіонні. За хімічною будовою поділяють на вуглеводневі, перфторовані та кремнійорганічні. Диспергатори по механізму стабілізації поділяють на поліаніонні (для покращення електростатичної стабільності) та на полімерні (для стеричної стабілізації). Поліаніонними диспергаторами є поліфосфати (триполіфосфат і гексаметафосфат натрію). Для стеричної стабілізації застосовують полікарбоксилати (сополімери метакрилової кислоти, акрилової та їх солей), перевагою яких є низька вартість, висока ефективність і спорідненість з плівкоутворювачами [39].

Коалесценти застосовуються для зниження температур плівкоутворення водних дисперсій. Використовують розчинники, які при випаровуванні пластифікують

плівкоутворювач [42]. Застосування коалесцентів може призвести до зниження стабільності дисперсії, через що вводиться додатковий розчинник [62]. Найчастіше використовують для акрил-стирольних плівкоутворювачів: уайт-спірит, Texanol, бутилгліколь, пропіленгліколь, н-бутиловий ефір дипропіленгліколю, та ін.

Реологічні добавки необхідні для забезпечення необхідного рівня в'язкості й оптимізації реологічних характеристик ЛФМ, що визначають його властивості при нанесенні на субстрат. Такими добавками є загусники, що поділяються за природою на органічні та неорганічні.

У вододисперсних фарбах, також використовуються емульгатори й інші ПАР для зниження поверхневого натягу [75]. Це у свою чергу, призводить при інтенсивному перемішуванні до піноутворення. Застосування ЛКФ з піною на поверхні може призвести до зниження якості покриття [31]. Піногасники слугують для запобігання цього ефекту, руйнуючи стабілізуючий подвійний шар й поверхневу плівку, що дозволяє виходити повітрю після транспортування або перемішування. Зазначається, що піногасники на основі кремнійорганічних і мінеральних масел здобули найбільшу розповсюдженість. Кремнійорганічні піногасники мають вищу активність ніж мінеральні, але мають вищу вартість [43]. Для кожної вододисперсійної системи є більш сумісні піногасники, а підбір відбувається експериментально.

Існує проблема розмноження мікроорганізмів у ВДФ, де джерелами може слугувати вода, загусники, пігменти або наповнювачі. Забруднення мікроорганізмами призводить до виділення газу, зміни в'язкості, розшарування та появи запаху, а на готовому покритті призводить до появи пошкоджень. Для запобігання цьому вводять плівкові консерванти або консерванти для зберігання [46]. Поширеною є суміш Kathon CG, що має у складі 2-метилізотіазолін та 5-хлор-2-метилізотіазолін [30]. Як плівкові консерванти набули застосування карбамати, похідні речовини сечовини, ізотіазоліони та похідні тріазину [29].

Покращення атмосферостійкості досягається застосуванням УФ-адсорберів і антиоксидантів. Регулюють властивості поверхні восками, агентами розливу та матуючими добавками [65].

Воднодисперсні фарби характеризуються наступними показниками: щільність, зовнішній вигляд покриття: колір, блиск, фактура поверхні, розмір часток, покривність, термін придатності, в'язкість, час висихання, склад летючих речовин, адгезія покриття, твердість одержаної плівки, еластичність, міцність плівки на вигин, при розтягуванні, при ударі, атмосферостійкість, стійкість до УФ випромінення, стійкість до стирання, проникність покриття.

Також, можна виділити параметри специфічні для воднодисперсних фарб: значення рН, поверхневий натяг, колоїдна стабільність, наявність гелевої фракції, мінімальна температура плівкоутворення і температура склування.

Покривність лакофарбового покриття є характеристикою того, як лакофарбовий матеріал може перекривати колір поверхні, на які наноситься покриття. Цей параметр виражається у г/м^2 і є кількістю сухого лакофарбового покриття з заданою товщиною, яким покрито певну площу субстрату. Також, є зворотній параметр – криюча здатність, що виражається у $\text{м}^2/\text{л}$ або $\text{м}^2/\text{кг}$ і є площею поверхні, яка може бути пофарбована певною кількістю лакофарбового матеріалу з утворенням сухого покриття заданої товщини. Згідно ISO 6504, отримане покриття повинно на 98% перекрити субстрат, що має чорні та білі ділянки.

Розмір часток має вплив на в'язкість: при зменшенні діаметру часток в'язкість водної дисперсії збільшується за рахунок збільшення щільності упаковки часток. При цьому молекулярна маса полімеру, який знаходиться у вигляді дисперсії має низький вплив на в'язкість. Також на в'язкість впливає рН дисперсії. В'язкість збільшується при збільшенні рН за рахунок карбоксильних груп у полімері.

При нанесенні воднодисперсних фарб на поверхню важливими характеристиками є: ступінь тиксотропності, в'язкість при низьких і високих значеннях швидкості зсуву. Ці параметри визначають вид реологічної кривої, що впливає на легкість нанесення фарби і якість отриманої поверхні [40].

1.2 Структура та фізико-хімічні властивості силікатних наповнювачів

Слід відмітити, що в значній мірі технологічні та експлуатаційні властивості як ВДФ так і покриттів на їх основі визначаються видом, складом та кількісним вмістом наповнювачів, зокрема силікатної природи. Відомо, що - лускунчасті та ниткоподібні частинки їх виду мають високий рівень розмірної анізотропії та демонструють значно вищі бар'єрні властивості, а разом з тим і атмосферостійкість отриманих на їх основі покриттів, ніж кубічні частинки крейди та мармуру. Крім того, силікати володіють більш розвиненою поверхнею, ніж карбонати, на що вказують значення питомої поверхні цих матеріалів [50]. Розвинена поверхня силікатних мінералів вказує на їх високу здатність до адсорбції води, що призводить до утворення стійких асоціативних структур, які помітно змінюють реологічні показники наповнених систем. В результаті чого можна легко позбутися таких проблем готових лакофарбових матеріалів як стікання фарби під час нанесення, капання зі стелі чи звичайне розшарування у тарі.

З практичної і наукової точки зору силікатні наповнювачі представляють великий інтерес. Вони ефективно поєднують в собі переваги морфології, розміру часток, значної поверхневої активності, заряду часток, можливістю до ексfolіації часток та міжшарового катіонного обміну, що значно розширяє можливості модифікації їх поверхні і вигідно відрізняються при проектуванні рецептур лакофарбових матеріалів.

Досліджувані матеріали відносяться до окремого класу мінералів – силікатів, алюмосилікатів та гідроалюмосилікатів за походженням - це солі кремнієвих та алюмокремнієвих кислот які мають складний хімічний склад і будову (табл. 1.1)[174]. Їх структурна решітка представлена іонним чотирьохвалентним тетраедром SiO_4 , у вигляді подвійного тетраедру Si_2O_7 (Рис. 1.1). Кожен кремнекисневий тетраедр має чотири вільні валентні зв'язки $[\text{SiO}_4]^{4-}$, завдяки чому SiO_4 має змогу з'єднатися з Fe, Ca, Mg, Na, K та іншими елементами, а також з іншими кремнекисневими тетраедрами. Шар кремнекисневих тетраедрів в алюмосилікатних мінералах своїми вершинами поєднується з октаедричним $[\text{AlO}_6]^{9-}$ шаром.

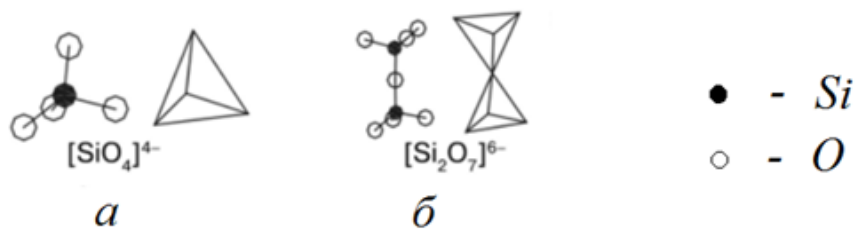


Рисунок 1.1 Будова кремнекисневих тетраедрів в силікатах: а – кремнекисневий тетраедр $[\text{SiO}_4]^{4-}$; б – подвійний кремнекисневий тетраедр $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$

Кремнекисневі тетраедри поєднуються між собою через вершини, тобто два іони кремнію з'єднані між собою тільки одним іоном кисню. Силікати, в яких частина іонів кремнію замінена іонами алюмінію, називаються алюмосилікатами і мають такі формули $[\text{AlSiO}_4]^-$, $[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}]^-$, $[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}]^{2-}$.

Таблиця 1.1 Характеристика силікатних наповнювачів

| Хімічна формула | Назва | Клас мінералів | Тип |
|---|----------------------|------------------------|-----------------------|
| $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $(\text{Na}, \text{Ca})_{0,3}(\text{Al}, \text{Mg})_2$ $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ | Бентонітова глина | Гідроалюмо- силікат | Шаруваті силікати |
| $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | Каолініт | Алюмосилікат | |
| $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ | Тальк | Силікат магнію | |
| $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$ | Воластоніт | Силікат кальцію | Голчаті, ниткоподібні |

Бентонітова глина, каолін і тальк відносяться до класу шаруватих силікатів, воластоніт в свою чергу до суміші голчатих, ниткоподібних і іноді шаруватих силікатів. На Рис 1.2 представлена кристалічна структура силікатних мінералів.

З точки зору хімічної активності поверхні в досліджуваному ряду матеріали розташовані в такому порядку: монтморилоніт – каолін – тальк – воластоніт. Аналізуючи кристалічну структуру мінералів (рис 1.2) видно, що каолініт має структуру шарів 1:1 (рис 1.2 а) та міцні водневі міжпакетні зв'язки між гідроксильними групами октаедричної сітки одного пакету і киснем тетраедричної сітки сусіднього пакету, вони забезпечують таку сильну взаємодію, що потрапляння

молекул води, катіонів, або будь-яких інших компонентів в міжкpaketний простір стає майже неможливим [160].

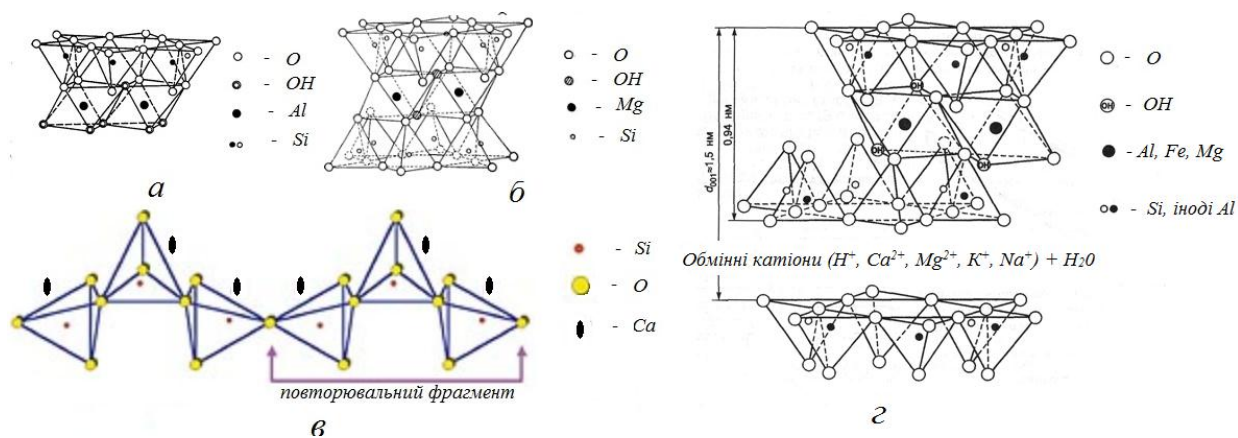


Рисунок 1.2 Кристалічна структура силікатів і алюмосилікатів: а – каолініт; б – тальк; в – воластоніт; г – монтмориллоніт

Сусідні часточки каоліну мають схильність до агрегації між собою через наявність з однієї сторони кремнекисневої поверхні а з іншої сторони гідрокисельної поверхні. Каолін гідрофільний і добре диспергується у воді.

Тальк (рис 1.2 б) має будову 2:1, в якій октаедр із Mg у вершині розташований між шарами неполярних кремнекисневих тетраедрів і зовнішня поверхня матеріалу не містить ні гідрокисельних груп ні активний іонів та гідрофобна (у порівнянні з силікатами досліджуваного ряду). Тришарові кристали тальку між собою зв'язані доволі слабо, не зважаючи на їх сильний внутрішній зв'язок.

Воластоніт представлений на (Рис 1.3) при взаємодії з водою вступає в реакцію гідролізу, який пов'язаний із вимиванням іонів кальцію. Співвідношення довжини до діаметру часток може варіюватися від 3:1 до 20:1. Хімічна активність воластоніту зростає з його питомою поверхнею, яка в свою чергу збільшується при зменшенні розміру його часток.

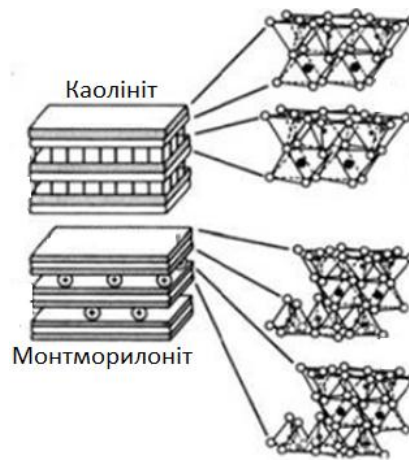


Рисунок 1.3 Будова пакетів каолініту та монтморилоніту

Монтморилоніт представлений на (Рис 1.2 г) має слабкий катіонний зв'язок між сусідніми октаедричними і тетраедричними пакетами, і завдяки цьому може приймати участь міжшаровому катіонному обміні (табл. 1.2). В залежності від того, який катіон переважає у міжпакетному просторі, глина має різні коефіцієнти набухання у воді [161]. Бентонітова глина ПБА-22 Екстра являється продуктом переробки природного кальцієвого бентоніту у натрієвий шляхом його активації кальцинованою содою з послідуною сушкою і помелом.

Таблиця 1.2 Залежність властивості набухання бентонітової глини монтморилоніту ПБА-22 марки «Екстра» в залежності від природи обмінного катіону

| Вид бентоніту | Збільшення в об'ємі (в $см^3$) наважки 2,0 г бентоніту в 100 мл води |
|---------------|---|
| Na^+ | 26,0 |
| K^+ | 19,4 |
| Mg^{2+} | 6,0 |
| Ca^{2+} | 5,0 |
| H^+ | 4,8 |

Поверхня монтморилоніту має високу активність, яка забезпечується щільним шаром зарядів на поверхні. Бокові ребра часток мають позитивний заряд, а базальні поверхні заряд мінус, тому вони активно взаємодіють між собою та утворюють міцні

коагуляційні структури зі значним вільним об'ємом у кислому та нейтральному середовищі [117].

Україна має великі поклади каоліну та бентонітової глини і підприємства по виробництву наповнювачів на основі цих неорганічних речовин, що створює перспективність застосування цих матеріалів для воднодисперсних ЛФМ [34, 36, 38].

Збагачені каоліни мають білизну більше 80%, що дозволяє застосовувати їх як пігменти або як замітники тальку для воднодисперсних фарб [37, 158, 159].

1.3 Реологічні властивості водних ЛФМ

При низьких швидкостях зсуву на в'язкість системи впливають пігменти, плівкоутворювач, розчинник, а також, тиксотропні добавки і загусники. Загусники збільшують в'язкість ЛФМ на всьому діапазоні швидкостей зсуву. Тиксотропні добавки впливають на вид реологічної кривої. Дане розподілення є умовним.

Патьоки можуть утворюватися при нанесенні покриття на вертикальні поверхні через стікання фарбового матеріалу. Для отримання покриття без патьоків в'язкість ЛФМ повинна бути високою при низькій швидкості зсуву. У той же час при нанесенні ЛФМ в'язкість при високих швидкостях зсуву повинна бути низькою для забезпечення необхідного розтікання і формування плівки з рівною і гладкою поверхнею.

Поведінка текучості ньютонівської рідини описується рівнянням (1.1):

$$\eta = \tau \cdot \dot{\gamma}, \text{Па} \cdot \text{с} \quad (1.1)$$

де τ – напруження зсуву,

$\dot{\gamma}$ – швидкість зсуву.

Графічно поведінка ньютонівських рідин представляє собою пряму, що проходить через точку початку координат. В'язкість системи не змінюється з часом.

Водні дисперсії полімерів, пігментних композицій або наповнених рідин характеризуються нелінійною залежністю в'язкості від зсуву. Крива течії може не проходити через початок координат. Швидкість зсуву не є пропорційною до напруження зсуву і в результаті в'язкість рідини може змінюватися при зміні швидкості зсуву. Псевдопластичними рідинами називаються такі, у яких в'язкість зменшується при збільшенні напруження зсуву. Дилатантними рідинами називаються такі, у яких в'язкість навпаки збільшується при збільшенні напруження зсуву.

Зниження в'язкості при зсуві для псевдопластичних ЛФМ пояснюється орієнтацією частинок у ЛФМ, їх деформацією і дефлокуляцією при зсуві, а також, структур між частинками плівкоутворювача і частинками пігменту й наповнювача, що поступово руйнуються при збільшенні зсуву.

Границею текучості є певна сила, яка необхідна для придання системі текучості. Границя текучості є у матеріалах з високим наповненням, високою концентрацією пігменту, частками голчатої форми або високою флокуляцією, що створює високу міцність. При швидкості зсуву нижче границі текучості ЛФМ зберігає свою структуру цілісною і тільки після придання певної сили утворюється течія, далі при збільшенні зсуву в'язкість зменшується до досягнення кінцевої в'язкості.

Прикладами псевдопластичних ЛФМ є нестікаючі фарби і колеровочні пасти.

Тиксотропність це зниження в'язкості при збільшенні тривалості прикладання напруги зсуву при цьому швидкість зсуву або при напруга зсуву є сталими. Якщо напругу зсуву зберігати певний час буде відбуватися зниження величини, необхідної для підтримки даної швидкості зсуву, тобто в'язкість системи постійно падає. Тиксотропні ЛФМ також мають властивості псевдопластичності та мають границю текучості.

У воднодисперсних ЛФМ явища реопексії (збільшення в'язкості при збільшенні тривалості прикладання напруги зсуву) і дилатантності (збільшення в'язкості при збільшенні величини зсуву) майже не зустрічаються.

ЛФМ зазнають різні швидкості зсуву, в залежності від стану: транспортування, зберігання, змішування або нанесення [3].

При швидкості зсуву $0,001 - 1 \text{ c}^{-1}$ відбувається нанесення і розтікання ЛФМ. При $1 - 1000 \text{ c}^{-1}$ відбувається нанесення методом наливу, методом занурення або пензлем, також, сюди відноситься ручне перемішування. Швидкість зсуву 10000 c^{-1} і більше відбувається при розпиленні фарби при нанесенні [162].

Важливим явищем є седиментація компонентів у ЛФМ, оскільки використовуються наповнювачі та пігменти з високою щільністю. В'язкоеластичні характеристики впливають на розтікання у воднодисперсних ЛФМ.

Поведінка потоку для рідкої системи описується як співвідношення між напругою зсуву τ та швидкістю зсуву $\dot{\gamma}$. Швидкість зсуву визначається як зміна деформації зсуву за одиницю часу, а напруга зсуву це дотична сила, яка прикладається до одиниці площі. Відношення напруги зсуву τ до швидкості зсуву $\dot{\gamma}$ є в'язкістю η і описується рівнянням (1.2):

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.2)$$

Ейнштейном було розроблено емпіричну модель (1.3) для розбавлених (менше $0,1 \text{ мас. ч.}$) суспензій з сферичними частинками [77, 164]:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5 \cdot \theta) \quad (1.3)$$

де η це в'язкість суспензії,

η_0 - в'язкість рідини без твердих сферичних частинок,

θ - загальний обсяг дисперсних частинок (дисперсної фази).

Водні суспензії глини, які мають відносно високу концентрацію частинок, можна описати згідно теорії пластичного потоку Бінгама [100]. Згідно моделі для ініціювання потоку потрібно прикласти до системи певне напруження, і при більших напруженнях потік буде ньютонівським. Тоді, опір суспензії потоку складається з ньютонівської частини, де напруга зсуву пропорційна швидкості зсуву, і

неньютонівської частини, де напруга зсуву є постійною і не змінюється від швидкості зсуву. Рівняння (1.4) для моделі Бінгама:

$$\tau = \tau_1 + \eta_{\text{пл.в.}} \cdot \dot{\gamma} \quad (1.4)$$

де $\eta_{\text{пл.в.}}$ - пластична в'язкість, яка визначається як нахил кривої,

τ_1 - межа текучості Бінгама і є перетином кривої потоку при високих швидкостях зсуву.

Суспензії з малим вмістом глини, у яких у складі є полімери, поводяться як псевдопластичних рідини, що можна описати рівнянням (1.5) [93]:

$$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.5)$$

де K - коефіцієнт щільності рідини,

n індекс текучості, який є мірою зменшення ефективної в'язкості при збільшенні швидкості зсуву.

При описі реологічної поведінки суспензій глини існують рівняння Кессона (1.6) [66] і рівняння Хершеля-Балклі (1.7) [173]:

$$\tau^{1/2} = k_0 + k_1 \cdot \dot{\gamma}^{1/2} \quad (1.6)$$

$$\tau = \tau_c + K \cdot \dot{\gamma}^n \quad (1.7)$$

Рівняння (1.6) і (1.7) використовуються для опису реологічних кривих для бурових розчинів [130]. Рівняння Гершеля-Балклі є більш достовірним [110]. В обох випадках суспензія має початкову границю текучості при низьких швидкостях зсуву, а потім проявляє псевдопластичну поведінку і розріджується при зсуві при більш високих швидкостях зсуву.

Параметричні коефіцієнти можна розділити на дві групи [156]. Перша група це границя текучості Бінгама, коефіцієнти у рівнянні Кассона і залежать від змін

властивостей при низьких напругах зсуву. У другій групі пластична в'язкість, індекс текучості і в'язкість Кессона і ця група відображає поведінку рідини при високих швидкостях зсуву. Суспензії глин мають тиксотропічні властивості [71].

Для концентрованих суспензій глин (більше 5% мас. ч.) рідина проявляє неньютонівські реологічні властивості. Було створено напівемпіричне рівняння Муні (1.8) [129]:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = e^{\frac{2.5 \cdot \theta}{1 - \theta/c}} \quad (1.8)$$

де константа «с» становить від 0,52 до 0,74 і є критичною концентрацією (значення ступеня заповнення твердими частинками) та залежить від форми частинок і їх упаковки [73].

На даний момент, загусники полімерного типу є добре вивченими [103]. Досліджено [108] вплив целюлозних загусників на якісні характеристики кінцевого покриття і вплив на інші компоненти у складі ЛФМ [101]. Акрилові загусники і їх реологічні характеристики [167]. Вивчено властивості неіонних поліуретанових асоціативних загусників для покриттів на водній основі [88]. Оцінено [149] реологічні властивості монтморилоніту і каолініту у складі водних дисперсій. Застосування знайшли поєднання бентонітової глини і загусника полімерного типу гідрофобно модифікованого етиленоксид-уретану у воднодисперсних покриттях на основі метилметакрилату і бутилакрилату [135], вплив модифікованої бентонітової глини на властивості покриття, а також, вплив на інші компоненти ЛФМ [163].

Виходячи з того, що було наведено вище і приймаючи до уваги досвід суміжних галузей, наприклад, бурових розчинів [155], можна зробити висновок, що поєднання загусників полімерного типу, таких як карбоксиетилцелюлоза, ксантанова і гуарова камедь, акрилові та поліуретанові асоціативні загусники, з алюмосилікатними загусниками у вигляді частинок таких як бентоніт і каолініт дозволяє досягти високих значень в'язкості та тиксотропності, а також, стійкості до седиментації, але незважаючи на перспективність приділяється недостатньо уваги [76].

Було досліджено [150] вплив загусників на основі камеді і поліаніонної целюлози на водяні розчини бентонітової глини. Показано, що застосування синергетичних загусників покращують реологічні властивості.

Стверджується [76], що застосування діутанової камеді разом з ксантановою камедю у розчинах монтморилонітової глини дозволяє додатково регулювати властивості у широких межах.

Оцінено вплив ксантанової камеді та карбоксиметилцелюлози на водні суспензії бентонітової глини. Межа текучості і в'язкість зростають зі збільшенням концентрації бентоніту у розчині в присутності ксантану. Показник текучості зменшується при збільшенні концентрації ксантанової камеді. Це призводить до зміни поведінки потоку в бік схожої поведінки ксантану у воді. Схожа ситуація спостерігається при застосуванні карбоксиметилцелюлози. Присутність навіть невеликих кількостей аніонних полімерів призводить до значного зменшення текучості, що підтверджує, перевагу реологічних властивості аніонного полімеру над бентонітом [86].

1.4 Особливості регулювання реологічних властивостей ВДФ

Реологічні властивості мають значний вплив на процес нанесення та зберігання ЛКФ, що впливає на якість отриманого покриття. При високих швидкостях зсуву текучість залежить від реологічних властивостей пігментів, плівкоутворювачів, наповнювачів, а також, розчинника. На ці реологічні властивості мають вплив молекулярна маса плівкоутворювача, здатність системи утворювати водневі зв'язки та об'ємна концентрація пігментів. Вплив розчинника залежить від утворення водневих зв'язків.

Водні дисперсії мають низьку в'язкість, тому для застосування у ЛФМ реологічні параметри корегують за допомогою введення тиксотропних добавок або загусників [72]. Загусники це добавки, які застосовують для досягнення реологічних властивостей водних дисперсій, що є оптимальними для нанесення, транспортування та зберігання. Загусники можуть мати органічне або неорганічне походження. [157]

Вибір відповідного загусника залежить від поверхні частинок у водній дисперсії, наявності і виду диспергатору, коалесцентів та змочувача. Загусники залишаються після нанесення і висихання у кінцевому покритті, що впливає на такі властивості, як водостійкість і атмосферостійкість. Загусники також, збільшують водопоглинання покриття. Загалом загусники можна поділити на 3 групи: загусники на основі часточок, загусники на основі полімерів і асоціативні загусники.

До загусників на основі часточок належать: аеросил, каолін і бентони (наприклад: бентоніт, гекторит, смектит, монтморилоніт). Неорганічні загусники на основі мінеральних глин утворюють просторові гелі, що складаються з часточок пластинчатою форми. В результаті наявності протилежних зарядів на поверхні часточок виникає просторова орієнтація, що у свою чергу, забезпечує тісний контакт між цими частинками.

Нанорозмірний діоксид кремнію є поширеною добавкою для підвищення механічних і термічних властивостей, а також, для підвищення водостійкості покриття на основі воднодисперсних ЛФМ [148].

Бентонітові глини застосовують з ефірами целюлози, що підвищує псевдопластичні властивості та надає тиксотропні властивості. Гелева структура при додаванні напруги зсуву руйнується, але після зняття напруги і проходження певного часу відновлюється. Застосування таких металоорганічних сполук як комплекси титану і цирконію дозволяє отримати максимальні тиксотропні властивості, що набуло застосування для класу фарб, що не стікають. Для найбільшої ефективності додатково вводять колоїдні розчини з наявністю функціональних гідроксильних груп, наприклад, крохмаль, полівініловий спирт, гідроксіетіловий ефір целюлози.

Дані загусники не є такими популярними як полімерні, але свого застосування набули завдяки нетоксичності та дешевизні. Також, можливість модифікації органічними або неорганічними матеріалами розширює діапазон властивостей [120]. Бентонітова глина, також, завдяки здатності зміни реології набула застосування у бурових розчинах [79]. Оскільки монтморилонітова глина є наночастками, то окрім реологічних властивостей бентонітові загусники збільшують бар'єрні здібності [125] та атмосферостійкість покриття.

До полімерних загусників належать: ксантанова камедь, гуарова камедь, гідроксиетилцелюлоза, карбоксиметилцелюлоза, етилгідроксиетилцелюлоза, метилцелюлоза, похідні акрилової кислоти.

Загусники полімерного типу можуть утворювати водневі зв'язки між молекулами, а також, відбувається гідратація полімерних ланцюгів, що у результаті збільшує в'язкість системи і появу псевдопластичних властивостей [90, 168]. В'язкість розчину гідроксиетилцелюлози залежить від її концентрації, молекулярної маси, наявності гідрофільних замісників: чим більші молекулярна маса і концентрація, тим вища в'язкість отриманого розчину. Загусники на основі ефірів целюлози набухають у воді при підвищенні рН, також, подібно набухають і поліакрилові загусники. Збільшення в'язкості й набуття псевдопластичних властивостей погіршує розтікання, але підвищується седиментаційна стійкість дисперсії [114, 142, 168, 170].

Асоціативні загусники – клас гідрофобізованих полімерів, які мають у своєму складі гідрофобні й гідрофільні ланки. До загусників такого типу належать етоксильовані поліуретанові загусники, гідрофобізовані поліуретанові загусники, гідрофобізовані акрилові загусники. Загусники можуть адсорбуватися на поверхні плівкоутворювача, завдяки наявності гідрофобних груп, утворюючи при цьому міцелярні асоціативні комплекси [109]. У результаті утворюється тривимірна структура, що збільшує в'язкість.

Поліуретанові загусники мають в основі гідрофільну поліуретанову частину та бічні ланцюги, що складаються з поліетиленгліколю, діізоціанату або гідрофобних спиртів. Активність загусників такого типу залежить від інших компонентів у складі дисперсії.

Акрилові асоціативні загусники це дисперсії поліакрилу з високим вмістом кислотних груп. Як і загусники на основі ефірів целюлози можуть набухати у лужному середовищі. Ступінь загущення залежить від низки факторів: концентрація загусника, ступінь зшивання, рН середовища, полярність полімеру [69].

Регулятори на основі часток, такі як каолін та бентоніт, впливають на реологічні властивості воднодисперсних фарб, що дозволяє регулювати властивості у широких

межах [68]. В Україні є родовища природних ресурсів каолінів та монтморилонітових глин, а також низька ціна є визначаючими факторами перспективності дослідження та застосування загусників такого типу. Подібні рішення вже було застосовано у бурових розчинах, що є добре дослідженими [55]. Приклади застосування таких загусників показано у патентах [6, 7].

Сьогодні на ринку доступно багато варіантів загусників, зокрема загусники на основі мінеральних алюмосилікатних глин.

Компанія “Elementis” (Великобританія) пропонує ряд загусників на основі смектитової і гекторитової глини. BENAQUA 4000 – застосовується для покриттів на водній основі з низьким блиском, рекомендований проміжок рН 8,5-10. BENTONE EW і BENTONE EW NA засновані на смектитовій глині, застосовується для стабілізації емульсій та осідання пігментів. BENTONE CT і BENTONE MA – заснована на гекторитовій глині та застосовується для надання тиксотропних властивостей у проміжку рН 6-11. BENTONE LT є органічно модифікованою смектитовою глиною, зберігає стабільність у межах рН 3-11, застосовується як стабілізатор емульсій і є сумісним з неіонними та аніонними ПАР.

Компанія “BYK” (Німеччина) пропонує також, ряд загусників на основі частинок. LAPONITE EP, LAPONITE RD, OPTIGEL-W 724 і OPTIGEL-CK рекомендується застосовувати у рецептурах з високим рН. OPTIGEL-WA застосовується для тиксотропних розчинів з рН 7-8. OPTIGEL-WM і OPTIGEL-WX рекомендуються для розчинів з рН 10,5 для придання тиксотропних властивостей.

В Україні на даний момент лише два виробника бентонітової глини: ПАО «Дашуковскі Бентоніти» і ПрАТ «Завод обважнювачів» [32].

ПАО «Дашуковскі Бентоніти» є найбільшим підприємством з виробництва бентонітової порошкової глини. Порівняння марок наведено у Табл. 1.3:

Таблиця 1.3 Порівняння марок бентонітової глини виробництва «Дашуковські Бентоніти»

| Марка | Вихід розчину з ефективною в'язкістю 20 мПа·с з 1 тонни бентоніту, м ³ | Показання за шкалою віскозиметра при 600 об./хв., (конц. 64 г / л) |
|----------------------|---|--|
| ПБА- 22 "Extra PLUS" | 30 | 36-45 |
| ПБА- 22 "Extra" | 22,2-22,8 | 35-45 |
| ПБА- 20 "Super PLUS" | 21,0-21,8 | 33-40 |
| ПБА- 20 "Super" | 20,5-21,2 | 30-38 |
| ПБА- 18 "Normal" | 18,2-19,4 | 30-34 |
| ПБА- 16 "Regular" | 16,4-17,4 | 30-34 |
| ПП-5 | 5,0-7,0 | - |
| ПП-6 | 4,0-4,4 | - |

ПрАТ «Завод обважнювачів» виготовляє ряд порошків бентоніту, які набули застосування для бурових розчинів. ПБМА з ступеню розбухання 20-23, ПБМБ-16 з ступеню розбухання 16-18, ПБМБ-18 з ступеню розбухання 18-20.

Висновки до розділу 1

1. Проаналізовано науково-технічну літературу по темі дисертації і встановлено, що склад воднодисперсних лакофарбових матеріалів є багатокомпонентним і має бути збалансованим з хімічної та технологічної точки зору.

2. Встановлено, що хімічне походження наповнювачів, їх фізико-хімічний склад та анізотропія форми їх часток має визначальний вплив на властивості лакофарбових матеріалів та покриттів на їх основі. Проаналізовано особливості кристала-хімічної структури силікатних мінеральних наповнювачів.

3. Показано, що для підвищення тиксотропності у воднодисперсійних фарбах, при низьких швидкостях зсуву в'язкість системи повинна бути достатньою для попередження седиментації компонентів і при високих швидкостях зсуву в'язкість

повинна бути низькою для поліпшення процесу нанесення, що може бути досягнене у випадку використання синергетичних систем, що складаються з полімеру і високодисперсної глини.

4. Встановлено, що найбільш широкоживаними типами загусників для воднодисперсних ЛФМ є загусники на основі полімерів та волокон різного походження, які здатні утворювати водневі асоціативні зв'язки. У рецептурах лакофарбових матеріалів в залежності від хімічної структури компонентів можуть успішно застосовуватись поверхнево-активні речовини різного походження, в залежності від поставленої задачі.

5. Визначено, що виходячи з фізико-хімічних властивостей та гранулометричних характеристик, полімерні загусники, асоціативні загусники здатні з поверхнею силікатних наповнювачів утворювати хімічні зв'язки і тому є придатними для використання в складі водних ЛФМ, але їх вплив на властивості таких композицій досліджено недостатньо.

6. Проаналізовано і описано відомі реологічні моделі та явище тиксотропії, при якому ВДФ має властивості псевдопластичної рідини.

7. Сформульована мета дисертаційної роботи та задачі, які необхідно вирішити для її реалізації.

РОЗДІЛ 2

ХАРАКТЕРИСТИКА ОБ'ЄКТІВ ТА МЕТОДІВ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Науково-теоретичне обґрунтування вибору об'єктів дослідження

Реологічні властивості лакофарбових матеріалів визначаються як мінеральними наповнювачами, так і різного роду добавками – загусниками і поверхнево-активними речовинами (ПАР). Для наповнення композицій використовувалися силікатні матеріали як то: каоліни, тальки, воластоніти та монтморилоніт. Вибір на користь наповнювачів такої природи був зроблений через ряд переваг у їх використанні в контексті даної роботи у порівнянні з широкоживаними карбонатними сполуками. Найважливішими серед них є форма частинок та питома поверхня матеріалів і її рівень енергетичного стану. Так, лускунчасті та ниткоподібні частинки силікатних наповнювачів демонструють значно вищі бар'єрні властивості, а разом з тим і атмосферостійкість отриманих на їх основі покриттів, ніж кубічні частинки крейди та мармуру. Крім того, силікати володіють більш розвиненою поверхнею, ніж карбонати [50]. Розвинена поверхня силікатних мінералів забезпечує їх високу здатність до адсорбції води, що призводить до утворення стійких адсорбційно-коагуляційних структур, які помітно змінюють реологічні властивості таких систем. В результаті чого можна легко позбутися таких проблем готових лакофарбових матеріалів як стікання фарби під час нанесення, капання зі стелі чи звичайне розшарування у тарі. Крім того, перерахованих вище ефектів можна досягнути і іншим шляхом, а саме використанням регуляторів реології – загусників і ПАРів. Для того, щоб мати можливість дослідити якомога більше систем з різними властивостями, були підібрані добавки різних природи і робочими механізмами. Наприклад, в якості загусників були використані як природні представники класу вуглеводів – похідні целюлози і крохмалю, так і асоційовані загусники типу HEUR на основі синтетичних матеріалів. З тих же причини біли використані ПАР різного типу: катіонні, аніонні і неіоногенні.

В основі іншого підходу до вибору дослідних матеріалів було їх походження. В роботі використані як наповнювачі, так і регулятори реології закордонного та вітчизняного виробництв. Таким чином, можливо було провести порівняння ефективності роботи матеріалів імпортних і доступних на внутрішньому ринку України. Така інформація дає змогу оцінити доцільність заміни придбаних з-за кордону матеріалів вітчизняними аналогами з метою збільшення економічності виробництва лакофарбових матеріалів та стимуляції роботи українських виробників.

2.2 Матеріали для дослідження, їх основні фізико-хімічні властивості

2.2.1 Наповнювачі

Наповнення композицій здійснювалось з використанням силікатних матеріалів як то: каоліни, тальки, воластоніти та монтморилоніт. Вибір на користь наповнювачів такої природи був зроблений через ряд переваг у їх використанні в контексті даної роботи у порівнянні з широкоживаними карбонатними сполуками. Найважливішими серед них є форма частинок та питома поверхня матеріалів.

Відомо [60], значний вплив на реологічну поведінку наповнених композицій здійснюють такі силікатні матеріали як каоліни. Оцінка цього впливу в даній роботі здійснювалась з використанням каолінів таких марок: КС-1 Глуховецького (вир. «ПРАТ Глуховецький ГЗКК») та Просянівського (вир. «ТОВ Проско-Ресурси») і представник імпортного ринку – ASP-200 (BASF, Німеччина). Усі перераховані матеріали, окрім ASP-200, являються наповнювачами вітчизняного виробництва. Хімічний склад каолінових наповнювачів представлено у (Табл. 2.1)

Посилення бар'єрних властивостей композицій здійснювалось введенням до їх складу тальку. Особлива лускунчаста форма частинок тальку з високим відношенням їх довжини до висоти сприяє ускладненню дифузії води та інших низькомолекулярних сполук крізь покриття, наповнені цим матеріалом. В даній роботі були використані тальки марок МІТАЛЛ 03-99 і 07-99 (вир. ЗАТ «Геоком») російського походження.

Таблиця 2.1 Хімічний склад каолінових наповнювачів

| Компонент | Каолін | | |
|--------------------------------|---------------------------|----------------------------|--------------|
| | глуховецький КС-1 [83] | просянівський КС-1 [83] | ASP 200 [87] |
| | Вміст оксидів, мас.% | | |
| SiO ₂ | 45,52 | 45,08 | 45,2 |
| Al ₂ O ₃ | 38,91 | 38,84 | 38,8 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,20 | 0,21 | 0,3-0,9 |
| TiO ₂ | - | 0,08 | 0,6-1,7 |
| CaO | 0,14 | 0,28 | 0,02 |
| MgO | 0,65 | 0,68 | 0,03 |
| K ₂ O | 0,08 | 0,05 | 0,05-0,2 |
| Na ₂ O | 0,42 | 0,16 | 0,05-0,3 |
| P ₂ O ₅ | 0,06 | 0,12 | - |
| SO ₃ | 0,06 | 0,12 | - |
| H ₂ O | 13,88 | 14,2 | - |

Окрім високих бар'єрних здатностей талькових наповнювачів також відзначають особливість реологічних властивостей водних дисперсій цих матеріалів. Відомо, що розмір частинок цього наповнювача визначає характер реологічної кривої наповнених ним композицій, що в свою чергу призводить до значних відмінностей експлуатаційних характеристик готових лакофарбових покриттів [60]. Саме тому були обрані тальки з середнім розміром частинок 2,9 і 6,7 мкм (марки МТ-0399 і МТ-0799 відповідно). Відомості про хімічний склад та деякі характеристики талькових наповнювачів представлені у Табл. 2.2 [88, 89].

Таблиця 2.2 Хімічний склад та фізико-хімічні характеристики талькових наповнювачів

| Найменування показника | MT-0399 | MT-0799 |
|------------------------------------|---------|---------|
| Хімічний склад, мас. % | | |
| MgO | 30 | 30 |
| SiO ₂ | 60 | 60 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,05 | 0,05 |
| Медіанний розмір частинок, мкм | 2,9 | 6,7 |
| Співвідношення l/d | 28 | 33 |
| Питома поверхня, м ² /г | 5,74 | 3,37 |
| Кут змочування, град. | 65 | 70 |
| Маслоємність, г/100г | 49 | 34 |
| Білизна за ISO 787/1, % | 98,5 | 98,8 |

Ще одним матеріалом, який часто вводиться до складу лакофарбових композицій і був використаний в даній роботі є воластоніт. За рахунок ниткоподібної форми частинок цей наповнювач здійснює армуючий вплив на плівку покриття, що підвищує механічну міцність останньої. Для дослідів були обрані воластоніти марок МІВОЛЛ МВ 0397 (вир. ЗАТ «Геоком», Росія) і NK FW-635 (вир. Nordkalk Corporation, Фінляндія). Дані матеріали відрізняються середнім розміром частинок і співвідношенням їх довжини до висоти, що дає можливість варіювати у широких межах реологічні властивості водні дисперсії цих наповнювачів при додаванні до них ПАР. Характеристики воластонітів наведені у Табл. 2.3 [8, 61].

Монтморилоніт, використаний в даній роботі в якості наповнювача, також проявляє значний вплив на реологічні властивості лакофарбових матеріалів. Здатність дисперсій цього мінералу до створення коагуляційних структур за типом «картковий будинок» обумовлює його широке застосування в якості загусника або тиксотропної добавки [153].

Таблиця 2.3 Хімічний склад та фізико-хімічні характеристики воластонітів

| Найменування показника | MB-0397 | FW-635 |
|---|---------|--------|
| Хімічний склад, мас. % | | |
| MgO | 0,75 | 0,5 |
| CaO | 46,10 | 44,0 |
| SiO ₂ | 52,01 | 53,0 |
| Fe ₂ O ₃ | 0,18 | 0,2 |
| Al ₂ O ₃ | 0,12 | 0,8 |
| Медіанний розмір частинок, мкм | 11,0 | 7,5 |
| Співвідношення l/d | 7,3 | 4,2 |
| Питома поверхня (БЕТ), м ² /г | 4,3 | 3,1 |
| Питома поверхня геометрична, м ² /г | 0,98 | 0,66 |
| Співвідношення S _{БЕТ} /S _{геом.} | 4,38 | 4,7 |
| pH | 10 | 9,9 |
| Маслоємність, г/100г | 35 | 34,5 |
| Білизна за ISO 787/1, % | 98,5 | 98,8 |

Завдяки таким властивостям, як пластичність, здатність до набрякання, висока сорбційна активність, бентонітові глини широко застосовуються у різних галузях промисловості: металургійній, масложировій, паперовій, фармацевтичній, хімічній, сільському господарстві, для виробництва будівельних матеріалів, бурових роботах у якості складової для бурових розчинів, а також у косметології. У дисертації був використаний український монтморилоніт Дашуківського родовища марки ПБА-22 «Екстра» (вир. ВАТ «ДашБент»). Хімічний склад матеріалу представлений у (Табл. 2.4)

Таблиця 2.4 Хімічний склад монтморилоніту

| ММТ | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | CaO | MgO | K ₂ O | Na ₂ O | H ₂ O |
|------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------------------|------|------|------------------|-------------------|------------------|
| Вміст, мас. % | 54,72 | 13,4 | 6,77 | 2,48 | 2,32 | 1,78 | 0,20 | 0,20 | 16,65 |

Фізико-хімічні властивості бентонітової глини представлені у Табл. 2.5.

Таблиця 2.5 Фізико-хімічні властивості монтморилоніту

| Характеристика | Показники |
|--|-----------|
| Питома поверхня (БЕТ), м ² /г | 153,6 |
| Питома геометрична поверхня (Т-3), м ² /г | 1,6 |
| Коефіцієнт $S_{\text{БЕТ}}/S_{\text{геом.}}$ | 96 |
| Вологопоглинання, мг/г | 10,6 |
| Кут змочування водою, град. | 46 |
| Істинна густина г/см ³ | 1,8 |

Вибрані для дослідження імпорتنі силікатні матеріали широко вживані в рецептурах західних лакофарбових компаній: тальки двох марок за розміром основної фракції, воластоніти з різним співвідношенням «l/d» та каолін марки asp 200 корпорації Basf. Вітчизняні наповнювачі представлені перспективним силікатами українського походження: бентонітовою глиною ММТ ПБА-22 марки «Extra» та двома каолінами марки КС-1. Силікатні наповнювачі завдяки анізотропії та специфічним властивостям поверхні часток впливають на реологічну поведінку, седиментаційну стійкість, структурні утворення та функціональні властивості лакофарбових матеріалів. Тим не менш, цікаво розмежувати взаємозв'язок між впливом на реологічну поведінку форми часток і властивості поверхні, адже відомо [178], що досліджуваний ряд мінералів значно відрізняється між собою анізодіаметричною формою часток, розвиненістю та хімічною структурою поверхні.

Вивчення і порівняння перерахованих властивостей дозволить оцінити можливість використання вітчизняних бентонітової глини та ряду каолінів замість імпорتنих і популярних в рецептурах каоліну, тальку, та воластоніту.

2.2.2 Поверхнево-активні речовини

Поверхнево-активні речовини (ПАР) є ще одним класом речовин, здатних чинити значний контрольований вплив на реологічні показники водорозчинних фарб. З метою отримання достовірного об'єму аналітичних даних в ході дослідження були використані ПАР різних типів, а саме – неіоногенний (поліестер модифікованого силоксану ВУК-348), катіонний (бромід цетилтриметиламонію СТАВ) і аніонні (поліакрилат амонію ВУК-154 і метилсиліконат калію ГКЖ-11К).

Відомо, що силікатні наповнювачі окрім високого рівня розмірної анізотропії володіють, в залежності від класу і кристалічної структури, розвиненою поверхнею, мають хімічно активні ОН- групи на поверхні та її високий енергетичний рівень. Сукупність цих показників визначає високий рівень адсорбційно-коагуляційної взаємодії силікатів з водою. З метою керованого зниження та контролю над показниками в'язкості запропоновано підібрати найефективніший модифікатор поверхні і його оптимальну концентрацію із наведених нижче речовин.

Поліестер ВУК-348 (CAS No.: 134180-76-0) (Рис. 2.1) є продуктом модифікації диметилсилоксану шляхом додавання бічних ланцюгів до вихідної речовини. Така модифікація значно підвищує сумісність силоксанових добавок. Ступінь сумісності в такому випадку регулюється кількістю бічних ланцюгів (тобто відношенням диметилсилоксанових одиниць до модифікацій полієфіру (x; y)). Разом з тим такі модифікації призводять до зміни поверхневого натягу добавки. Причому збільшення кількості неполярних бічних ланцюгів супроводжується зменшенням поверхневого натягу самої рідини. Полієфірні бічні ланцюги зазвичай складаються із ланок етилен- і пропілен оксидів (EO і RO) відповідно. По відношенню до води етиленоксиди являються гідрофільними, а пропіленоксиди – гідрофобними. Таким чином, загальна полярність полієфіру визначається співвідношенням EO/RO: більший вміст етиленових груп робить добавку водорозчинною і більш сумісною з полярними системами, і навпаки – переважання оксидів пропілену зменшує полярність і розчинність силоксану у воді (табл. 2.6).

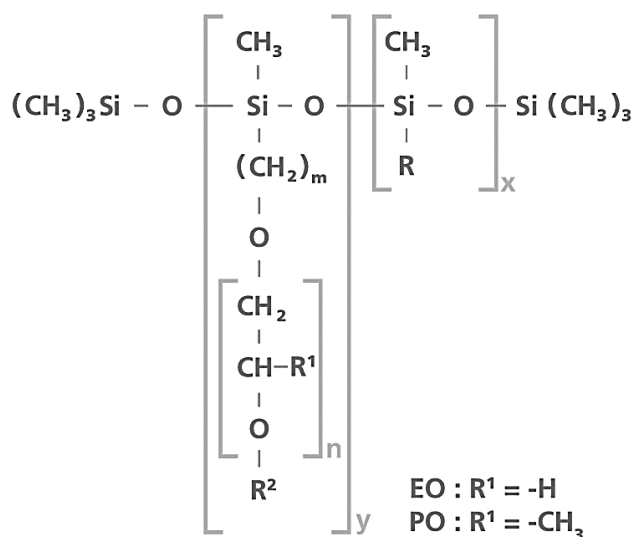


Рисунок 2.1 Структурна формула силосанової добавки ВУК-348

Таблиця 2.6 Фізико-хімічні властивості поліестер модифікованого силосану

| Характеристика | Значення |
|-------------------------------|------------|
| Густина при 20 °С г/мл | 1,06 |
| Сухий залишок, мас. % | >96 |
| Вміст діючої речовини, мас. % | 100 |
| Температура займання, °С | >100 |
| Робоча концентрація, мас. % | 0,05 – 0,5 |

Цетилтриметиламонію бромід (Рис. 2.2) (він же бромід центроніуму або СТАВ) являється четвертинною амонієвою поверхнево-активною речовиною. Фізичні властивості цієї ПАР представлені у табл. 2.7.



Рисунок 2.2 Структурна формула цетилтриметиламонію броміду

СТАВ зазвичай використовується в якості консерванту, антисептичної добавки або поверхнево-активної речовини.

Таблиця 2.7 Фізико-хімічні властивості цетилтриметиламонію броміду

| Характеристика | Значення |
|----------------------------------|----------|
| Температура плавлення, °С | 250 |
| pH розчину (t=25°C) | 5-7 |
| Розчинність у воді (t=25°C), г/л | 36,4 |

Аніонна ПАР - ГКЖ 11К являє собою метилсиліконат калію і використовується головним чином як гідрофобізуюча добавка. В стандартних умовах має вигляд рідини від прозорого до темно-коричневого кольору. Фізичні властивості та масові долі компонентів метилсиліконату калію ГКЖ 11К наведені в (рис.2.3, табл. 2.8).

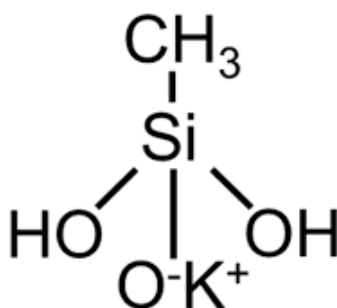


Рисунок 2.3 Структурна формула метилсиліконату калію

Основними сферами її застосування є будівельна та нафтовидобувна промисловість.

Таблиця 2.8 Фізико-хімічні властивості ГКЖ 11К

| Характеристика | Значення |
|--|----------|
| Густина (t=25°C), г/см ³ | 1,3-1,4 |
| Масова частка сухого залишку, % | > 50 |
| Масова частка луку (в перерахунку на КОН), % | < 25 |
| Масова частка кремнію, % | > 10 |

Поліакрилат амонію (Рис. 2.4) відомий під торговою назвою як ВУК-154 є аніонною поверхнево-активною речовиною. Ця речовина збільшує блиск, зменшує в'язкість та забезпечує хорошу стабільність системи при її тривалому зберіганні. Використовується здебільше в якості диспергуючої добавки для стабілізації пігменту у водно-дисперсних фарбах та клеях.

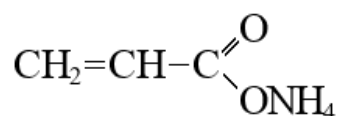


Рисунок 2.4 Структурна формула поліакрилату амонію

Також поліакрилат амонію знайшов застосування в нафтовидобувній промисловості як розріджувач бурових розчинів на водній основі. Основні властивості поліакрилату амонію наведені у Табл. 2.9.

Таблиця 2.9 Фізичні-хімічні властивості поліакрилату амонію

| Характеристика | Значення |
|---|----------|
| Густина (t=20°C), г/см ³ | 1,16 |
| Масова частка сухого залишку, % | 42 |
| Вязкість, сПз | 450 |
| Значення водневого показнику, рН | 7-9 |
| Ефективна концентрація, в перерахунку на масу наповнювача, мас. % | 0,3-2,4 |

Поверхнево-активні речовини, які використовувалися у якості модифікаторів поверхні силіктів вводилися до складу композиції у кількості 0,01 – 5,0 мас. % в розрахунку на кількість дисперсної фази, тобто силікатних наповнювачів та загусників.

2.2.3 Загусники

Реологічні властивості лакофарбових композицій визначають такі важливі технологічні характеристики фарби як зручність нанесення, утворення слідів від пензлика, стікання при нанесенні, зовнішній вигляд та фактура покриття. Для регулювання реологічних властивостей в широких межах були використані загусники різних типів.

Розробка реологічних ВДФ спочатку потребує знизити стабільність адсорбціо-коагуляційної структури силікатів для подальшого введення в систему асоціативних загусників, які мають працювати в об'ємі, загущуючи всю систему і надавати тиксотропні властивості. Крім загущення дисперійного середовища, загусники за допомогою хімічних зв'язків, адсорбційних сил чи вандерваальсівської взаємодії можуть крім створення асоціативних структур в об'ємі взаємодіяти з розвиненою і активною поверхнею силікатних матеріалів і таким чином підвищуючи реологічні властивості фарби.

Серед них – гідроксietилцелюлоза (з в'язкістю 5000, 10000 та 30000 сСт марки CELLOSIZ QP 2000, вир. Dow Corning, США), поліакрилова кислота, і гуарова камедь (USP NF, вир. Anmol Chemicals, Індія).

Гідроксиетилцелюлоза (Рис. 2.5) являється водорозчинним полімером, який знайшов широке використання як загушувач для фарб і косметики на водній основі. Має здатність утворювати кристально чисті прозорі гелі, однак не емульгує жири в воді. Фізичні властивості гідроксиетилцелюлози наведені у (Табл. 2.10). Ця речовина легко і швидко розчиняється в гарячій або холодній воді, утворює розчини з різним рівнем в'язкості. Гідроксиетилцелюлоза здатна до загущення, суспендування, стабілізації, емульгації, зв'язування, диспергування, утворення плівки та утримання води в складі продукту. Вона також володіє гарною сумісністю із синтетичними та природними смолами, а також емульгаторами, емульсійними полімерами та піногасниками. Широко застосовується в будівництві: входить до складу гіпсу, цементу, вапна, органічної штукатурки, плиткового клею, і інших будівельних розчинів.

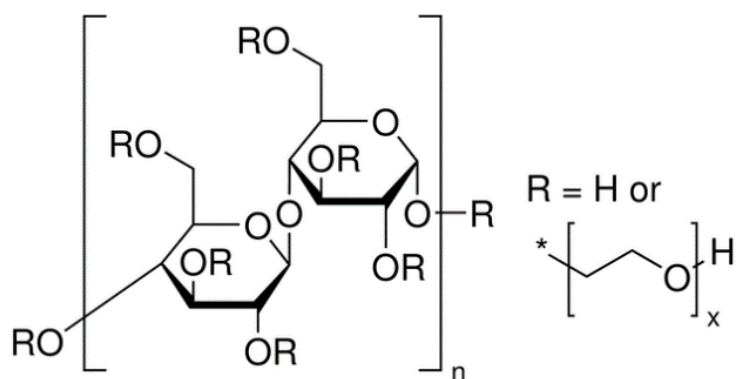


Рисунок 2.5 Структурна формула гідроксietилцелюлози

Таблиця 2.10 Фізико-хімічні властивості гідроксietилцелюлози

| Характеристика | Значення |
|------------------------------------|-----------|
| Густина, г/см ³ | 1,29-1,31 |
| Насипна густина, г/см ³ | 0,283-0,5 |
| Температура плавлення, °С | 240-260 |
| Колір | білий |
| Кут змочування водою, град. | 46 |
| pH розчину 1% | 6,4 |

З точки зору хімічної будови ксантанова камедь (Рис. 2.6) є полісахаридом, який отримується шляхом ферментації за допомогою бактерій *Xanthomonas campestris*. В життєдіяльності бактерій ксантан виконує захисну роль по відношенню до дії вірусів та пересихання а тому гарно підходить для використання в косметичних засобах.

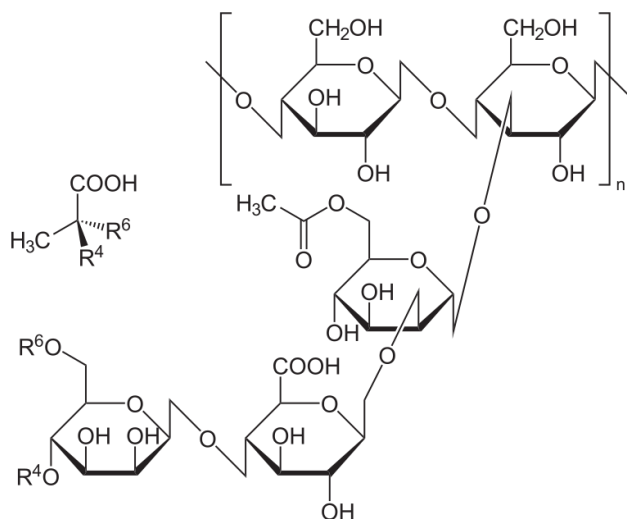


Рисунок 2.6 Структурна формула ксантанової камеді

За призначенням ксантанова камедь є дуже сильним загущувачем, при чому її дія практично індиферентна до дії кислот, солей, нагрівання або механічного впливу. Відомою є здатність ксантану до утворення тиксотропних гелей при взаємодії з камеддю ріжкового дерева. Температура плавлення таких гелей становить 80-90°C. Використовується не тільки як загущувач, але і як стабілізатор, оберігаючи компоненти сумішей від розшарування. Широко використовується в харчовій промисловості з реєстраційним номером E 415. Характеристики ксантану наведені у (Табл. 2.11)

Таблиця 2.11 Фізико-хімічні властивості ксантанової камеді

| Характеристика | Показники |
|--------------------------------|-----------|
| В'язкість, cPs | 1500 |
| Коефіцієнт зсуву | 8,0 |
| Втрати при висушуванні, мас. % | 8,6 |
| Вміст золи, мас. % | 8,2 |
| Вміст азоту, мас. % | 1,1 |
| Загальний вміст бактерій, од/г | 700 |
| pH розчину 1% | 7,1 |

Поліакрилова кислота (полікарбоксіетилен) (Рис. 2.7) є продуктом радикальної полімеризації акрилової кислоти у водному розчині або в середовищі органічних розчинників.

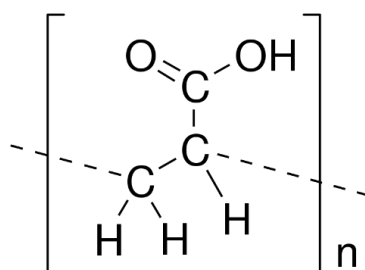


Рисунок 2.7 Структурна формула ланки поліакрилової кислоти

Фізико-хімічні властивості полікарбоксіетилену представлені у таблиці 2.12.

Поліакрилова кислота і її солі гарно проявили себе в якості стабілізаторів і флокулянтів колоїдних систем, загусників, сполучних речовин для створення пломбувальних матеріалів в медицині, антистатичних добавок.

Таблиця 2.12 Фізико-хімічні властивості полікарбоксіетилену

| Характеристика | Значення |
|---------------------|----------|
| В'язкість, cPs | 500 |
| pH розчину 1 мас. % | 7 ± 0,5 |

Усі загусники вводилися до складу композиції у кількості 0,05 – 2,0 мас. % на загальну кількість води в системі.

2.2.4 Плівкоутворювач

В якості плівкоутворювача для отримуваних покриттів було обрано стирол-акрилову латексну дисперсія Usar D 450 (Dow Corning, США), структурна формула якої зображена на (Рис. 2.8) Дана дисперсія зазвичай використовується для приготування фарб як внутрішнього так і зовнішнього застосування.

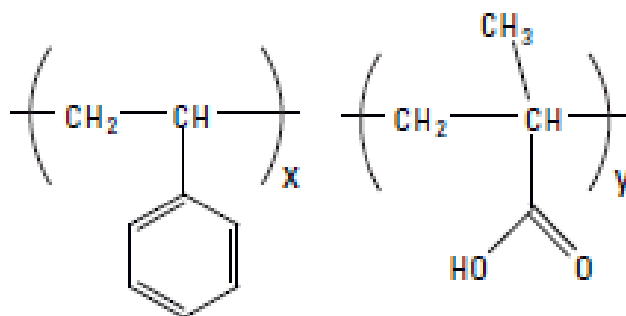


Рисунок 2.8 Хімічна структура стирол-акрилового плівкоутворювача

Особливістю цього латексу є гарна сумісність із силікатними наповнювачами, що відіграло важливу роль при виборі плівкоутворювача. Експлуатаційні характеристики полімерного матеріалу Usar D 450 представлено у (Табл. 2.13).

Таблиця 2.13 Технічні характеристики плівкоутворювача стирол-акрилатного типу Usar D 450

| Параметр | Значення |
|---|----------|
| Вміст нелетких речовин | 50.0 % |
| pH | 8.5 |
| В'язкість (Brookfield RVT, шпіндель 5 при 20 об/хв) | 9 Па·с |
| Мінімальна температура плівкоутворення (МТПУ) | 18 °С |
| Температура склування T _c | 24 °С |
| Стабілізація | аніонна |

2.2.5 Допоміжні речовини

Крім перелічених матеріалів в роботі були використані такі допоміжні речовини: диспергатор Axilat 32S (Synthomer, Великобританія); коалісцент Dowanol EPh (Dow Corning, США); піногасник Silfoam SE 39 (Wacker, США).

Диспергатор в композиції виконує функцію змочувача: він змочує частки пігмента та наповнювача, що дозволяє більш ефективно та з меншими витратами енергії зруйнувати міжчасткові агрегати. Після диспергування він виконує стабілізуючу функцію шляхом адсорбування на поверхні часток, так він зменшує їх поверхневу енергію і стабілізує їх стерично.

В якості диспергатора було використано продукт марки Axilat 32S. Він являє собою диспергатор з малим параметром піноутворення і розроблений для фарб із вмістом діоксида титану. Axilat 32S діє в широкому діапазоні pH, але оптимальним буде значення від 9 до 10. Виробник рекомендує до складу рецептури включати близько 4% продукту в перерахунку на сумарну масу пігмента та наповнювача. Основні властивості диспергатора подано в (табл. 2.14)

Таблиця 2.14 Властивості диспергатора „ Axilat 32S”

| Властивість | Значення |
|--|---------------------|
| Зовнішній вигляд | Прозора біла рідина |
| Густина при 25°C, г/см ³ | 1.104 |
| Вміст твердої речовини, мас. % | 25 (±1) |
| В'язкість за Брукфільдом при 25°C, мПа*с | 65-238 |
| pH 10% водного розчину | 9,5-10,5 |
| Точка замерзання, °C | -2 |

Піногасник необхідний в воднодисперсних композиціях по-перше, для того щоб зменшити піноутворення під час приготування композиції і, по-друге, для зменшення кількості бульбашок повітря в покритті.

В якості піногасника використовували Silfoam SE 39 (Wacker, Німеччина), який являє собою високоефективну форму низьковязкої силіконової емульсії на водній основі. Володіє подовженою проти піною дією. Особливо підходить для використання в сферах, в яких виска концентрація ПАР в рецептурах і інтенсивн перемішування, де звичайні піногасники швидко втрачають свою ефективність (табл. 2.15).

Таблиця 2.15 Властивості піногасника Silfoam SE 39

| | |
|---------------------------------------|------------------------------|
| Зовнішній вигляд | Рідина молочного кольору |
| Динамічна вязкість при 25 С, мПа*с | 150 |
| Щільність при 25 С, г/см ³ | 1,0 |
| Розчинник | Вода |
| Приблизне дозування, мас. % | 0,1-2 |
| Вміст активних речовин, мас. % | 20 |
| Сухий залишок, мас. % | 33 |
| Тип емульсії | Масло в воді неіонна/аніонна |
| pH | 5-8 |

Коалесцент є необхідним в рецептурах воднодисперсійних фарб, під час третьої стадії утворення покриття відбувається зливання часток, коалесцент пластифікує частки та робить їх оболонки більш м'якими, що зменшує їх опір до деформації, а отже, і збільшує легкість зливання.

В якості коалесцента в композиції було використано продукт марки Dowanol™ EPh. Він являє собою ароматичний етер гліколя. Цей коалесцент призначений для використання в архітектурних фарбах, особливо на основі акрилових полімерів. Основні фізичні та хімічні характеристики наведено в (табл. 2.16)

Таблиця 2.16 Основні параметри коалесцента

| Параметр | Значення |
|--|----------|
| Молекулярна маса | 138.2 |
| Температура кипіння (тиск 760 мм.рт.ст.), °C | 244 |
| Температура спалаху, °C | 121 |
| Густина (за 25°C) г/см ³ | 1.109 |
| В'язкість (за 25°C) мПа*с | 21.5 |
| Поверхневий натяг (за 25°C) дин/см | 42 |

В цілому перелік можливих і необхідних допоміжних речовин необхідних в рецептурах ВДФ не закінчується переліченими вище компонентами. Але з урахуванням того, що дисертація має науково-практичний характер, в рецептури не включаються такі необхідні при виробництві і зберігання на складах готової продукції компоненти як: тарні консерванти, пластифікатори, розбавлювачі, тощо.

2.3 Методи дослідження. Оцінка ступеня достовірності

2.3.1 Властивості наповнювачів

Особливості хімічної будови поверхні наповнювачів, зокрема присутність тих чи інших функціональних груп, визначалися за допомогою методу ІЧ-спектроскопії [91, 101]. Для цього був використаний прилад Specord IR 75 (Carl Zeiss, Німеччина), діапазон вимірювань якого знаходиться в межах 400-4000 cm^{-1} . Зразки готувалися шляхом пресування з KBr.

Дослідження мінерального складу дисперсних наповнювачів було використано рентгенівський дифрактометр ДРОН-3 з випромінюванням $\text{CuK}\alpha$, напругою 30 кВ у діапазоні 2θ від 5 до 90°. Відстань між площинами визначалися за законом Вульфа-Брегга. Зразки готувалися за методикою [172, 124, 122], яка полягала у висушуванні дисперсних матеріалів з подальшим просіюванням через 44 мкм сито. Носієм для отримання зразків була вазелінова олія.

Певну інформацію щодо зміни таких параметрів як кристалічна будова, хімічний склад та поведінка наповнювачів в залежності від температури було отримано за допомогою методу повного термічного аналізу. Такі дані було отримано за допомогою приладу Derivatograph Q 1500 D, робочий діапазон температур при цьому дослідженні знаходився в межах 15-1000°C. В якості тари слугували кварцові тиглі, маса зразків матеріалів та готових композицій різнилися від 0,25 до 0,5 г. Отримані дані розшифровувалися за методикою [165].

Питома поверхня мінеральних наповнювачів визначалася методом БЕТ за методикою [22, 54]. В якості адсорбату використовувався рідкий азот. Маса наважки наповнювачів знаходилася в межах 0,01-1г. Значення питомої поверхні наповнювачів розраховувалися за формулою (2.1).

$$S_{\text{пит}} = \frac{S_0 \times N_a \times A_n}{m_{\text{адс}}} \quad (2.1)$$

де S_0 – посадкова площа однієї молекули адсорбуючої речовини, m^2 ; N_a – число Авагадро, яке становить $6,023 \times 10^{23}$; A_n – кількість адсорбованого азоту в молях на одиницю маси адсорбента.

Оцінка такого параметру як геометрична питома поверхня мінеральних наповнювачів проводилась на приладі Товарова ТЗ. Методика визначення питомої поверхні матеріалу на цьому приладі полягає у вимірюванні швидкості процесу фільтрування розрідженого повітря через масу наповнювача [53].

Іншим ефективним методом, використаним у даній роботі, було визначення питомої поверхні наповнювачів за пропусканням повітря, в основі якого лежить модель опору переносу газів крізь системи частинок сферичної форми. Дана модель базується на гіпотезі про ідеально гладку форму поверхні частинок. Результатом вимірювань за цим методом є значення часу, яке необхідне для проходження певної кількості газу (у cm^3) крізь пресований досліджуваний матеріал. Для розрахунку питомої поверхні наповнювачів в такому разі необхідно розрахувати середній розмір частинок за значеннями діаметру та щільності розташування капілярів у шарі матеріалу. Допоміжними величинами в таких розрахунках можуть бути значення в'язкості повітря (за температури досліду) та розмір дослідної гільзи. Для визначення питомої поверхні дисперсних наповнювачів за цим методом була використана установка ПСХ-2, об'єм зразка складав $30 cm^3$.

Здатність мінеральних наповнювачів до утворення коагуляційних структур було оцінено за допомогою реологічних характеристик їх водних дисперсій. Проаналізувавши реологічні криві даних дисперсій, було знайдено значення таких параметрів як статична та динамічна межа плинності дисперсій, ступінь тиксотропності [151]. Реологічні криві були отримані за допомогою приладу Rheotest II. Через неньютонівський характер течії досліджуваних систем, усі виміри проводилися на шпинделі S3. Об'єм дисперсій наповнювачів становив 65 мл, межі швидкості зсуву – $0,05 - 500 s^{-1}$.

Дані про структуру частинок наповнювачів було одержано за допомогою електронного мікроскопу РЕМ – 106И (SELMІ, Україна), що має робочу напругу у

100кВ. Основою методу електронної мікроскопії служить створення глибокого вакууму ($<10^{-6}$ мБар), що запобігає взаємодії електронів з молекулами повітря [41].

Здатність наповнювачів до фільтрації було оцінено за методикою змочування поверхні мінералів рідинами [24, 25]. Суть методу полягає у визначенні висоти капілярного підйому рідини у капілярі циліндричної форми за фіксовану кількість часу. За допомогою цього показника і значення об'єму рідини, яку поглинув матеріал, можна знайти значення питомої поверхні наповнювача. Методикою передбачено використання рідин обох типів: води (полярна рідина) і ксилолу (неполярна).

Хімічний елементний аналіз наповнювачів виконувався методом рентгенофлуоресцентного аналізу за допомогою обладнання марки EXPERT 31 (INAM, Україна). Процедура проведення аналізу разом з умовами підготовки проб матеріалу описані у [56]. З тою ж метою був використаний метод визначення масового співвідношення оксидів [26].

Гранулометричний аналіз наповнювачів було проведено за допомогою методу лазерної гранулометрії. Даний метод полягає у вимірюванні кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла під час проходження лазерного пучка крізь досліджуваний матеріал. Головною при цьому є відмінність у розсіюванні світла між низько- та високодисперсними частинками: перші розсіюють світло під малими кутами відносно лазерного променя, в той час як другі – під великими. В даному методі використовується теорія розсіювання світла Мі, за допомогою якої можна визначити розміри частинок, що формують індикатрису розсіювання, яка співпадає з даними про кутові відхилення розсіяного дисперсними частинками світла. Розмір частинок в такому разі є діаметром сфери еквівалентного об'єму. Гранулометричний аналіз наповнювачів проводився на аналізаторі Mastersizer 3000 (Malvern Panalytical, Нідерланди) з робочим діапазоном розпізнавання частинок 0,01 – 3500 мкм.

Іншим методом фракціонування, застосованим в даній роботі був седиментаційний. Заснований на принципах закону Стокса він полягає у фільтруванні дисперсії наповнювача від фракції частинок певного граничного розміру за рахунок їх розподілу за глибиною осідання [73].

З метою визначення маслоємності мінеральних наповнювачів була використана відома методика [115], яка передбачає вимірювання необхідної кількості пластифікатора для змочування поверхні частинок наповнювача і заповнення простору між ними. В якості пластифікатора використовувався дикотилфталат.

Білизна наповнювачів каолінів визначалася за лейкометром за стандартом [13]. Даний метод заснований на вимірюванні коефіцієнту відбиття поверхні досліджуваного матеріалу у синій смузі спектру з довжиною хвилі 457 нм по відношенню до коефіцієнту відбиття еталону. Для цього випробування був використаний лейкометр Jena (Carl Zeiss, Німеччина) [70].

Щільність упаковки частинок дисперсних наповнювачів визначалась за допомогою пресування. Після пресування наважки наповнювача у таблетку, вимірювали її масу та розміри (а саме висоту та діаметр у мм) та визначали істинну густину матеріалу пікнометричним методом [114]. Щільність упаковки наповнювача визначалася за парметрами:

- пористості Π за рівнянням (2.2)

$$\Pi = \frac{\rho_{\text{іст.}} - \rho_{\text{уяв.}}}{\rho_{\text{іст.}}} \times 100\% \quad (2.2)$$

де $\rho_{\text{іст.}}$ – істинна (пікнометрична) густина наповнювача, г/см³; $\rho_{\text{уяв.}}$ – уявна густина наповнювача, г/см³;

- питомого вільного об'єму наповнювача φ за рівнянням (2.3).

$$\varphi = \frac{\Pi}{100} \quad (2.3)$$

Умовний тангенс кута діелектричних втрат мінеральних наповнювачів визначався за методом [115]. Випробування проводилося на високовольтному мості Е 7-4 з робочою частотою $1 \cdot 10^3$ Гц за температури 20 °С. Перед вимірюваннями матеріал було просушено за температури 110 °С протягом 4 годин.

Адсорбція парів води на поверхні наповнювача була досліджена ексікаторним методом. [40]

Визначення крайового кута змочування дисперсних матеріалів проводилось по модифікованій методиці Уошбурна [94, 96], описаній в роботі [58].

Визначення рН водної витяжки мінеральних наповнювачів проводилося за методом, описаним у [45].

2.3.2 Плівкоутворювачів та особливості взаємодії на межі поділу фаз плівкоутворювач-наповнювач

Ступінь та характер взаємодії мінеральних матеріалів з полімерними дисперсіями оцінювалися за зміною положення та інтенсивності типових смуг поглинання активних груп латексних плівкоутворювачів та функціональних груп поверхні наповнювачів за методикою [48]. Використовуючи цей же підхід, було визначено ступінь взаємодії наповнювачів з полімерними загущувачами.

Реологічні властивості готових композицій досліджувались також на приладі Rheotest II. Його використання дозволило контролювати не тільки загальний рівень в'язкості, але і одержувати повну реологічну криву матеріалу, яка характеризує придатність системи до нанесення різними методами, схильність до утворення потьоків, дестабілізації і вирівнювання в тонкому шарі.

Дослідження складної структурної будови, генезису, хімічного складу і геометричної форми часток матеріалів дозволить дати відповіді на взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями і будовою часток, та їх складною поведінкою у в'язких рідинах і суспензіях. Для неупередженого аналізу впливу на реологію форми і властивостей поверхні та фізико-хімічного складу часток було обрано низку сучасних і високоточних інструментальних методів дослідження, які поділяються на прямі та опосередковані. До прямих методів відносяться оптична та електронна мікроскопія [154]. Опосередковані включають цілу низку сучасних і точних методів. Адсорбційні, які полягають у визначанні об'єму або маси речовини адсорбованої на поверхні часток, кінетичні - основані на вимірюванні опору фільтрації повітря або газів через шар порошкоподібного матеріалу при атмосферному тиску або розрідженні. Седиментаційні, які дозволяють оцінити фракційне розподілення

матеріалу через вимірювання часу осідання часток у в'язкому середовищі. Хімічний і мінералогічний склади, аналіз функціональних груп на поверхні, питому поверхню різними методами, розподіл часток за розміром, ліофільно-ліофобний баланс поверхні та її адсорбційну здатність, можливість катіонного обміну тощо. Реологічний метод визначення форми часток, який базується на тому, що агрегаційностійкі дисперсні системи не утворюють структуру і тому їх реологічні властивості близькі або подібні властивостям дисперсного середовища [38].

Визначення здатності плівкоутворювача до адсорбції парів води виконувалось за методикою [47, 67]. Її основою є визначення стану макромолекул на межі поділу фаз за допомогою параметру адсорбції композиту. Для цього були приготовані композиції з рівнем наповнення від 0 до 100 мас. %. Можливості до поглинання водяної пари даних композицій були дослідженні заздалегідь гравіметричним методом. Завдяки цьому були отримані графічні залежності адсорбції водяної пари від ступеня наповнення композиту. Мінімуми даних залежностей вказували на встановлення найбільш міцного контакту між плівкоутворювачем і наповнювачем.

2.3.3 Експлуатаційних властивостей композиційних покриттів

Суспензії готувались за допомогою лабораторного змішувача якірного типу (120 об/хв., потужність приводу – 0,5 кВт). Порядок завантаження компонентів був таким: в першу чергу в розчинник завантажували попередньо просушені за температури 110°C мінеральні наповнювачі, які за малих обертів змішувача диспергувались в розчиннику до ступеня перетиру «Клин» [16] згідно з ГОСТ 6589-74 не більше 25 мкм. Наступним чином додавався латексний плівкоутворювач і на швидких обертах змішувача відбувалася гомогенізація композиції до потрібного рівня перетиру.

Отриманий лакофарбовий матеріал витримувався за кімнатної температури протягом доби з подальшим повторним контролем ступеню перетиру та осідання частинок. За відсутності осідання і відповідності ступеню перетиру встановленому матеріал наносився на сталеві субстрати. Для отримання вільних плівок в якості субстрату виступав тефлон.

Після нанесення, субстрати із нанесеним покриттям розміщалися у витяжній шафі для попереднього видалення розчинника за температури 20 °С протягом 2 годин. Наступним етапом було просушування зразків у сушильній шафі за температури спочатку 60 °С протягом 2 годин, а потім за температури 100 °С до встановлення постійної маси.

Диспергування здійснювалося протягом 5-7 хв. на ультразвуковому диспергаторі УЗДН-А. Робочі характеристики якого наступні: частота 19,5 кГц, амплітуда перемінного звукового тиску 6 атм., амплітуда коливання часток 2,42 мкм, амплітуда прискорення часток $3,6 \cdot 10^4$ м/с².

Паропроникність отриманих покриттів була встановлена за методикою, описаною у ГОСТ 27845.89. Задля виключення впливу нерівномірності цементної підкладки та контактного шару, випробування в даній роботі проводилися на вільних плівках, а не на нанесених покриттях.

Сухих залишок покриття визначався методом [125].

Адгезія лакофарбового покриття до субстрату досліджувалася за допомогою методу ґраткових надрізів [19]. Даний метод є порівняльним, так як він не дає можливості отримати абсолютні значення адгезії, до того ж результати цього тесту істотно залежать від жорсткості матеріалу покриття.

Визначення еластичності отриманого покриття проводилося за методикою [18] із використанням приладу «преса Еріксена».

Водопроникність лакофарбового покриття визначалася за методом [11], який полягає в тому, що зразки покриття на металевому субстраті поміщалися у воду і витримувалися там до виявлення слідів корозії або зміни зовнішніх та фізичних параметрів покриття (таких як блиск, адгезія, еластичність).

Визначення вологопоглинання вільної плівки покриття проводили за допомогою ексикаторного методу [40].

Вологопоглинання a розраховують за формулою (2.5):

$$a = \frac{m_2 - m_1}{m_1 - m_0} * 100 \quad (2.5)$$

де m_2 – маса бюксу з плівкою після витримання в ексикаторі, г; m_1 – маса бюксу з плівкою до випробування, г; m_0 – маса порожнього бюкса, г.

Вимірювання в'язкості лакофарбового матеріалу проводилося на віскозиметрі ВЗ-246 за методикою [20].

Визначення покривної здатності покриттів проводилось із застосуванням методики [21].

Випробування стійкості до удару лакофарбових покриттів проводилося за відомим стандартом [17].

Стабільність шару покриття при динамічній вібрації досліджувалося за п. 2.4 методу 103 1.6 у [14].

Мікротвердість лакофарбових покриттів оцінювалась методом вдавлювання алмазних інденторів [12].

Визначення глибини проникнення іонів Si^{2+} та Ca^{2+} в сталеві субстрати з нанесеним покриттям, здійснювалось методом мас-спектрометрії вторинних іонів за [74, 112].

Випробування на наявність внутрішніх напруг в отриманих покриттях проводилися консольним способом [57]. Суть методу полягає у визначенні граничного прогину субстрату із заздалегідь визначеним модулем пружності під час отвердження нанесеного на нього покриття.

Атмосферостійкість покриттів визначалася за допомогою методики [11]. В контексті даного випробування було оцінено вплив таких чинників як сонячна радіація, крапельна вода та наявність мікроорганізмів. Крім того, було розглянуто інтегральну дію усіх згаданих факторів.

Протикорозійна дія лакофарбового покриття оцінювалась електрохімічним способом, який включав у себе створення наповненої електролітом тестової комірки [64]. В якості електроліту виступав водний розчин HCl . Визначення рівня корозії покриттів відбувалося шляхом порівняння втрати їх ізоляційних властивостей внаслідок дифузії електроліту. Порівнянню підлягали покриття товщиною 250 мкм.

Втрата захисних властивостей покриттів супроводжувалася підвищенням електричного струму, що фіксувався на електродах дослідної установки.

2.3.4 Математична обробка результатів дослідження

Експериментальні дані були оброблені методом статистичного аналізу для встановлення достовірності та помилок експерименту за наступними формулами:

- математичне очікування \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \quad (2.6)$$

де X_i – значення i -го виміру даної величини;

n – число вимірів;

- дисперсія S^2 :

$$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n - 1}; \quad (2.7)$$

- стандартне відхилення S :

$$S = \sqrt{S^2}; \quad (2.8)$$

- стандартне відхилення математичного очікування S_m :

$$S_m = \frac{S}{\sqrt{n}}. \quad (2.9)$$

Висновки до розділу 2

1. Наведено дані про основні властивості та хімічну структуру плівкоутворювача. Проаналізовано показники основних параметрів вибраної латексної дисперсії і встановлено, що в'язкість при 20 об/хв. складає 9 Па*с, температура склування 24 С, вміст нелетких речовин 50 мас. %

2. Наведено теоретичний хімічний склад наступних силікатних наповнювачів: каоліни, бентонітова глина, тальки та воластоніти. Проаналізовано основні фізико-хімічні характеристики цих матеріалів, та їх функціональний вплив на властивості лакофарбових матеріалів.

3. Представлено структурні формули та фізико-хімічні властивості асоціативних полімерних загусників природного і штучного походження для лакофарбових матеріалів.

4. Оцінено фізико-хімічні властивості поверхнево-активних речовин, які в роботі використовуються у якості модифікаторів поверхні мінеральних наповнювачів. Описані основні сфери застосування, та принцип взаємодії з поверхнею мінералів різних з хімічної точки взаємодії поверхнево-активних речовин: катіонних, аніонних та неіоногенних.

5. Встановлено, що для отримання якісних лакофарбових матеріалів необхідно застосовувати спеціальні допоміжні речовини: диспергатори, коалісценти та піногасники. Наведено основні характеристики та принципи послідовності введення в рецептуру допоміжних речовин, їх основні фізико-хімічні властивості.

6. Охарактеризовані основні методи сучасних незалежних інструментальних методів вивчення фізико-хімічних властивостей досліджуваних матеріалів, для кількісної і якісної оцінки їх взаємодії, зокрема ІЧ-спектроскопія, рентгенівський і термогравіметричний аналіз, скануюча електронна мікроскопія, лазерна гранулометрія, фізико-хімічна механіка дисперсних систем, водо- і вологопоглинання, адгезія, тощо.

РОЗДІЛ 3

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОВЕРХНІ СИЛІКАТІВ

Силікатним наповнювачам притаманна властивість утворювати неньютонівські рідини з псевдопластичною реологічною поведінкою в широких діапазонах швидкостей зсуву [20], що цікаво з наукової так і технологічної точки зору. Такі властивості силікатів зумовлені їх кристалічною будовою, мінералогічним складом, формою і розміром часток, фізико-хімічною структурою поверхні, енергетичним станом та адсорбційною здатністю.

Особливу увагу при цьому слід приділити можливості встановлення кількісного взаємозв'язку в ланцюгу хімічний склад силікатів – їх кристалохімічна структура і ступінь досконалості, рівень ліофільно–ліофобного балансу, енергетичний стан і будова поверхні. Наявність такої кількісної оцінки в свою чергу дозволить визначитись із вибором перспективних силікатів із досліджуваного ряду для подальшого застосування в ВДФ в яких важливими є процеси формування адсорбційно – коагуляційної структури.

3.1 Хімічний і мінералогічний склад силікатів

Вивчення хімічного складу силікатних наповнювачів здійснювалося різними методами. Для елементного аналізу силікатних наповнювачів було застосовано рентгенофлюорисцентний метод. Встановлено, що найбільший вміст кремнію 55-57 мас. % спостерігається у каолінів і зменшується у ряду воластоніт – бентонітова глина – тальк (табл. 3.1), що і свідчить про максимальну кількість кремнекисневих тетраедрів $[\text{SiO}_4]^{4-}$ в структурі каоліну. Значно меншу кількість кремнію 22,87 мас. % в бентонітовій глині можна пояснити її більш складною гідроалюмінатною структурою, та значним заміщенням кремнію на алюміній в кремнекисневих тетраедрах. Кількість алюмінію в каоліні знаходиться на рівні 28-32 мас. %, на відміну від меншої кількості алюмінію 10,54 мас. % в бентоніті, в якому в алюмінієвих

октаедрах відбувається заміщення на залізо та магній. Також по більшій кількості алюмінію в глуховецькому каоліні 34,7% можна стверджувати про більший вміст його в складі каолініту.

Таблиця 3.1 Результати рентенофлюоресцентного аналізу силікатних наповнювачів

| Матеріал | Елементний склад, мас.% | | | | |
|---------------------|-------------------------|-------|------|-------|-------|
| | Al | Mg | Ca | Si | O |
| ММТ ПБА-22 | 10,54 | - | 0,58 | 22,87 | 52,36 |
| Тальк 03-99 | 1,92 | 16,76 | - | 18,71 | 62,12 |
| Тальк 07-99 | 1,92 | 16,76 | - | 18,71 | 62,12 |
| Воластоніт FW-635 | - | - | 35,9 | 28,8 | 35,2 |
| Воластоніт MB-0397 | - | - | 35,3 | 28,0 | 35,0 |
| Каолін asp-200 Basf | 31,3 | - | 34 | 51 | 16 |
| Глуховецький КС-1 | 28,4 | - | 4,5 | 55,7 | 15-18 |
| Просянівський КС-1 | 34,7 | - | 3,2 | 56,0 | 15-18 |

Тальк та бентоніт характеризується найбільшою кількістю кисню в складі 62% і 52% відповідно, що можна пояснити будовою їх тришарового пакету (2:1) в якому два шари кремійкисневих тетраєдрів повернутих вершиною один до одного з двох сторін покривають алюмогідроксильні та магнійгідроксильні октаедри посередині. Також у склад українських каолінів та бентонітової глини присутні домішки кальцію, що пояснюється наявністю в них карбонатних порід у незначній кількості.

Аналіз елементного складу воластонітів підтверджує чистоту мінералу. Сума елементів кремнію, кальцію та кисню складає майже 100%.

Тальк в своєму складі має незначні включення алюмінію, що можна пояснити домішками оксиду алюмінію. Небажаною домішкою у складі тальку є азбест, який часто залягає поблизу талькових родовищ.

Хімічний аналіз оксидного складу силікатних мінералів приведено в таблиці (табл. 3.2). Вміст оксиду кремнію в усьому ряді досліджуваних мінералів коливається

в межах 45-63,5 мас. %. Виходячи із складної будови силікатних мінералів можна проаналізувати молекулярне співвідношення SiO_2 до Al_2O_3 для каоліну та бентонітової глини та SiO_2 до CaO і SiO_2 до MgO у випадку воластоніту і тальку відповідно.

Цікаво, що тальку співвідношення SiO_2 до CaO складає 2:1, що підтверджується його кристалічною будовою. Вміст в ньому оксидів алюмінію тривалентного знаходиться в межах 1,1-1,2 а заліза двовалентного 2,1-2,4 мас. %.

Таблиця 3.2 Хімічний склад силікатних наповнювачів (мас. %)

| Матеріал | SiO_2 | Al_2O_3 | CaO | MgO | FeO | Fe_2O_3 | TiO_2 | Na_2O | pH | H_2O конст. | В.п.п. |
|----------|----------------|-------------------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|----------------|-----------------------|-----|--------------------------------|--------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 |
| ММТ | 51,4 | 17,6 | 1,50 | 2,28 | - | 3,37 | 0,40 | 0,10 | 7,8 | 7,12 | 8,5 |
| Т. 03-99 | 63,5 | 1,2 | | 31,7 | 2,1 | - | - | - | 7,3 | 4,7 | - |
| Т. 07-99 | 62,3 | 1,1 | | 30,9 | 2,4 | - | - | - | 7,4 | 4,4 | - |
| FW-635 | 53 | 0,8 | 44 | 0,6 | - | 0,2 | - | - | 9,9 | - | 0,85 |
| МВ-0397 | 51 | 0,15 | 47 | 0,7 | - | 0,12 | - | - | 9,8 | - | 1,0 |
| Asp-200 | 46 | 34 | 0,12 | | - | 0,15 | 0,07 | - | | - | - |
| К. Глух. | 48 | 35,2 | 0,57 | | - | 0,58 | 0,79 | - | 9,5 | - | - |
| К. Прос. | 49 | 35,9 | 0,62 | 0,79 | - | 0,75 | - | - | 9,2 | - | - |

У інших наповнювачів із досліджуваного ряду співвідношення основних мінералоутворюючих оксидів відрізняється від теоретичних через присутність домішок (наприклад кварцу) та наявність катіонного заміщення в кремнекисневих тетраедрах та октаедрах з характерним для мінералу катіоном. У бентонітової глини в октаедрах алюміній активно заміщується на залізо 8,37 та магній 2,28 мас. %. Каолініт в своєму складі у вигляді домішок містить оксид заліза від 0,15% до 0,75%, оксид кальцію 0,12-0,62 мас. % та діоксид титану 0,07-0,79 мас. %. Невелика кількість

домішок присутня також у воластоніту оксид алюмінію 0,15-0,8 мас. % магнію 0,6-0,7 мас. % та заліза тривалентного 0,12-0,2 мас. % відповідно.

В залежності від наявності супутніх мінералів у родовищі та методу збагачення мінералогічний склад силікатних наповнювачів може варіюватися та містити незначні домішки різного хімічного складу.

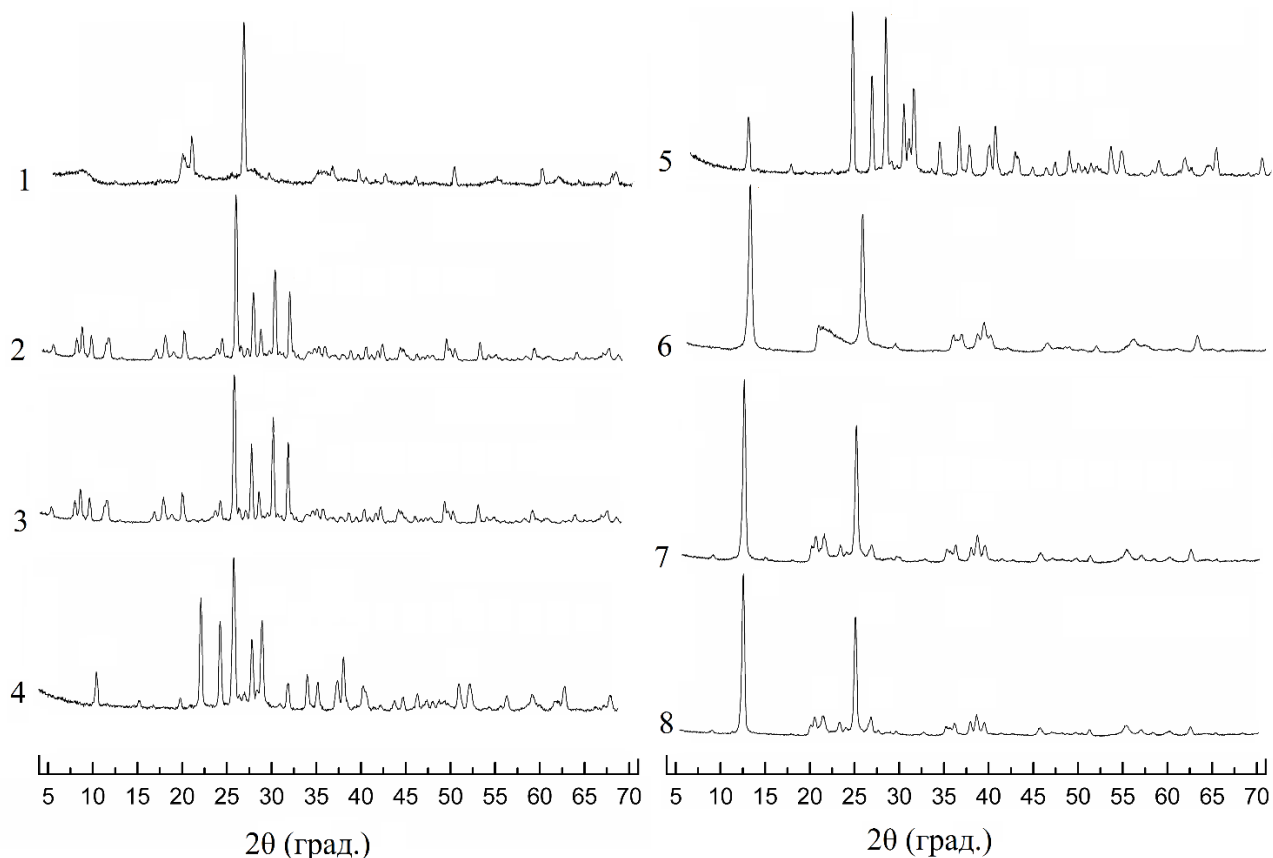
За даними якісного і кількісного аналізу рентгенограм мінеральної сировини силікатного походження (рис. 3.1) було визначено мінералогічний склад досліджуваних матеріалів.

Бентонітова глина в своєму складі має значну кількість домішок (табл. 3.3).

Таблиця 3.3 Мінералогічний склад бентонітової глини ПБА-22 «Extra»

| Вміст породоутворюючих мінералів, % | Мінералогічний склад, мас. % |
|-------------------------------------|------------------------------|
| монтморилоніт | 78,0 |
| бейделіт | 11,0 |
| нонтроніт | 3,0 |
| гідрослюда | 2,0 |
| каолініт | 3,0 |
| карбонат | 2,0 |
| кварц | 1,0 |

Кількість основного мінералу – монтморилоніту складає 78 мас. %, нонтроніту та бейделіту 3 і 11 мас. % відповідно. За класифікацією глина називається бентонітовою, тільки у випадку наявності у її складі не менше 70 мас. % монтморилоніту. Інші 30 мас. % складу зазвичай припадають на супутні глинисті мінерали: нонтроніт, бейделіт, гідрослюда та каолініт [186].



1 — бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 — 0397, 3 — 0799;
 воластоніти: 4 — FW 635, 5 — MB 0399;
 каоліни: 6 — просянівський КС-1, 7 — глуховецький КС-1, 8 — asp 200.

Рисунок 3.1 Рентгенограми силікатів.

Щодо тальків, то в їх складі основного породоутворюючого мінералу 96,0 та 97,3 мас. % для марки 03-99 та 07-99 відповідно. Домішки, які присутні в незначній кількості відносяться до доломіту та оксидів залізу і алюмінію. Також в структурі тальку можливе незначне ізоморфне заміщення Mg на Fe (не більше 5%) в магній киснево гідроксильних октаедрах.

Воластоніт із ряду досліджуваних мінералів володіє найчистішою породою. Породоутворюючий мінерал представлений у кількості 98,5 та 97,8 мас. % для марок FW-635 та MB-0397. Домішками його складі є незначна кількість MnO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 .

Тип і кількість домішок в каолінах залежить від їх походження, вони бувають первинні (залишкові) і вторинні (перевідкладені). Зазвичай для збагачення

використовують первинні каоліни, в яких може міститися в незначних кількостях кварц, половий шпат, гідрослюда та інші (табл. 3.4.).

Таблиця 3.4 Мінералогічний склад каолінів

| Каолін | Вміст мінералів, мас. % | | | | | | |
|----------------|-------------------------|-------|---------------|-------------|----------|-------------------|-------|
| | каолініт | кварц | польовий шпат | гідро-слюда | каль-цит | гідро-сиди заліза | рутил |
| каолін asp 200 | 89,2 | 3,8 | 2,7 | 3,6 | 0,3 | 0,1 | 0,3 |
| глуховецький | 86,2 | 4,5 | 3,0 | 4,0 | 0,6 | 0,4 | 1,3 |
| просянівський | 85,1 | 5,3 | 3,5 | 3,7 | 0,7 | 0,45 | 1,25 |

В досліджуваних каолінах кількість основного породоутворюючого мінералу каолініту зменшується в ряду asp 200 – глуховецький – просянівський. Але в цілому мінералогічний склад силікатів відрізняється не суттєво. Слід також відмітити, що кількість гідроксидів залізу в коліні марки asp 200 (0,1 мас. %) значно менше ніж в глуховецькому та просянівському (0,4 – 0,45 мас. %), чим можна пояснити значно вищі показники білизни імпортного матеріалу.

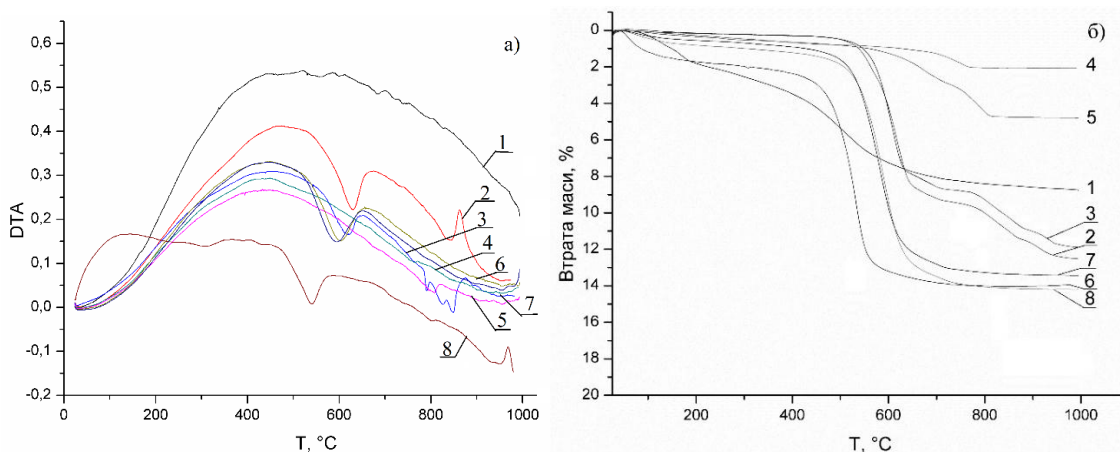
Методом термогравіметричного аналізу було досліджено силікати для визначення в їх структурі адсорбційної та кристалічної води за втратою маси. Аналізуючи криві ДТА можна зробити висновки про тепловий ефект реакції, температурний початок та кінець її перебігу а по вершині визначити температурний пік реакції. При аналізі кривих ТГ можна виявити наявність домішок у мінералі за порівнянням теоретичної та реальної втрати маси, а також кількістю втрати адсорбційної води зробити висновок про дефектність структури поверхні.

Відомо, що при температурах до 150 °С на кривій ДТА спостерігається слабкий ендотермічний ефект, який свідчить про виділення адсорбованої води. Наприклад, для каоліну, який зазвичай представлений відносно великими частинками і не здатний до міжпакетної сорбції води. Цей ендотермічний ефект має незначну інтенсивність і йому відповідає невелика втрата маси, яка вимірюється десятими

долями. Вважається, що наявність даного ефекту на термограмі каоліну може свідчити про невпорядковану структуру каоліну [184].

Розпад кристалічної ґратки каолініту відбувається при температурі 550-650 °С, який супроводжується втратою гідроксильних груп, тобто відбувається дегідроксилація. Крива ДТА має ендотермічний ефект, що супроводжується поглинанням тепла. Втрата маси ОН- груп складає в цьому діапазоні температур біля 10 мас. % (Рис. 3.2 а).

Реакція кристалізації нового мінералу із продуктів розпаду кристалічної решітки каолініту відбувається при температурі 950-1000 °С, вона супроводжується виділенням тепла. По кривим ДТА каоліну можна не тільки ідентифікувати його наявність, але можна ще визначити ступінь впорядкованості кристалічної решітки каолініту – основного мінералу. Чим вища ступінь впорядкованості кристалічної решітки, тим вище, (в інтервалі вказаних діапазонів) температура ендотермічного ефекту, який відповідає дегідроксилації, і тим більша інтенсивність та симетричність екзотермічного піку. Зі зростанням ступеня впорядкованості решітки каолініту зменшується інтенсивність ендотермічного ефекту, який визваний втратою адсорбованої води та зменшується втрата маси в діапазоні температур від 20 до 150 °С (Рис. 3.2) [184].



1 — бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 — 0397, 3 — 0799;

воластоніти: 4 — FW 635, 5 — МВ 0399;

каоліни: 6 — просянівський КС-1, 7 — глуховецький КС-1, 8 — asp 200.

Рисунок 3.2 Криві диференційного термічного аналізу ДТА а) та термогравіметричного ТГ б) аналізу силікатних наповнювачів.

Глуховецький каолін характеризується більш впорядкованою структурою кристалічної решітки ніж просянівський та асп-200. Доказом цьому є втрати адсорбційної води на кривій ТГ до 150 °С (0,52 мас. % проти 0,86 та 1,1 мас. %). Найбільшу втрату води має бентонітова глина (1,6 мас. %), що обумовлено її складною гідроалюмінатною будовою пакетів та розвиненою поверхнею, а найменшу втрату адсорбційної води мають тальки та воластоніти (0,15-0,38 мас. %)

Загальні втрати маси серед каолінів найменші у глуховецького каоліну (13,63 мас. %), далі ідуть асп-200 та просянівський (13,91 та 14,28 мас. %). На рівні по загальним втратам маси з каолінами знаходяться тальки (11,8 та 12,5 мас. %), а бентоніт дещо поступається (8,8 мас. %). Це можна пояснити його більш складною будовою ніж у каолінів та наявністю більшої кількості кремнекисневих пакетів ніж алюмінійгідрогсильних октаедрів. На останньому місці розташувалися воластоніти (2,1 та 4,8 мас. %) у яких в будові відсутні метал-гідроксильні октаедри.

Таблиця 3.5 Аналіз термогравіметричних кривих (ТГ) силікатів

| Матеріал | Втрати маси, у % | | | |
|--------------------|------------------|------------|--------------------|--------|
| | загальні | до 1000 °С | при видаленні води | |
| | | | 625 °С | 575 °С |
| ММТ ПБА-22 | 8,8 | 1,6 | 7,4 | 6,9 |
| тальк 03-99 | 12,5 | 0,2 | 7,7 | 6,0 |
| тальк 07-99 | 11,8 | 0,15 | 7,6 | 5,8 |
| воластоніт FW-635 | 2,1 | 0,35 | - | - |
| воластоніт MB-0397 | 4,8 | 0,38 | - | - |
| Асп-200 | 13,91 | 1,1 | 12,83 | 7,72 |
| Глуховецький КС-1 | 13,63 | 0,52 | 11,81 | 8,15 |
| Просянівський КС-1 | 14,28 | 0,86 | 12,85 | 9,1 |

За різницею втрати маси пакетної води, яка відбувається при реакції дегідроксилації, можна кількісно оцінити ОН- групи наявні в силікатах. У каолінів кількість ОН- груп збільшується у ряду глуховецький – просянівський – асп 200 (3,66

– 3,75 – 5,11 мас. %), що в черговий раз показує, що глуховецький каолін має найвпорядкованішу кристалічну структуру. Структура воластоніту складається тільки з кремнекисневих тетраедрів, тому ОН- групи у них відсутні. Тільки втрачають 1,7 та 1,8 мас % пакетної води, меншу, ніж у каолінів можна пояснити кристалічною, будовою 2:1, в якій переважають кремнекисневі тетраедри. Бентоніт втрачає 0,5 мас. % гідроксильних груп, що як і у випадку з тальками пояснюється його складною кристалічною будовою, в якій багато ізоморфних заміщень та обмінних катіонів, з переважаючою кількістю кремнекисневих тетраедрів над металгідроксильними октаедрами та більшою кількістю домішок, відносно каолінію (Табл. 3.5.).

3.2 Особливості хімічного складу поверхні силікатних наповнювачів

Методом ІЧ-спектроскопії був досліджений склад поверхні силікатних наповнювачів та відмінності у кристалічній будові силікатів (Рис. 3.3). За кількістю ОН-груп на поверхні мінералів, можна зробити висновки про здатність поверхні до адсорбції ПАР і полімеру та взаємодії з загусниками.

Особлива увага була також звернена на смуги поглинання, характерні для силікатних мінералів, це зв'язки Si–O–(Si) та Si–O, які наявні у всіх наповнювачів. Також цікаво охарактеризувати смуги поглинання, в залежності від кристалічної будови структури мінералів, тобто наявності і кількості чи взагалі відсутності гідроксильного октаедру скоординованого навколо різних іонів металу в залежності від типу силікату (табл. 3.6). Зміна положення та інтенсивності ІЧ-смуг поглинання, характерних для коливання зв'язків Si – O – (Si) та Si – O – Al в складі каолінів наведена в (Табл3.6).

Таблиця 3.6 Характеристичні смуги поглинання зав'язків Si – O – (Si) та Si – O – Al в складі каолінових наповнювачів

| Каолін | Характеристична смуга поглинання, см ⁻¹ | | | | | | |
|---------------|--|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Глуховецький | 1100 | 1020 | 980 | 780 | 740 | 680 | 453 |
| Просянівський | 13* | 6 | 23 | 13 | 13 | 20 | 13 |

| | | | | | | | |
|---------|-----|---|----|----|----|----|----|
| Asp-200 | 10* | 7 | 30 | 14 | 12 | 17 | 18 |
|---------|-----|---|----|----|----|----|----|

Примітка: *- різниця зміщення характеристичних смуг поглинання в бік більших хвильових чисел

ІЧ-спектри каолінів містять смуги поглинання відповідні деформаційним коливанням ОН-груп у складі води 1623, 1629, 1633 см^{-1} просянівського, глуховецького та asp 200, а співвідношення складає J_0/J (0,151; 0,154; 0,151). Кількісні дані свідчать про однакову кількість міжпакетної (внутрішньої) води, а якісні показники зміщення смуг поглинання в бік менших характеристичних частот свідчать про збільшення сили зв'язку ОН-груп в ряду: asp 200–глуховецький–просянівський.

Валентні коливання адсорбованої води в складі каолінів (просянівського, глуховецького та asp 200) мають смуги поглинання 3442, 3420, 3432 см^{-1} , за співвідношення їхніх інтенсивностей J_0/J (відповідно: 0,057; 0,064; 0,075). (табл.3.7).

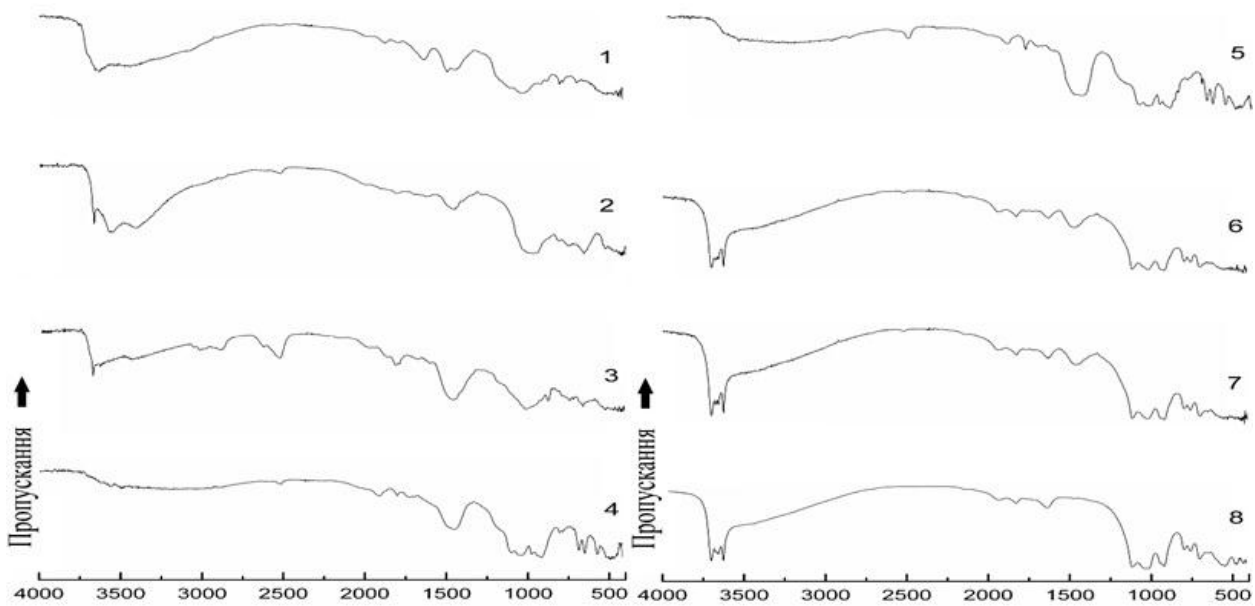
Таблиця 3.7 Зміна положення та інтенсивності ІЧ-смуг поглинання, характерних для коливань ОН-груп і адсорбованої води в складі каолінів

| Матеріал | Характеристична смуга поглинання, см^{-1} | | | | | | |
|---------------|--|------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------|-----|-----|
| | Валентні коливання груп ОН- | | | Деформ. кол. груп ОН- | | | |
| | поверхневих внизу октаєдрів | внутрішніх в пакеті | в складі адсорбованої води | всередині гідроксильних груп | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Глуховецький | 3680 | 3640 | 3613 | 3420 | 1629 | 926 | 900 |
| Просянівський | 33* | 27 | 27 | 22 | 6 | 14 | 27 |
| Asp-200 | 15* | 11 | 6 | 12 | 4 | 13 | 10 |

Примітка: *- різниця зміщення характеристичних смуг поглинання в бік більших хвильових чисел

Кількісні показники можуть свідчити про більшу здатність каоліну asp 200 до сорбції води поверхнею та агрегації часток, тоді як зростання сили взаємодії сорбованої на поверхні води до мінералів змінюється так: просянівський– asp 200–глуховецький.

ІЧ-аналіз наповнювачів показав, що в усіх є спільні полоси поглинання деформаційних коливань для груп Si–O–(Si) та Si–O (470, 650, 700, 800 1020, 1050, 1120 cm^{-1}) характерних для групи силікатів [183]. Гідроалюмосилікату (№ 1), алюмосилікатам (№ 6, 7, 8) та силікатам магнію (№ 2, 3) характерним є наявність (на відміну від воластоніту), окрім кремнекисневих тетраедрів, магній- та алюміній-гідроксильних октаедрів, що підтверджується валентними коливаннями груп OH- (3600–3400 cm^{-1}) та деформаційними коливаннями зв'язків між тетраедрами та октаедрами Al–O–Si та Mg–O–Si (550 cm^{-1}) (Рис. 3.3).



1 — бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 — 0397, 3 — 0799;

воластоніти: 4 — FW 635, 5 — MB 0399;

каоліни: 6 — просянівський КС-1, 7 — глуховецький КС-1, 8 — asp 200.

Рисунок 3.3 ІЧ-спектри силікатів.

Значення питомої поверхні по БЕТ, ефективної поверхні по змочуваності збільшуються в ряду: тальк–воластоніт–каоліни–бентоніт (Табл. 3.8). Особливо виділяються значеннями розвиненістю поверхні (11,6–15,1 і 153,6 m^2/g) та питомою

ефективною поверхнею по змочуваності водою (34,5–46,1 і 137,8 м²/г) каоліни та бентонітова глина.

За відношенням показників розвиненості поверхні та змочуваності з олієємністю першого роду можна оцінити для наповнювача адсорбційну здатність до води і плівкоутворювача, що загалом впливає на адсорбційно-коагуляційну структуру ВДФ та її реологічні властивості. Усі досліджувані силікати мають показники олієємності одного порядку, дещо збільшені тільки в бентонітової глини 53 г/100 г та просянівського каоліну 43,8 г/100 г.

Таблиця 3.8 Питома поверхня й олієємність дисперсних наповнювачів

| Тип і марка силікатів | Питома поверхня по БЕТ, м ² /г | Питома ефективна поверхня по змочуваності, м ² /г | | Олієємність, г/100 г |
|-----------------------|---|--|--------|----------------------|
| | | вода | ксилол | |
| ММТ ПБА-22 | 153,6 | 137,8 | 57,6 | 53,0 |
| тальк 03-99 | 5,8 | 31,6 | 25,1 | 42,0 |
| тальк 07-99 | 3,4 | 27,9 | 28,5 | 40,0 |
| воластоніт FW-635 | 3,1 | 34,3 | 29,5 | 34,5 |
| воластоніт MB-0397 | 4,3 | 31,8 | 26,4 | 35,0 |
| каолін asp 200 Basf | 12,7 | 39,1 | 16,7 | 39,5 |
| глуховецький КС-1 | 11,6 | 34,5 | 16,3 | 41,0 |
| просянівський КС-1 | 15,1 | 46,1 | 17,4 | 43,8 |

Ліофільно-ліофобний баланс поверхні силікатів, який пов'язаний із мінералогічним складом та складом поверхні за вмістом адсорбованої води, наявністю та станом гідроксильних груп був кількісно оцінений по змочуванню за натікання водою та ксилолом. Каоліни змочуються водою за натікання на рівні 0,48–0,52, а ксилолом — 0,32–0,44 (Табл. 3.9). Пояснити це можна наявністю значної кількості ОН-груп на поверхні каолінів. Тальки та воластоніти гірше змочуються при натіканні водою (0,22–0,30) і ксилолом (0,244–0,291), тобто проявляється менша

розвиненість поверхні, а, як наслідок, і нижчий енергетичний стан. Бентонітова глина має найбільші показники змочування за натікання водою — 0,56 і ксилолом — 0,47.

Таблиця 3.9. Енергетичний стан поверхні силікатів

| Тип і марка силікатів | Змочування за натікання | | Умовний тангенс кута діелектричних втрат, $\text{tg } \delta$ |
|-----------------------|-------------------------|--------|---|
| | вода | ксилол | |
| ММТ ПБА-22 | 0,56 | 0,47 | 0,218 |
| тальк 03-99 | 0,28 | 0,21 | 0,131 |
| тальк 07-99 | 0,22 | 0,18 | 0,112 |
| воластоніт FW-635 | 0,30 | 0,21 | 0,028 |
| воластоніт MB-0397 | 0,28 | 0,23 | 0,032 |
| каолін asp 200 | 0,49 | 0,37 | 0,139 |
| глуховецький КС-1 | 0,48 | 0,32 | 0,114 |
| просянівський КС-1 | 0,52 | 0,44 | 0,193 |

Підвищена адсорбційна здатність бентонітової глини та каолінів, яка зумовлена особливостями кристалічної будови, мінералогічного складу, наявністю смуг поглинання ОН-груп на ІЧ-спектрах підтверджується даними умовного тангенса кута діелектричних втрат. Його значення для бентонітової глини та каолінів складають (0,218 і 0,114–0,193) у порівнянні з низкими для тальків та воластонітів (0,112–0,131 і 0,028–0,032).

Відомо, що ступінь взаємодії поверхні наповнювача, як з полярними так і з неполярними речовинами, до яких зокрема відносяться вода та водна дисперсія полімеру визначається гідрофільно-гідрофобним балансом поверхні та сорбційними властивостями поверхні. Оцінити останні можливо за допомогою порівняння значень кута змочування водою при натіканні, адсорбції парів води в умовах 98% вологості, а також адсорбції парів води. (Табл. 3.10).

Найбільш гідрофільною є поверхня каолінів та бентонітової глини (43-47 град). Тальки і воластоніти володіють більш гідрофобною поверхнею. Значення кута змочування для них становить (63-70 град.)

Таблиця 3.10 Гідрофільність та сорбційні властивості поверхні силікатів

| Матеріал | Кут змочування водою, град | Вологопоглинання, мг/г | Адсорбція парів води в т. В мг/ г |
|--------------------|----------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| ММТ ПБА-22 | 46 | 10,6 | 0,7 |
| тальк 03-99 | 65 | 5,45 | 0,3 |
| тальк 07-99 | 70 | 3,72 | 0,3 |
| воластоніт FW-635 | 63 | 2,98 | 0,1 |
| воластоніт MB-0397 | 65 | 3,23 | 0,2 |
| каолін asp 200 | 46 | 39,16 | 5,2 |
| глуховецький КС-1 | 47 | 47,52 | 4,9 |
| просянівський КС-1 | 43 | 42,51 | 5,3 |

Порівняння гідрофільності матеріалів з різною дисперсністю (наприклад тальків та воластонітів) показало, що помітна різниця, може бути спричинена відмінністю в досконалості кристалів різних фракцій. Тобто, значення кута змочуваності в більшій мірі залежить від якісного складу поверхні матеріалу. Наприклад, кут змочування для каолінів зменшується, при зниженні ступеня кристалічності їх ґратки, яка зменшується у ряду: глуховецький – асп 200 – просянівський.

Видно, що адсорбція парів водяної пари та питома поверхня матеріалів мають певний зв'язок. Каоліни, які мають вищу питому поверхню та олієємність, та більш гідрофільні, володіють на порядок вищою сорбцією водяної пари. Ці показники дуже важливі при формуванні рецептур ВДФ, та регулювання їх реологічних властивостей.

3.3 Гранулометрія та мікроструктура дисперсних наповнювачів

Відомо, що на реологічні властивості суспензій значний вплив має розмір і форма часток дисперсної фази. В стані спокою часточки наповнювача в суспензії розташовані хаотично, але при збільшенні швидкості та напруги зсуву частки

анізотропної форми починають орієнтуватись в потоці і змінювати реологічні параметри системи. Орієнтація часток буде залежати від їх форми, тобто від співвідношення довжини до діаметру або товщини і ширини різних типів силікатних наповнювачів.

При вивченні гранулометрії та мікроструктури наповнювачів, слід враховувати, що результати дослідження інструментальними методами будуть мати певну похибку через певні складності у оцінці анізотропних часток. У випадку мікроскопічного дослідження середній розмір часток - це діагональний розмір, а при седиментаційному – це розмір по найдовшій осі.

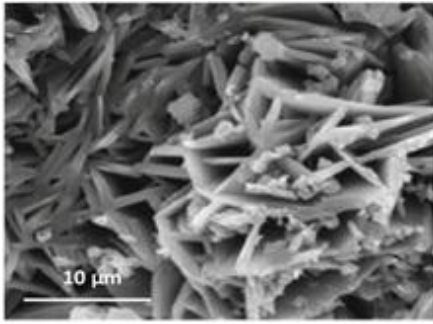
Силікати мають високий рівень розмірної анізотропії і належать до трьох різних груп (табл. 3.11). Перша — гольчаті або ниткоподібні воластоніти із співвідношенням сторін L/D 3:1 та типовим розміром часток 5,5/1,4 мкм для воластоніту FW-635 та L/D 10:1 та розмірами 12/1,2 мкм для воластоніту імарки MB-0397.

Табл. 3.11 Форма часток наповнювачів

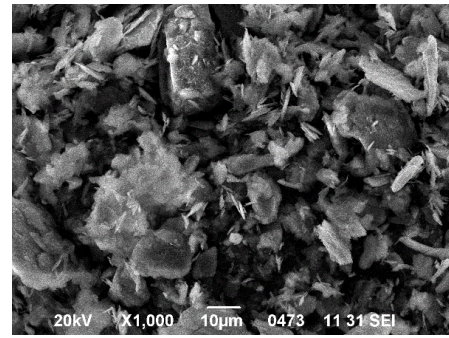
| Наповнювач | Форма часток |
|------------------------------|--|
| Воластоніти | Голчата або ниткоподібна |
| Тальки | Лускунчата |
| Бентонітова глина та каоліни | Книжки з різним ступенем агрегованості |

Тальк належить до другої групи і має добре сформовану і правильну лускунчасту форму часток із характеристичним співвідношенням сторін в межах від 30 до 120 та середнім D50 розміром часток 3,3 та 7,1 мкм для тальків марок 03-99 та 07-99 відповідно.

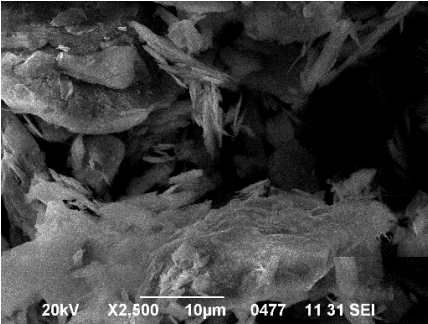
Третя група включає бентонітову глину й каоліни й має форму часток умовних книжок із різновираженим ступенем їхньої агрегації. Збагачена механоактивована бентонітова кальцієва глина марки ПБА-22 має напівокруглу форму часток, які значною мірою дезагреговані та дотикаються одна до одної в місцях базальна поверхня–ребро.



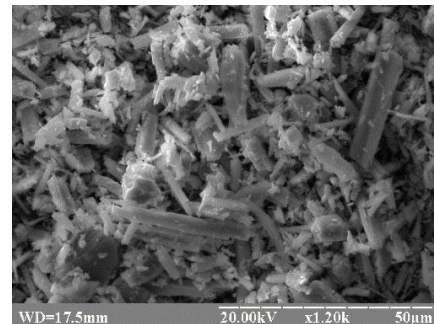
1



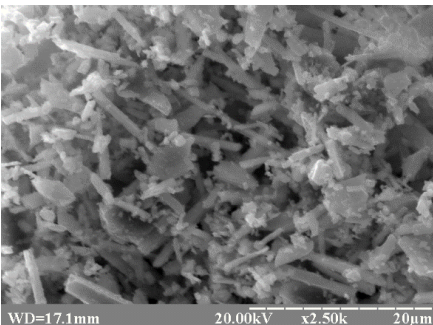
2



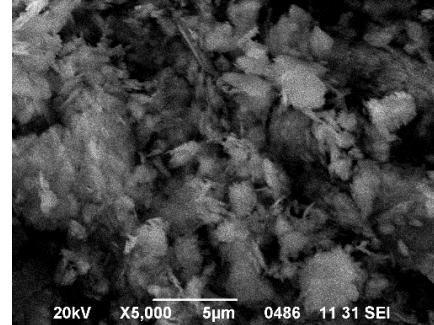
3



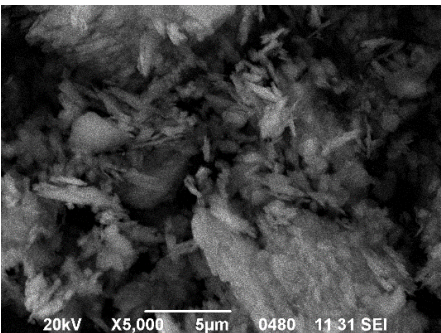
4



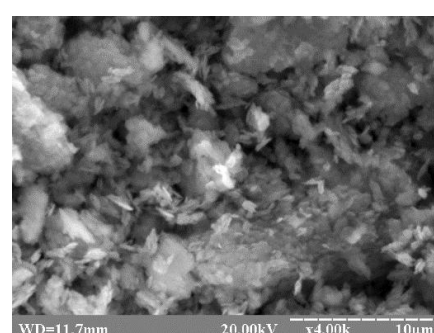
5



6



7



8

1 — бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 — 0397, 3 — 0799;
воластоніти: 4 — FW 635, 5 — MB 0399;
каоліни: 6 — просянівський КС-1, 7 — глуховецький КС-1, 8 — asp 200.
Рисунок 3.4 Мікроструктура силікатів.

Каоліни мають форму пласких часток, які складені в умовні «стопки», схильність до утворення агрегатів часток зменшується в низці просянівський–asp 200–глуховецький. Часточки мають характеристичне співвідношення сторін у межах від 20 до 100 (Рис. 3.4).

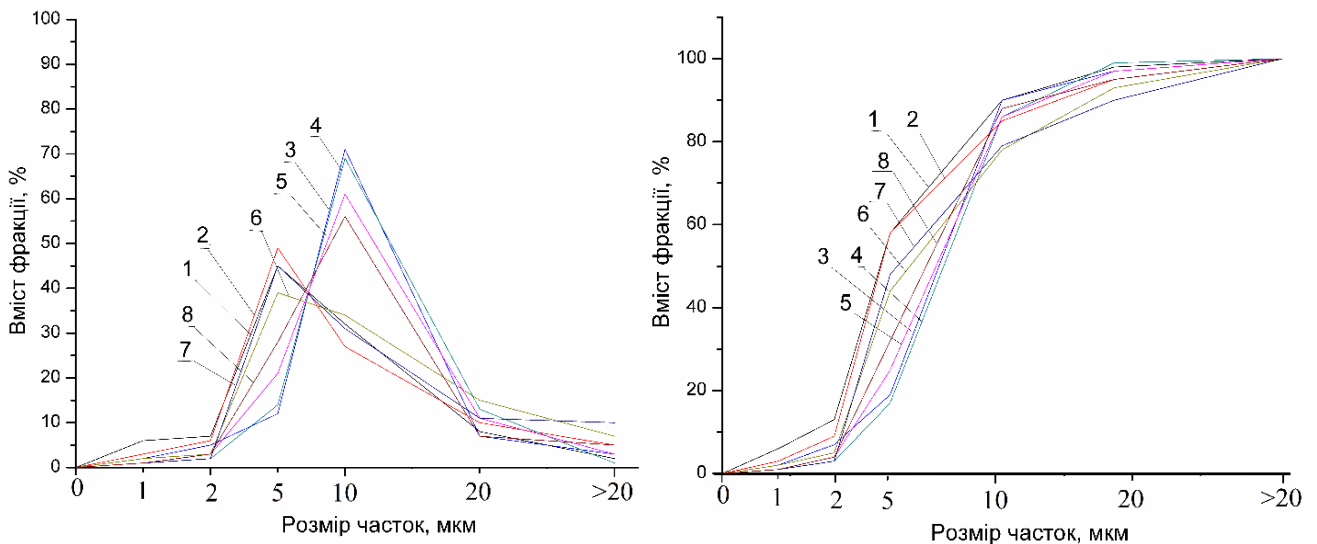
Кількісну оцінку гранулометричного складу силікатів проводили за допомогою седиментаційного методу. Результати досліджень представлені в (табл. 3.12).

Таблиця 3.12 Залежність вмісту фракцій наповнювачів від розміру часток

| Марка силіктаів | Вміст фракцій (мкм) у мас. % | | | | | |
|--------------------|------------------------------|---|----|----|----|-----|
| | 1 | 2 | 5 | 10 | 20 | >20 |
| ММТ ПБА-22 | 6 | 7 | 45 | 32 | 8 | 2 |
| тальк 03-99 | 3 | 6 | 49 | 27 | 10 | 5 |
| тальк 07-99 | 2 | 5 | 12 | 71 | 7 | 3 |
| воластоніт FW-635 | 1 | 2 | 14 | 69 | 13 | 1 |
| воластоніт MB-0397 | 1 | 3 | 21 | 61 | 11 | 3 |
| каолін asp 200 | 2 | 3 | 39 | 34 | 15 | 7 |
| глуховецький КС-1 | 1 | 2 | 45 | 31 | 11 | 10 |
| просянівський КС-1 | 1 | 3 | 28 | 56 | 7 | 5 |

Найбільший вміст часток з розміром фракції 5 мкм характерний для каолінів, бентоніту та тальку 03-99. Фракція 10 мкм переважає у воластонітів та тальку 07-99. Такі результати можна пояснити складністю виміру розмірів анізотропних часток, а саме голчатих та у вигляді лусочок (воластоніти і тальк). При оцінці розмірів часток каолінів седиментаційним методом слід враховувати їх схильність до агрегації часток між собою.

Відомо, що за інтегральними та диференційними кривими (рис. 3.5), можна визначити такі характеристики матеріалів, як середній розмір часток ($D_{50\%}$), процентний вміст будь-якої фракції, ширину розподілу частинок за розмірами (Span) (Табл 3.13) [185].



а)

б)

1 — бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 — 0397, 3 — 0799;

воластоніти: 4 — FW 635, 5 — MB 0399;

каоліни: 6 — просянівський КС-1, 7 — глуховецький КС-1, 8 — asp 200.

Рисунок 3.5 Диференційна (а) та інтегральна (б) криві розподілу часток силікатів за розмірами

Крива розподілу вважається «вузькою» при значенні ($Span \leq 1,0$), що свідчить про досить вузький розподіл часток за розмірами та більш високу монофракційність. Якщо ж значення ($Span \geq 1,0$) крива вважається «широкою» та має більшу поліфракційність і також може мати бімодальний розподіл часток (рис. 3.5 а).

Таблиця 3.13 Параметри розподілу часток за розмірами

| Матеріал | D10 | D50 | D90 | Span* |
|---------------------|-----|-----|------|-------|
| бентоніт ММТ ПБА-22 | 1,5 | 4,2 | 10,1 | 2,05 |
| тальк 03-99 | 2 | 4,3 | 14,2 | 2,84 |
| тальк 07-99 | 3 | 7 | 10 | 1,00 |
| воластоніт FW-635 | 2,5 | 7,5 | 10 | 1,00 |
| воластоніт MB-0397 | 3,5 | 7 | 13 | 1,36 |

| | | | | |
|---------------------|-----|-----|------|------|
| каолін asp 200 Basf | 2,2 | 6 | 17 | 2,47 |
| глуховецький КС-1 | 2,1 | 5,2 | 17,8 | 3,02 |
| просянівський КС-1 | 2,4 | 4,9 | 12,5 | 2,59 |

Примітка: *- ширина розподілу часток ($Span = (D90 - D10) / D50$)

Встановлено, що найбільш пласкою кривою розподілу володіє глуховецький каолін КС-1 ($Span=3,02$), а найбільш вузькою – тальк 07-99 та воластоніт FW-635 (для обох $Span=1,0$) тому знаходяться на межі переходу від поліфракційності до монофракційності. Інші досліджувані мінерали мають різно виражену проліфракційність. Бімодального розподілу серед досліджуваних силікатних наповнювачів не спостерігається (Табл. 3.13).

Висновки до розділу 3

1. Встановлено, що більшість досліджуваних мінеральних наповнювачів містять супутні мінерали (кварц, карбонати, глини тощо), незважаючи на їх попереднє збагачення. Найменша кількість домішок спостерігається у воластонітів, а найбільша у бентонітової глини. Визначено, що в українських каолінах в якості домішок переважає кварц, як і в складі імпортного asp-200, додатково присутні незначні домішки кальциту.

2. Визначено, що впорядкованість кристалічної структури каолінів зменшується в ряду глуховецький – просянівський – asp 200. Показано, що збільшення сили зв'язку ОН- груп для каолінів відбувається в послідовності: asp 200–глуховецький–просянівський. Змочуваність матеріалів водою зменшується в такому порядку: бентонітова глина–каолін–воластоніт–тальк. Значення умовного тангенса кута діелектричних втрат для бентонітової глини та каолінів складають (0,218 та 0,114–0,193) у порівнянні з меншими значеннями для тальків та воластонітів (0,112–0,131 та 0,028–0,032). Найбільшою гідрофільністю за показником змочування води є поверхня каолінів та бентонітової глини (43-47 град). Тальки і воластоніти

володіють більш гідрофобною поверхнею. Значення кута змочування для них становить (63-70 град.). Найбільш розвинену поверхню за методикою БЕТ має бентонітова глина (153,6 м²/г) та каоліни (11,6-15,1 м²/г). Дещо поступаються їм тальки (3,4-5,8 м²/г) і воластоніти (3,1-4,3 м²/г).

3. Показано, що в залежності від класу силікатів, форма часток має різну форму та значу анізодіаметрію. Розподіл часток за розміром визначався по значенням (Span) і мають моноmodalний розподіл часток. Найширший розподіл часток має глуховецький колін (Span=3,02), а найвужчий тальк 07-99 та воластоніт FW-635 (для обох Span=1,0). Вивчення конфігурації часток за допомогою СЕМ показує що форма всіх досліджуваних матеріалів – анізодіаметрична. Воластоніти мають голкоподібну форму часток, каоліни та тальки лускоподібну, а бентонітова глина знаходиться у вигляді агрегованих книжок.

РОЗДІЛ 4

РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНИХ ДИСПЕРСІЙ АЛЮМОСИЛКАТІВ З ОРГАНІЧНИМИ МОДИФІКАТОРАМИ

Реологічні властивості багатокомпонентних систем визначаються як здатністю індивідуальних компонентів утворювати гелеві або коагуляційні структури, так і ступенем взаємодії цих структур. Основною задачею даного розділу є вивчення основних ефектів таких взаємодій в системах водних дисперсій алюмосилкатів, полімерних емульсій, загусників та поверхнево-активних речовин – основних класів компонентів воднодисперсійних фарб. Оцінка реологічних властивостей дисперсних мінеральних наповнювачів, які були розглянуті в попередньому розділі, та вибір найбільш придатних для використання в якості інструментів спрямованого регулювання структурно-механічної поведінки також є важливою задачею цього розділу.

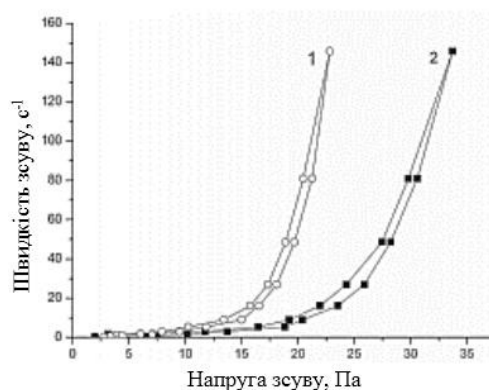
4.1 Реологічні властивості водних дисперсій силкатів в присутності поверхнево-активних речовин

Поверхнево-активні речовини є невід'ємними складовими лакофарбових систем на водній основі, оскільки значно полегшують процеси змочування та диспергування мінеральних добавок (пігментів та наповнювачів). Ця їх дія пояснюється розклинюючим ефектом Ребіндера та зниженням потенціалу поверхні мінерального наповнювача до гідратації і, відповідно, утворення коагуляційних структур. Наряду з цим, відомим фактом є взаємодія таких речовин з іншими компонентами системи, наприклад, загущувачами. Цей ефект є результатом конкуруючої взаємодії функціональних груп цих речовин з низькомолекулярними ПАР, яка призводить до різкого зниження кількості сольватаційної води та, відповідно, втрати ефективності цих добавок [92]. Використання ПАР і

диспергаторів, таким чином, є вагомим фактором, який слід враховувати при розробці систем загущувачів та реологічних молекул лакофарбових матеріалів.

В роботі розглядаються три класи диспергаторів, перші два типово використовуються в рецептурах лакофарбових матеріалів: а) аніонні – поліакрилат амонію, поліметилсиліконат натрію; б) неіоногенні – поліестери силіоксанів; в) катіонні – цетилтриметиламоній бромід. Не дивлячись на те, що останній матеріал типово не використовується у вигляді диспергатора лакофарбових матеріалів, його дослідження є перспективним, оскільки він ефективний модифікатор саме поверхні алюмосилікатних наповнювачів, особливо монтморилоніту.

Каолінові матеріали характеризуються високою активністю та полярністю поверхні, що обумовлює їх спорідненість до води, здатність до утворення сольватних оболонок та коагуляційної структури дисперсій з доволі високою в'язкістю та межами зсуву (Рис. 4.1а).



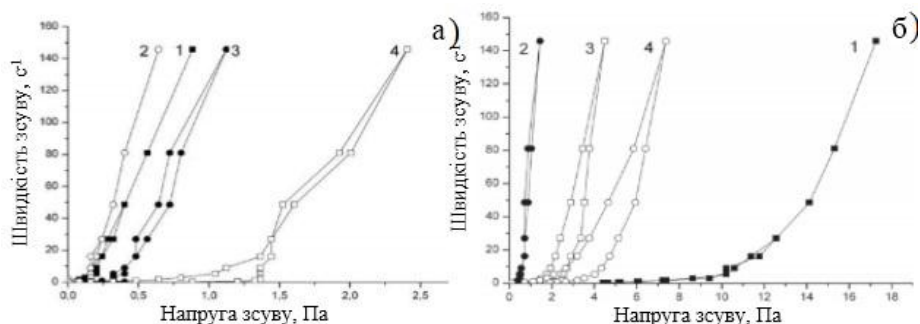
1 – глуховецького, 2 – просянівського

Рисунок 4.1 Реологічні криві течії водних дисперсій каолінів марки КС-1.

Простежується чітка кореляція між рівнем розвиненості поверхні та положенням динамічної межі текучості: а саме просянівський каолін з питомою поверхнею $12,4 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЕТ) має значення $25,2 \text{ Па}$, глуховецький ($10,1 \text{ м}^2/\text{г}$) – $17,4 \text{ Па}$. Тиксотропність суспензій просянівського каоліну, за площею між кривими прямого та зворотнього ходу вимірювання, на 35 % більше ніж глуховецького. Обидві системи характеризуються наявністю статичної межі плинності, яка знаходиться в межах від $5,6 \text{ Па}$ для першого матеріалу до $1,8 \text{ Па}$ для другого. Звертає увагу на себе також знижене значення бінгамівської в'язкості дисперсії просянівського каоліну у порівнянні з

глуховецьким. Останнє може бути обумовлене більшою товщиною агрегатів-книжок останнього, яка призводить до меншої їх здатності до орієнтації в потоці.

Аніонні поверхнево-активні речовини досить сильно знижують структурно-механічні показники дисперсій каолінів, насамперед – межу текучості, статичну і динамічну в'язкість (Рис. 4.2). При концентрації поліакрилату амонію на рівні 0,5 мас. % у просянівського каоліну значення динамічної межі текучості знижується до 12,8 Па, а у глуховецького – до 1,48 Па, тобто практично на порядок.



а – глуховецького; б – просянівського в присутності поліакрилату амонію (мас. %):

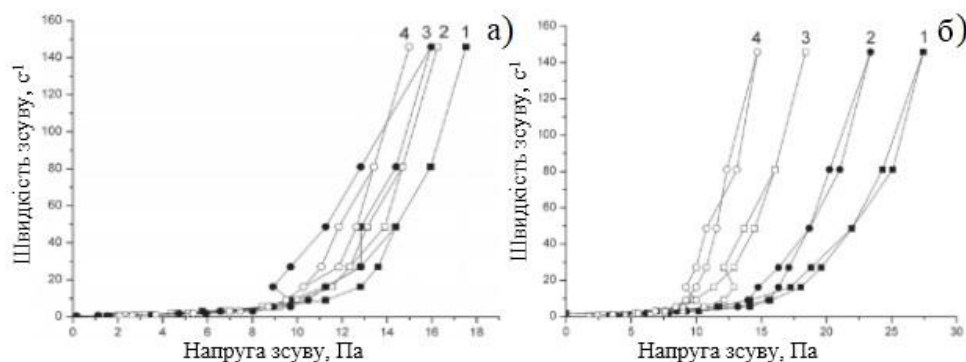
1 – 0,5 мас. %; 2 – 1,5 мас. %; 3 – 3 мас. %; 4 – 5 мас. %

Рисунок. 4.2 Реологічні криві течії водних суспензій каоліну марки КС-1:

Характерно, що динамічна в'язкість зменшується незначно що може бути пояснене тим, що при великих швидкостях зсуву коагуляційна структура є зруйнованою майже як і у випадку адсорбції ПАР. Підвищення концентрації поверхнево-активної речовини до 1,5 мас. % найбільш відчутно впливає на обидві дисперсії: статична межа текучості наближається до нуля, тобто дисперсія втрачає стабільність і коагуляційна структура не може утримувати гідратаційну воду. Статична в'язкість також знижується, що відповідає підвищенню текучості системи. Значення динамічних меж текучості при цьому практично зрівнюється – 0,7 та 0,5 Па для просянівського та глуховецького каолінів відповідно. Збільшення концентрації поліакрилатного ПАР характеризується, укріпленням структури, що проявляється в зростанні структурно-механічних показників. Пояснення цього ефекту може бути знайдене в тому, що при невеликих концентраціях поверхнево-активна речовина сорбується на поверхні алюмосилікатного мінералу у вигляді високовпорядкованого

мономолекулярного шару. За рахунок орієнтації ліофільної частини її молекул від поверхні, блокується здатність до гідратації останньої, що зумовлює зниження кількості зв'язаної води коагуляційною структурою. Збільшення концентрації поліакрилату до 3-5 мас. % характеризується розупорядкуванням його адсорбованих шарів, що спричиняє підвищення полярності та гідратаційної здатності. Безумовно, ємність адсорбційного моношару у просянівського та глуховецького каолінів відрізняється, що підтверджується ступенем зниження реологічних показників при невеликій концентрації модифікатора (0,5 мас. %). У останнього спостерігається практично більш виражене руйнування коагуляційної структури, що свідчить про майже повну забудову цього моношару.

Неіоногенна поверхнево-активна речовина – силосановий поліестер – виявляє значно менш виражений вплив на коагуляційну структуру матеріалів (Рис. 4.3). Значення динамічних меж текучості складають.



а – глуховецького КС-1; б – просянівського КС-1 в присутності акрил-силосану в конц.: 1 – 0,5 мас. %; 2 – 1,5 мас. %; 3 – 3 мас. %; 4 – 5 мас. %

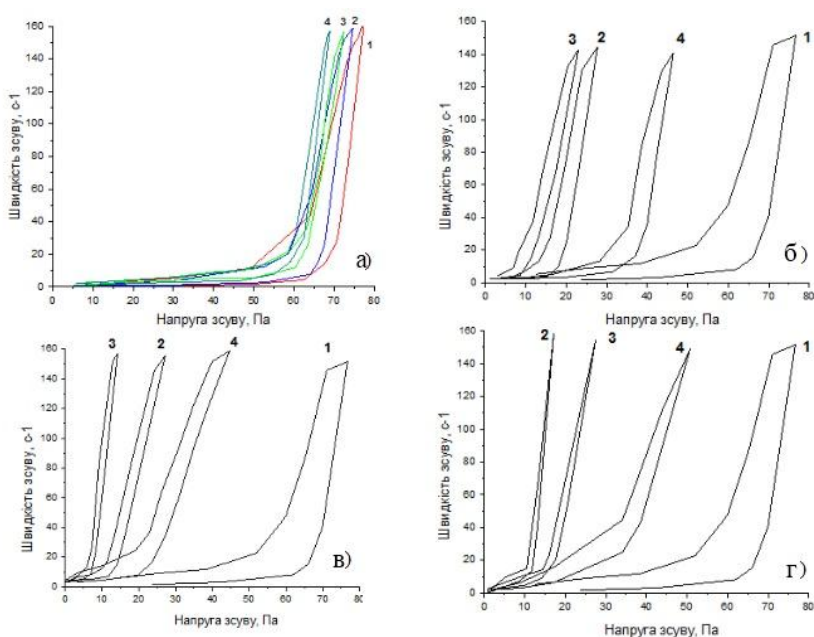
Рисунок 4.3 Реологічні криві водних суспензій каоліну:

Залежність реологічних параметрів суспензій від вмісту ПАР при цьому не носить екстремальний характер, як це було у випадку аніонного модифікатора, а поступово знижується з її підвищенням. Цікаво, що при вмісті поверхнево-активної речовини на рівні 3 та 5 мас. % динамічна межа текучості суспензій просянівського та глуховецького каолінів вирівнюється, так же як і значення динамічної в'язкості. Дисперсії зберігають стабільність на певному рівні, про що свідчить ненульове значення статичної межі текучості практично у всьому діапазоні концентрацій

модифікатора. Однією з причин більш м'якої його дії може бути менша спорідненість полярної частини його молекули до поверхневих груп каолінів, що обумовлює зниження орієнтації адсорбованого шару та неповне блокування цих груп зі збереженням можливості гідратуватися в певній мірі [137].

Монтмориллоніт, у порівнянні з каолінами, проявляє значно більш високі структуруючі властивості у водних дисперсіях. Так, динамічні межі текучості 7 мас. % суспензії матеріалу ПБА-22 практично в 3 рази перевищують ті ж показники для дисперсії (30 мас. %) найбільш активного просянівського каоліну. Додатковою особливістю монтмориллонітових систем є їх висока тиксотропність.

Тим не менш, є певна схожість у взаємодії цього алюмосилікату з класами поверхнево-активних речовин. Неіоногенна ПАВ знижує структурно-механічні властивості суспензії лише на 10-22 %. Тиксотропність матеріалу при цьому також поступово знижується з підвищенням концентрації модифікатора (Рис. 4.4 а).



а – неіоногенного акрил-силоксану; б – аніонного поліакрилату амонію; в – метилсиліконату натрія; г – катіонного цетилтриметиламонію броміду в концентраціях: 1 – 0 % мас. %; 2 – 0,25 мас. %; 3 – 0,5 мас. %; 4 – 1,5 мас. %

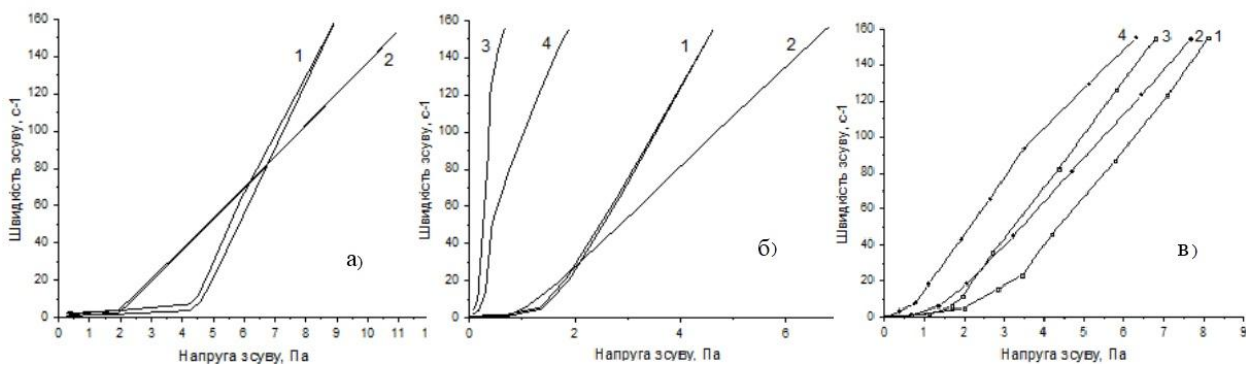
Рисунок 4.4 Реологічні криві течії водних суспензій монтмориллоніту в присутності поверхнево-активних речовин.

Аніоноактивні ПАР (поліакрилат амонія, поліметилсиліконат натрія) в більшій мірі знижують як динамічні межі текучості, так і статичні показники. Характерно, що критичний вміст модифікатора при цьому знаходиться в межах між 0,25 та 0,5 мас. % в обох випадках. Метилсиліконат зменшує динамічну межу текучості до 6 Па, в той час як поліакрилат – до 9 Па. Тиксотропність систем значно знижується (до 23 і 18 % від вихідної відповідно), однак вона все ж таки зберігається.

Катіоноактивний ПАР (цетилтриметиламоній бромід) за рахунок взаємодії з електронегативними активними центрами на поверхні монтморилонітових частинок знижує стабільність коагуляційних структур його водних дисперсій практично в тій же мірі, як і аніоноактивні модифікатори [113]. Ефективна концентрація цього ПАР, що відповідає утворенню найбільш стабільного адсорбційного шару знаходиться біля 0,25 мас. % і є меншою ніж аніоноактивних. Звертає на себе увагу те що цей модифікатор найбільш сильно знижує тиксотропність монтморилонітової суспензії (до 5 % від вихідної) та відповідно, її астабілізацію.

Воластоніт, як і тальк відноситься до дисперсних матеріалів зі слабо розвиненою поверхнею у порівнянні з алюмосилікатами. Стабільність суспензій цих матеріалів досягається лише у марок з найвищою дисперсністю, які і були використані в подальшому [166]. Дисперсії цих наповнювачів мають слабку коагуляційну структуру, що виражається у відсутності тиксотропності та низьких показниках меж текучості (рис. 4.5). Окрім того, воластоніт характеризується порівняно високими значеннями динамічної в'язкості, що може бути пов'язане з відсутністю вираженого ефекту орієнтації частинок в потоці.

Ці дисперсії, як і у випадках алюмосилікатів є найбільш чутливими по відношенню до аніоноактивної ПАР. При її концентраціях 0,5 мас. % у талькових та воластонітових дисперсій (Рис. 4.5 б крива 3 та 4 відповідно) на швидкості біля 50 c^{-1} та 120 c^{-1} спостерігається перехід від псевдопластичного до дилатантного режиму течії, тобто формування кластера. Це свідчить про значне зниження гідратаційної активності поверхні частинок цих мінеральних наповнювачів та руйнування коагуляційної структури.



а – водні дисперсії 1 тальку та 2 воластоніту; б – модифіковані аніонним поліакрилатом натрію системи тальку (1 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %) та воластоніту (2 – 0,1 мас. %; 4 – 0,5 мас. %); в – модифіковані неіоногенним акрил-силоксаном системи тальку (1 – 0,1 мас. %; 3 – 0,5 мас. %) та воластоніту (2 – 0,1 мас. %; 4 – 0,5 мас. %)

Рисунок 4.5 Реологічні криві течії водних дисперсій тальку та воластоніту.

Неіоногенна ПАР не забезпечує цього ефекту у всій повноті, і лише знижує значення динамічних та статичних меж текучості. У тальку це зниження складає 55 %, у воластоніта – 65 %.

Враховуючи сказане вище, загальною рисою взаємодії поверхнево-активних речовин з коагуляційними структурами водних суспензій мінералів є зниження їх стабільності, що супроводжується зниженням показників статичних та динамічних меж текучості. Це може бути пояснене зміною енергії поверхні частинок мінералів за рахунок адсорбції молекул модифікаторів, тобто ліофілізації, що спричиняє втрату їх здатності до підтримування стійких гідратаційних оболонок [80].

За принципом зниження названого ефекту досліджені ПАР можуть бути розташовані в ряд: поліакрилат натрія – метилсиліконат натрія – цетилтриметиламоній бромід – акрил-силоксановий поліестер [182], як це видно з Табл. 4.1. Максимальне зниження статичної межі текучості може досягати 30-80 разів для каолінів, 5 разів для монтморилоніту та 4-6 разів для воластоніту та тальку. Для динамічної межі текучості це 30-40 разів для каолінів, 4 рази для монтморилоніту та 3-4 рази для тальку та воластоніту. Відповідно змінюються також і статична та динамічна в'язкості.

Таблиця 4.1 Структурно-механічні та реологічні характеристики водних дисперсій силікатів

| Тип ПАР (конц. мас. %) | Статична межа теку- чості R_{k1} , Па | Статична в'язкість, η_0 , Па·с | Динамічна межа текучості R_{k2} , Па | Динамічна в'язкість, η^* , мПа·с |
|----------------------------|---|---|--|---|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Каолін глуховецький КС-1 | | | | |
| Без ПАР | 1,80 | 2,62 | 19,30 | 23,40 |
| Аніонна (0,5) | 0,05 | 0,41 | 0,50 | 12,23 |
| Неіоногенна (5,0) | 1,20 | 1,85 | 12,20 | 15,63 |
| Катіонна | 0,07 | 0,65 | 1,24 | 11,38 |
| Каолін просянський КС-1 | | | | |
| Без ПАР | 5,6 | 2,60 | 26,6 | 48,70 |
| Аніонна (0,5) | 0,07 | 1,10 | 0,70 | 21,43 |
| Неіоногенна (5,0) | 2,40 | 2,2 | 9,00 | 42,65 |
| Катіонна | 0,13 | 2,35 | 2,21 | 24,56 |
| Бентоніт збагачений ПБА-22 | | | | |
| Без ПАР | 0,37 | 2,9 | 65 | 650 |
| Аніонна (0,5) | 0,08 | 0,25 | 15 | 443 |
| Неіоногенна (1,5) | 0,10 | 3,9 | 64 | 590 |
| Катіонна (0,25) | 0,10 | 0,22 | 12 | 420 |
| воластоніт МВ0397 | | | | |
| Без ПАР | 0,24 | 1,30 | 2,0 | 71,2 |
| Аніонна (0,5) | 0,04 | 0,13 | 0,3 | 12,6 |
| Неіоногенна (0,5) | 0,06 | 1,12 | 0,6 | 39,03 |
| тальк МТ 0599 | | | | |
| Без ПАР | 0,34 | 0,95 | 4,5 | 57,70 |
| Аніонна (0,5) | 0,07 | 0,25 | 1,6 | 6,24 |
| Неіоногенна (0,5) | 0,13 | 0,85 | 1,7 | 27,31 |

Таким чином, встановлено що ПАР різних типів в значній мірі визначають реологічні показники суспензій, що слід враховувати як при складанні рецептур воднодисперсійних матеріалів, так і при розробці реологічних моделей. З одного боку, зниження стійкості коагуляційної структури означає як зменшення необхідної

кількості води в рецептурі та, як наслідок забезпечує більш рівномірне її видалення в ході формування покриття з одного боку, а з іншого – втрату здатності до загушення. Це викликає необхідність в балансуванні ефекту впливу ПАР. Слід враховувати при цьому для аніонних та катіонних ПАР наявність екстремуму ефективності.

Алюмосилікатні матеріали виявляють значно більш виражений вплив на реологію водних систем ніж розглянуті тальк та воластоніт, а їх структурно-механічні показники є вищими практично на порядок. Це обумовлює доцільність розгляду та порівняння поведінки саме каолінових та монтмориллонітових суспензій надалі [119].

4.2 Взаємодія дисперсій алюмосилікатних матеріалів з полімерними загусниками

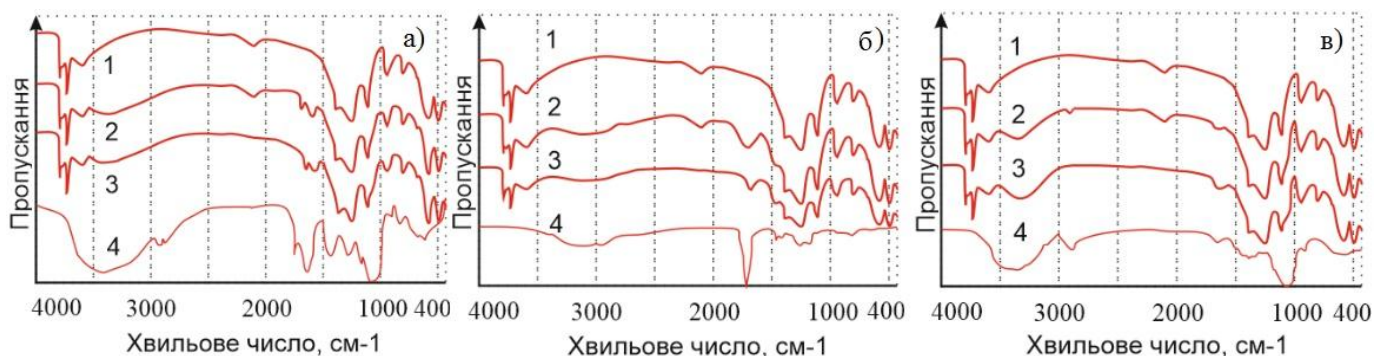
Гідрофільні полімерні матеріали, похідні целюлози, полісахариди здатні до утворення асоціативних структур з водою — є одними з найбільш вживаних реагентів для надання вододисперсійним фарбам необхідних показників в'язкості при швидкостях нанесення та тиксотропності. Використання комплексу таких загусників з алюмосилікатними (переважно, на основі бентонітових глин) є загальноприйнятою практикою при проектуванні бурових розчинів. При цьому результуючі суміші характеризуються підвищеним значенням в'язкості та статичної межі текучості порівняно з відповідними суспензіями вихідних матеріалів [139]. Утворення більш стабільних структур може бути пояснено взаємодією гідратованих макромолекул полімерних загущувачів безпосередньо з функціональними силанольними або алюмініольними групами на поверхні алюмосилікатів [104]. Завдяки цьому створюється комбінована асоціативна структура, де частинки алюмосилікатів зв'язуються не тільки через сольватні оболонки а й через водневий або вандерваальсівський зв'язок з макромолекулами.

Основними задачами цього підрозділу є дослідження взаємодії між молекулами полімерних загусників та поверхнею шаруватих алюмосилікатів і оцінка результатів цієї взаємодії в частині зміни реологічних властивостей їх водних систем.

Встановлено, що полімерні загусники здатні до утворення як водневих зв'язків з поверхнями алюмосилікатних дисперсних матеріалів, так і вандерваальсівської взаємодії (Рис. 4.6 – 4.8). Найбільші значення зсуву смуг поглинання, які характерні для наявності карбоксильної групи (з координатами $1740-1713\text{ см}^{-1}$) зафіксовано для пари монтмориллоніт-ксантан, що може пояснюватися більш розвиненою поверхнею цього матеріалу у порівнянні з каолінами [97].

Основною відмінністю модифікаторів, які розглядаються є структура карбоксильної частини молекули. В поліакриловій кислоті замісником при карбонільній групі є водень, а у ксантановій камеді та гідроксиетильованої целюлози це метил- та суміш водень- і етил-замісники.

ІЧ-спектр Рис 4.6 б) системи ПБА-22 з поліакриловою кислотою показав що обмінні реакції між цими матеріалами не відбуваються (чого можна було б очікувати знаючи про кислотну активацію монтмориллоніту мінеральними кислотами [180]). Однак має місце воднева взаємодія, що видно зі зміни положення смуги валентних коливань $\text{C}=\text{O}$ групи на 22 см^{-1} в бік більших частот [89].



а – ксантанова камідь, б – поліакрилова кислота, в – гідроксиетилцелюлоза:

1 – ПБА-22; 2 – ПБА-22 + 5 мас. % модифікатора; 3 - ПБА-22 + 10 мас. % модифікатора; 4 – модифікатор

Рисунок 4.6 ІЧ-спектри систем монтмориллоніт-полімерні модифікатори.

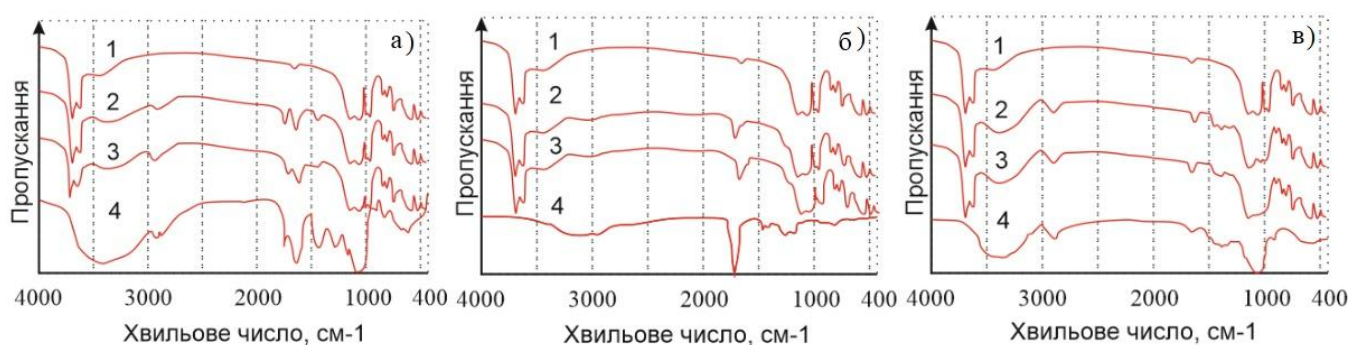
Кількість адсорбційно зв'язаної води, яка може бути оцінена за інтенсивністю широкої смуги поглинання з координатами 3380 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням зв'язку $\text{O}-\text{H}$, знижується в таких системах у порівнянні з адитивною [143].

Найбільші зміщення смуг поглинання, які характерні для карбоксильної групи (з координатами 1740–1713 cm^{-1}), проявляються в парі монтморилоніт–ксантан. Між останніми можлива взаємодія, що підтверджується зміною положення смуги валентних коливань для C=O групи на 19 та 27 cm^{-1} за додавання відповідно 5 та 10 мас. % модифікатора до бентонітової глини (Рис. 5а).

Смуги поглинання, які відповідають валентним коливанням адсорбованої води зміщуються при цьому відповідно на 21 та 28 cm^{-1} відносно 3410 cm^{-1} , що свідчить про посилення взаємодії. Кількість адсорбованої води монтморилонітом за взаємодії з ксантаном за співвідношенням інтенсивностей для ІЧ-спектрів збільшується в синергетичній парі при зростанні концентрації ксантану з 5 до 10 мас% (J_0/J складає відповідно 0,37 та 0,43 проти 2,14 у вихідного ксантану).

Гідроксиетильована целюлоза також вірогідно утворює саме водневі зв'язки з поверхнею ММТ, однак зміщення положення смуги валентних коливань карбоксильної групи – не настільки значне і складає 16 cm^{-1} . Площа смуги адсорбційно зв'язаних ОН груп при цьому практично дорівнює адитивній [175].

Контакт модифікаторів з поверхнею глуховецького каоліну перебігає за схожими закономірностями до зазначених для ПБА-22. Незначною відмінністю є ступінь зсуву карбоксильної групи: для поліакрилової кислоти вона становить 16 cm^{-1} , для ксантанової камеді – 14 cm^{-1} , а для целюлози – 12 cm^{-1} .



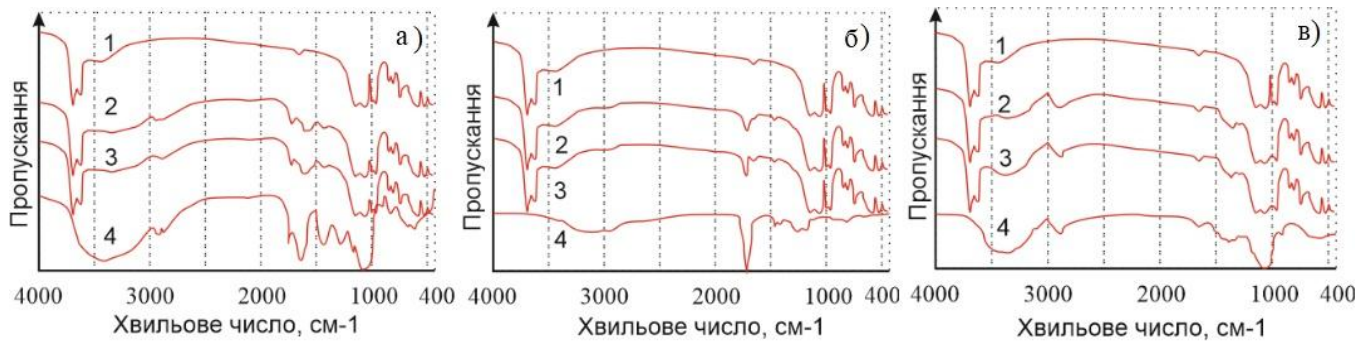
а – ксантанова камідь; б – поліакрилова кислота; в – гідроксиетилцелюлоза:

1 – глуховецький КС-1; 2 – глуховецький КС-1 + 5 мас. % модифікатора;

3 – глуховецький КС-1 + 10 мас. % модифікатора; 4 – модифікатор

Рисунок 4.7 ІЧ-спектри систем каолін глуховецький КС-1 - полімерні загусники.

Відмінність величини зсувів для перших двох модифікаторів знаходиться в межах похибки вимірювання і може бути прийнятою як еквівалентна. Знижена ступінь взаємодії може бути пояснена нижчою питомою кількістю активних центрів на поверхні каоліну у порівнянні з монтмориллонітом, що обумовлює зниження долі груп модифікатора, які вступили в таку взаємодію.



а – ксантанова камідь, б – поліакрилова кислота, в – гідроксиетилцелюлоза:

1 – просянівський КС-1; 2 – просянівський КС-1 + 5 мас. % модифікатора; 3 – просянівський КС-1 + 10 мас. % модифікатора; 4 – модифікатор

Рисунок 4.8 ІЧ-спектри систем каолін просянівський КС-1 полімерні загусники.

Просянівський каолін (Рис. 4.8) виявляє більшу активність по відношенню до модифікаторів у порівнянні з глуховецьким.

Взаємодія каолінів із загусниками в порівнянні з монтморилонітом протікає слабкіше, що можна пояснити значно меншою їхньою питомою поверхнею та її енергетичним станом. Загалом найефективнішою виявилася пара просянівський каолін–поліакрилова кислота (Рис. 3б.). Зсув смуги валентних коливань карбоксильної групи при $(1700-1684 \text{ см}^{-1})$ складає 16 см^{-1} (10 мас.% поліакрилової кислоти).

Смуги поглинання, які відповідають коливанням адсорбованої води, зміщаються в бік нижчих характеристичних частот до 21 см^{-1} відносно 3047 см^{-1} , що свідчить про зростання взаємодії в синергетичній парі, а її кількість зростає до 0,51 проти 0,44 у вихідної поліакрилової кислоти (Рис. 3б).

Зсув смуги валентних коливань карбоксильної групи при $1720-1750 \text{ см}^{-1}$ становить 16, 20 та 16 см^{-1} для поліакрилової кислоти, ксантанової камеді та

гідроксиетилцелюлози відповідно. Зниження кількості адсорбованої води при цьому, як і у випадку глуховецького каоліну, не відбувається на помітному рівні.

Отже, можна сказати що між молекулами всіх розглянутих модифікаторів та поверхнею алюмосилікатів утворюється водневий зв'язок. За здатністю зв'язувати макромолекули водорозчинних полімерів ці матеріали можуть бути розташовані в ряд по мірі її зростання: глуховецький КС-1 – просянівський КС-1 – монтмориллоніт ПБА-22. Найбільш активним модифікатором по відношенню до монтмориллоніту виявляється ксантанова камідь, а по відношенню до каолінів – поліакрилова кислота.

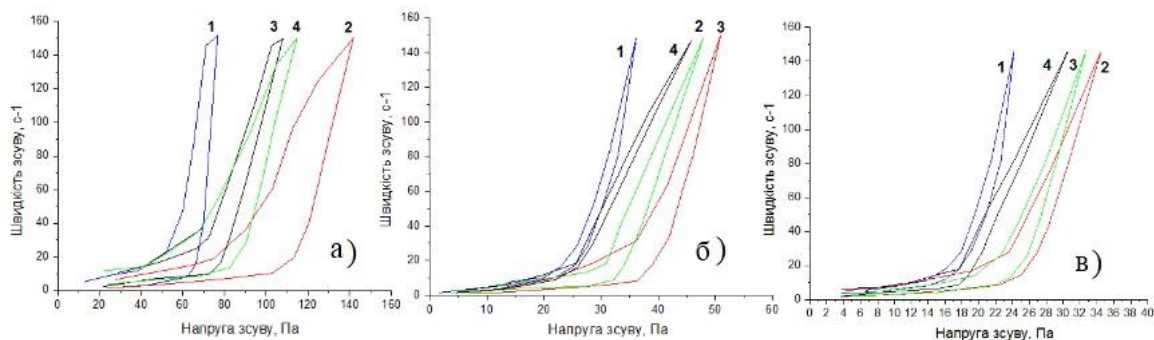
Подальші дослідження проводилися на системах з співвідношенням мінеральних та органічних речовин, які проявляли найбільш виражений ефект взаємодії за даними ІЧ-спектроскопії. А саме, алюмосилікатні системи були модифіковані 10 мас. % полімерних загусників.

Всі з використаних загусників досить помітно підвищують міцність коагуляційної структури алюмосилікатів (Рис. 4.9). В першу чергу це полягає у підвищенні значень меж текучості, що найбільше виражено для ксантану та поліакрилової кислоти. Ефект від введення модифікованої целюлози полягає передусьому в підвищенні статичної та динамічної в'язкостей.

Найбільш ефективним модифікатором суспензій на основі монтмориллоніту є ксантанова камідь. Її використання в кількості 10 мас. % від маси алюмосилікату дозволяє підвищити значення статичної межі текучості до 113 Па у порівнянні з 65 Па у вихідній суспензії. Тиксотропність структури підвищується на 85 % від вихідного значення. Динамічна в'язкість незначно збільшується - до 52 мПас. Ефект від використання поліакрилової кислоти є близьким до зазначеного ефекту ксантану, однак при цьому тиксотропія систем підвищується лише на 26 %, а значення динамічної межі текучості - до 86 Па, динамічна в'язкість близька до цього показника у ксантанової камеді. Целюлозний модифікатор практично не змінює тиксотропності суспензії, а динамічна межа текучості при його використанні підвищується до 76 Па.

Структурування водних дисперсій каолінів в більшій мірі забезпечується поліакриловою кислотою ніж іншими модифікаторами. Динамічна межа текучості у систем на основі глуховецького КС-1 підвищується до 25 Па, а у просянівського КС-

1 – до 40 Па. Структура обох дисперсій набуває додаткової тиксотропності, яка підвищується на 95 та 102 % відповідно.



а – на основі ПБА-22; б – на основі просянівського каоліну КС-1; в – на основі глуховецького каоліну КС-1: 1 – дисперсія алюмосилікату у воді; 2 – водна система алюмосилікат: ксантанова камідь; 3 – водна система алюмосилікат: поліакрилова кислота; 4 – водна система алюмосилікат: гідроксиетилцелюлоза

Рисунок 4.9 Реологічні криві алюмосилікатно-полімерних водних дисперсій.

Ксантанова камідь також помітно зміцнює ці дисперсії та підвищує здатність до рекомбінації структури після її руйнування, зокрема площа між кривими прямого та зворотнього ходу, яка використовується в якості міри тиксотропності, підвисилася до 74 та 62 Па для глуховецького та просянівського каолінів відповідно. У випадку використання гідроксиетильованої целюлози помітним є підвищення динамічної в'язкості систем: з 23,4 та 48,7 до 86 та 148 мПа·с для глуховецького та просянівського каолінів відповідно. При цьому динамічна межа текучості незначно знизилася у порівнянні з вихідною: до 18 та 23 Па відповідно.

Одержані результати дозволяють зробити висновок про те, що як поліакрилова кислота, так і ксантанова камідь здатні до формування з алюмосилікатами синергетичні системи загущувачів. У випадку гідроксиетильованої целюлози реологічні показники систем співпадають з адитивними, не перевищуючи їх.

Цей ефект може бути пояснений двома факторами: по-перше підвищеною взаємодією між функціональними групами алюмосилікатів та ксантаном (для монтмориллоніту) і поліакриловою кислотою (для каолінів); по-друге – вірогідно

більш жорсткою коагуляційною сіткою у випадку гідроксиетильованої целюлози, однак з меншою здатністю до швидкої рекомбінації [105].

Враховуючи ці факти, для використання в подальших дослідженнях були обрані системи на основі ПБА-22 та кстантанової камеді та просянівського каоліну КС-1 і поліакрилової кислоти. Системи на основі монтмориллоніту та вказаного каоліну і гідроксиетильованої целюлози були використані в якості об'єкту порівняння.

4.3 Взаємодія алюмосилікатних матеріалів з дисперсіями полімерних плівкоутворювачів

Оскільки плівкоутворювачі, які розглядаються в роботі являють собою дисперсії полімерів типу латексів, стабілізовані поверхнево-активними речовинами та мають аніонний характер, очікувалося що вони будуть зберігати седиментаційну і коагуляційну стійкість в присутності алюмосилікатів. Створення моделі прогнозування реологічних властивостей фарб потребує визначення реологічних властивостей цих комплексів, а для проектування вододисперсійних покриттів – дослідження характеру та ступеня взаємодії між компонентами тонкошарових композитів.

Закономірності зміни реологічних властивостей суспензій алюмосилікатів в присутності дисперсій полімерів були досліджені з використанням аніонної дисперсії стирол-акрилового полімеру Usar 450 [35]. Для запобігання процесу локальної коагуляції латексу при контакті з сухим порошковим матеріалом, він вводився поступово на великих обертах гомогенізуючої фрези дисольвера. Диспергування продовжувалося до одержання рівномірної суспензії та ступеня перетиру менше 20 мкм за приладом «Клин».

Встановлено, що системам алюмосилікатів, в яких присутній полімерний латекс характерне підвищення статичної межі текучості (Табл. 4.2), але воно не виходить за рамки адитивного. Однак, відхилення від цієї тенденції спостерігається у відносно розбавлених латексом алюмосилікатних дисперсіях зі вмістом каоліну та

ММТ 10 та 6,5 мас. %, де значення цієї межі є перевищеним в 2,2 рази по відношенню до адитивного у каоліну та 1,2 рази у ММТ.

Таблиця 4.2 Реологічні властивості водних дисперсій алюмосилікатів з додаванням полімерного латексу

| Система | Статична межа текучості R_{k1} , Па | Динамічна межа текучості R_{k2} , Па | Статична в'язкість η_0 , Па·с | Динамічна в'язкість η^x , $\cdot 10^3$ Па·с |
|---------------------------|--|--|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| Латекс Usar 450 | 2,3 | 10,8 | 20,6 | 13,15 |
| Каолін просянівський КС-1 | | | | |
| Каолін:вода (1:3) | 0,48 | 10,00 | 1,55 | 11,93 |
| Каолін:латекс (1:6) | 2,19 | 11,35 | 3,03 | 72,34 |
| Каолін:вода (1:4,5) | 0,24 | 2,49 | 0,07 | 8,20 |
| Каолін:латекс (1:9) | 4,74 | 9,20 | 2,34 | 72,00 |
| Монтмориллоніт ПБА-22 | | | | |
| ПБА-22 – вода (1:10) | 0,90 | 83,00 | 17,4 | 16,12 |
| ПБА-22:латекс(1:10) | 3,70 | 97,00 | 15,40 | 48,3 |
| ПБА-22:вода (1:15) | 0,37 | 65,00 | 2,90 | 0,65 |
| ПБА-22:латекс(1:15) | 2,50 | 63,00 | 2,56 | 5,48 |

Динамічна межа текучості є практично адитивним параметром без помітних відхилень. Статична в'язкість зменшується по відношенню до адитивної. Так в системах з найвищим вмістом латексу як ПБА-22 так і КС-1 відіграють роль розріджувачів структури, яку, вірогідно, можливо пояснити ефектом зниження опору руху рідини внаслідок орієнтації диспергованих частинок, що викликає руйнування та рекомбінацію слабких зв'язків між частинками емульсії. Динамічна в'язкість навпроти зростає у порівнянні з адитивною. Оскільки це відбувається на відносно високих швидкостях, то поясненням може бути формуванням достатньо жорстких орієнтаційних кластерів, які мають слабку взаємну мобільність [181].

Формування тонких плівок з дисперсій є складним та багатоплановим феноменом, який включає випаровування води, деформацію частинок дисперсії, міграцію поверхнево-активних стабілізаторів в комірки структури, злиття частинок шляхом взаємного проникнення полімерних ланцюгів під дією високого капілярного тиску, тощо [140]. Активні центри на поверхні алюмосилікатів при цьому можуть вступати в конкурентну взаємодію як з макромолекулами полімеру, стабілізаторами так і залишками дисперсного середовища. Важливою властивістю, яка є індикатором повноти взаємодії між полімером та мінеральною поверхнею є значення адсорбції водяної пари структурою покриття. У випадку, якщо взаємодія слабка – вода конденсується у вигляді вакуолей навколо мінеральних гігроскопічних частинок і, відповідно, значення адсорбції перевищують сумарні значення адсорбції компонентів. Для встановлення взаємодії за цим методом було створено двохкомпонентні модельні системи латексна дисперсія – алюмосилікат. Адитивне вологопоглинання було розраховане виходячи з відсоткового вмісту алюмосиліката та водопоглинання його і латексу (3,5 мас. % для вільної плівки) як індивідуальних матеріалів [84].

Таблиця 4.3 Водопоглинання вільних плівок модельних систем

| Тип алюмосилікату | Вміст мінеральної фази, мас. % | Водопоглинання, мас. % | Адитивне водопоглинання, мас. % |
|--------------------|--------------------------------|------------------------|---------------------------------|
| КС-1 просянівський | 15 | 3,24 | 4,99 |
| | 25 | 4,37 | 5,98 |
| | 40 | 7,45 | 7,46 |
| КС-1 глуховецький | 15 | 3,16 | 4,84 |
| | 25 | 4,05 | 5,73 |
| | 40 | 5,21 | 7,06 |
| ПБА-22 | 5 | 2,75 | 4,15 |
| | 10 | 3,34 | 4,80 |
| | 15 | 6,12 | 5,45 |

В невеликих концентраціях системи полімер-алюмосилікат виявляють синергію, що проявляється у зниженні адсорбції парів води порівняно з чистими латексними плівками. Це може пояснюватися ущільненням структури полімерних плівок та частковим зв'язуванням функціональних груп полімеру на мінеральних поверхнях (табл. 4.3).

Збільшення вмісту алюмосилікатів підвищує адсорбційну здатність плівок яка при досягненні певної межі починає перевищувати адитивну, наприклад у випадку систем з 40 мас. % просянівського каоліну або 15 мас. % ПБА-22. Пояснено ще може бути досягненням значення критичної концентрації, при перевищенні якої полімера не вистачає на рівномірне змочування частинок наповнювача і утворення однорідної структури. Як наслідок формуються дефекти або пори, які виступають в ролі центрів адсорбції газоподібної вологи [4].

Висновки до розділу 4

1. Встановлено, що поверхнево-активні речовини при взаємодії з водними дисперсіями мінеральних наповнювачів знижують стабільність останніх. При цьому залежність цього ефекту від концентрації для таких аніонних ПАР як поліакрилат натрію та катіонних як цетилтриметиламоній бромід має екстремальний характер. Значення статичних та динамічних меж текучості при цих концентраціях знижується в 10-12 разів. Неіоногенні ПАР натомість забезпечують монотонне зниження міцності коагуляційної структури. Межі текучості при цьому можуть бути знижені на 60-70 % в діапазоні концентрацій модифікатора 3-5% від маси дисперсного матеріалу.

2. З розгляду подвійних модельних систем алюмосилікат – загущувачі (ксантанова камідь, гідроксиетилцелюлоза, поліакрилова кислота) встановлено що реологічні параметри систем монтмориллоніт-ксантанова камідь та каоліни-поліакрилова кислота характеризуються синергетичною взаємодією. А саме забезпечують підвищення тиксотропності на 85 та 95 %, статичних та динамічних меж текучості в діапазоні 1,6-2,2 разів. Показано, що зв'язок між цими полімерами та

алмосилікатними поверхнями забезпечується за рахунок водневого зв'язку з найбільш вираженим ефектом саме в синеричних парах.

3. Встановлено, що в системах алюмосилікатних суспензій з полімерними латексами структурні межі текучості здебільшого є адитивними, а значення максимальної пластичної та динамічної в'язкостей аномально змінюються. Перші є зниженими у порівнянні з адитивними, а другі – підвищеними.

4. Показано, що найбільш придатними матеріалами для регулювання реологічних властивостей систем вододисперсійних матеріалів є бентонітовий концентрат ПБА-22 та просянський каолін КС-1, оскільки вони здатні утворювати коагуляційні структури з найвищою міцністю з усіх розглянутих матеріалів.

5. Встановлено, що системам алюмосилікатів, в яких присутній полімерний латекс характерне підвищення статичної межі текучості, але воно не виходить за рамки адитивного.

РОЗДІЛ 5

ТЕХНОЛОГІЧНІ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З ВИКОРИСТАННЯМ СИСТЕМ ЗАГУСНИКІВ

Прогнозування ефективності використання загусників можливе лише зі врахуванням сумісності з іншими типовими компонентами воднодисперсійних лакофарбових систем. Раніше було показано, що вплив таких компонентів як поверхнево-активні речовини та наповнювачі докорінно відрізняється з огляду на характер зміни реологічних показників суспензій. В даному розділі вирішується задача визначення впливу окремих компонентів на структурно-механічні властивості лакофарбової системи вцілому, що забезпечує обґрунтоване конструювання таких систем в подальшому.

Основною функцією загусників, як відомо, є забезпечення седиментаційної стабільності неорганічних частинок в складі лакофарбового матеріалу при збереженні оптимального для нанесення на поверхню реологічного профілю. Окремим не менш важливим питанням є вплив загусника на процес плівкоутворення. Оскільки дані компоненти найчастіше являються водоутримувачами і знижують швидкість видалення дисперсного середовища на останніх фазах висихання покриттів, а отже і зменшення ефектів локальної усадки перераховане, в свою чергу зменшує внутрішні напруги і, відповідно, сповільнює формування тріщин [95]. Тим не менш, загусники після виконання своїх функцій залишаються в складі тонкошарового плівкового покриття і певним чином впливають на його експлуатаційні властивості. Окрім того, в деяких випадках для активації загусників необхідно використовувати регулятори рН, здебільшого для зсунення в область від 7 до 9, що дозволяє макромолекулам гідратуватися. Регулятори рН зазвичай є низькомолекулярними основами, іноді іонного характеру. Таким чином, в покриттях залишається помітна частка гігроскопічних полярних речовин, що потенціально є фактором зниження стійкості композиту до дії води та водяної пари і відповідно обмежує області використання таких матеріалів [127]. Отже, встановлення ступеня впливу загусників на кінцеві

експлуатаційні параметри системи є надзвичайно актуальним для визначення діапазону їх застосування і в решті решт, покращення експлуатаційної надійності. Задачею даного розділу є визначення ступеня зміни експлуатаційних властивостей покриттів в присутності обраних систем загусників та оптимізація їх складу.

За результатами роботи планується визначення галузей застосування воднодисперсійних систем з загусниками, що розглядаються. Зокрема, задачею розділу є встановлення найбільш жорсткого типу корозійного середовища, в якому використання систем є можливим.

5.1 Реологічні властивості ВДФ оптимізованого складу

Визначення впливу компонентів складних лакофарбових композицій доцільно проводити використовуючи в якості модельних рецептури, що наближаються до реальних промислових. Це зумовлено багатоконпонентністю таких композицій і можливою кросс-факторною взаємодією, що нівелює цінність підходу визначення попарних взаємодій в системі. Зогляду на сказане, в якості модельної була обрана рецептура з наступними аргументованими змінами [63]:

- в якості диспергуючого агента використано поліакрилат натрію, оскільки він показав свою ефективність в мінімальній концентрації. Його вміст розраховано виходячі з концентрації алюмосилікатних компонентів;
- регулятор рН було виключено з рецептури, оскільки його основне призначення – активація асоціативного загусника, який не використовується в рецептурі;
- з рецептури виключено консервант, який є необов'язковим компонентом;
- з рецептури виключено поліфосфат натрія, який виконує функцію пом'якшувача води, оскільки для цієї рецептури використано демінералізовану воду;
- асоціативний загусник замінено на систему монтмориллоніт:ксантан в співвідношенні 5:1 по масі;

- в рецептурі використано індивідуальний коалесцент Dowanol DpNb замість комплексу добавок, оскільки він забезпечує достатньо повне завершення плівкоутворення та пониження температури склування основного латексу.
- наповнювач Omyacarb замінено на найменш активний каолін – КС-1 Глуховецький з міркувань проектування композиції на вітчизняній сировині;
- з рецептури виключено тальк, оскільки каолін має лускунчасту структуру частинок сам по собі, що забезпечує той же ефект – підвищення ефективності розподілу частинок білого пігменту;
- кількість білого пігмента (діоксиду титану) зменшена до 8 мас. %, що дозволяє одержати білу базу для колерування.

З урахуванням цих змін та перерахунку вагових співвідношень компонентів, складено базову рецептуру (Табл. 5.1). Слід зазначити що в цій системі кількість мінеральних наповнювачів знаходиться в межах виконання умови ОКП<КОКП. Моделювання експлуатаційних властивостей композиту, тим не менше потребує більш детального висвітлення цього питання, що є задачею наступних підрозділів.

Сформульована рецептура відповідає вимогам, які висуваються до рецептур воднодисперсійних матеріалів, що можуть бути використані в якості фасадних фарб, а саме: понижений вміст водорозчинних компонентів, використання стійкого до дії УФ-світла плівкоутворювача та понижений вміст фази наповнювача, що гарантує цілісність покриття [85].

До основних реологічних властивостей, які є значними з технологічної точки зору відносяться статична межа текучості R_{k1} , яка визначає зусилля, необхідне для початку течії та діапазон значень між максимальною статичною та динамічною в'язкостями. Значення динамічної межі R_{k2} , з іншого боку, повинне співвідноситися з напругою зсуву, яка досягається при нанесенні і залежить від обраного методу [145].

Типова реологічна крива, таким чином, може бути закодована чотирьома величинами: R_{k1} , R_{k2} , η_0 , η^* , перша та друга визначають значення напруги зсуву при якій починається течія та течія переходить в режим сталої в'язкості, третя та четверта – значення початкової в'язкості та в'язкості максимально орієнтованої структури. Одержавши співвідношення, які пов'язують значення цих величин зі складом

системи можливо сформулювати повну реологічну модель лакофарбового матеріалу [179].

Для зменшення кількості факторів в моделі було прийнято, що вміст води в системі залишається сталим, співвідношення монтмориллоніт-ксантанова камідь залишається на рівні 4:1, але вміст комплексу загущувача може змінюватися, вміст діоксиду титану є постійним, співвідношення каолін/полімерний латекс залишається незмінним, вміст коалесценту визначається виключно концентрацією латексу. Таким чином, модель містить наступні фактори (вміст): диспергатора (X_1 – варіюється в межах 0-1 мас. %), загущувача (X_2 – варіюється в межах 0 – 10 мас. %), системи наповнювач:латекс:коалесцент (X_3 – відповідно змінюється в діапазоні 66,8-100 мас. %).

Рівняння регресії з урахуванням сумішевих факторів приймає вигляд:

$$Y = aX_1 + bX_2 + cX_3 + dX_1X_2 + eX_2X_3 + fX_1X_3 \quad (5.1)$$

де Y – параметр, який моделюється,

X – фактори, які відповідають вмісту компонентів,

$a-f$ – коефіцієнти регресії.

При цьому:

$$\begin{aligned} X &= X_1 + X_2 + X_3 = 79,5 \% \\ X^2 &= X^2_1 + X^2_2 + X^2_3 = 1; \quad X = X^2 * 100 / 0,795 \end{aligned} \quad (5.2)$$

оскільки вміст води та діоксиду титану є фіксованими і не розглядаються як фактори варіювання.

Варіювання вмісту комплексів для побудови моделі здійснювалося за наступним планом експерименту (Рис. 5.1). При цьому відносно факторів X_1 та X_2 1,00 відповідає максимальному значенню діапазону їх вмісту, а дробові значення – відповідній долі. Нульове значення для X_3 відповідає вмісту 66,8 % в системі, дробові – відповідні в системі 66,8-100.

Результати визначення поверхні відклику параметру $Rk1$ на зміну складу системи (Рис. 5.2) дозволяє стверджувати що найбільш важливим фактором астабілізації системи є присутність диспергатора (поліакрилата натрію). Найбільшим компенсатором цієї дії є вміст комплексу загусника.

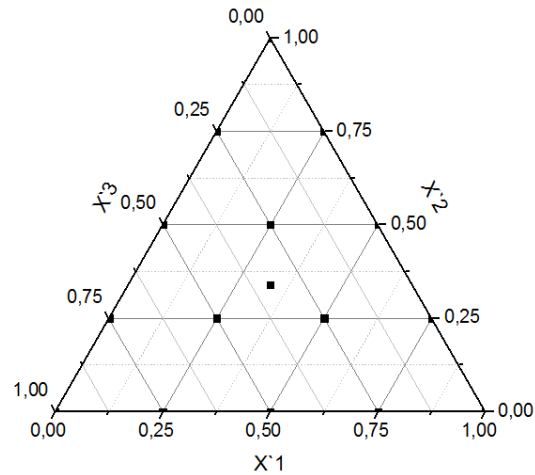


Рисунок 5.1 Симплекс-решітковий план варіювання факторів

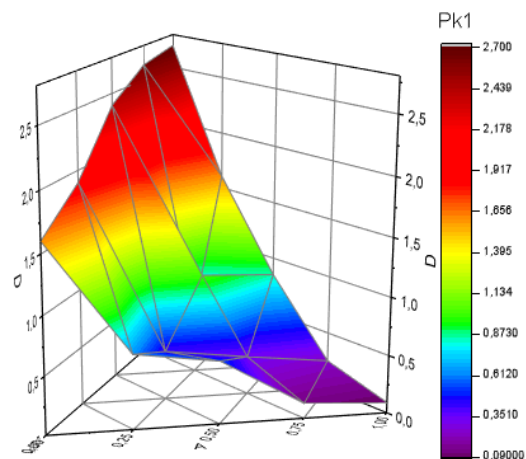


Рисунок 5.2 Поверхня відклику експерименту визначення статичної межі текучості систем

Регресійне рівняння (5.3) за поверхнею відклику підтверджує потенціал поверхнево-активної речовини до зниження значення статичної межі текучості, що може бути зрівноважено використанням системи загусника.

$$Pk1=0,09X_1+2,85X_2+1,04X_3-2,17X_1X_2+1,01X_2X_3-1,22X_1X_3 \quad (5.3)$$

Відповідні рівняння також сформовано і для трьох інших реологічних параметрів.

Оптимізацію системи здійснено з міркування максимізації значень R_{k1} при одночасній мінімізації R_{k2} , мінімізації значень η_0 , η^x . Матеріал за оптимізованою рецептурою (Табл. 5.1) має R_{k1} на рівні 2,74 Па, R_{k2} – 65,00 Па, η_0 , - 12,0 Па*с, η^x – $8,5 \cdot 10^{-3}$ Па*с.

Таблиця 5.1 Базова модельна та оптимізована рецептура лакофарбового матеріалу

| Компонент | Вміст, мас. % | |
|----------------------------------|---------------|---------------------|
| | Базовий склад | Оптимізований склад |
| вода | 12,50 | 12,00 |
| модифікатор (поліакрилат амонію) | 0,18 | 0,12 |
| монтморилоніт | 4,00 | 5,76 |
| ксантанова камідь | 0,40 | 0,58 |
| коалесцент Dowanol DpNb | 3,80 | 3,75 |
| діоксид титану (рутил) | 8,00 | 7,68 |
| каолін КС-1 глуховецький | 24,00 | 23,69 |
| дисперсія латексу Ucar D 450 | 47,12 | 46,42 |

Таким чином, показано що за рахунок використання синергетичної системи загущувачів можливо знизити негативний вплив поверхнево-активних речовин на седиментаційну стабільність системи і зберегти реологічні параметри лакофарбового матеріалу в ефективному робочому діапазоні [133, 134].

Порівняння ефективності загусників проведено з використанням оптимізованої базової рецептури (Табл. 5.1). Синергетичну систему оцінювали з гідроксиетилцелюлозою різних марок: 5000, 10000 та 30000. Ефективну концентрацію цих добавок підбирали з огляду на досягнення прийнятних технологічних параметрів, а саме динамічної в'язкості та в більшій мірі динамічної межі текучості. Слід зауважити, що синергетична система забезпечує в 3-5 разів вищі

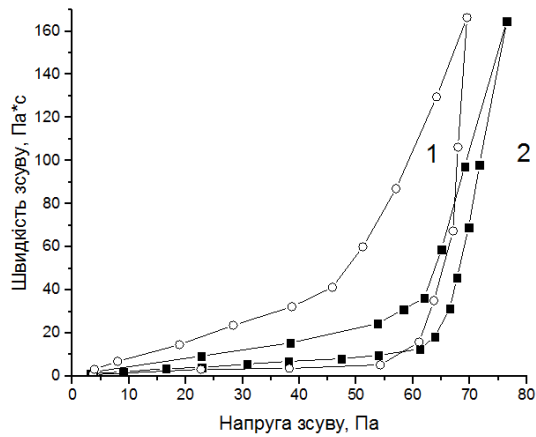
тиксотропні властивості ніж системи на основі модифікованої целюлози, що виражається у відповідно підвищеній площі між кривими прямого та зворотнього ходів (Рис. 5.3.).

Таблиця 5.2 Реологічні властивості базової рецептури з загусниками

| Загусник (вміст, мас. %) | Статична межа текучості R_{k1} , Па | Динамічна межа текучості R_{k2} , Па | Статична в'язкість η_0 , Па*с | Динамічна в'язкість η^x , $\cdot 10^3$ Па*с |
|----------------------------|--|---|---------------------------------------|---|
| синергетична система (6,6) | 2,74 | 65,00 | 12,0 | 8,50 |
| ГЕЦ 5000 (1,5) | 0,36 | 67,20 | 8,0 | 12,00 |
| ГЕЦ 10000 (1,3) | 0,72 | 62,00 | 16,0 | 24,70 |
| ГЕЦ 30000 (0,95) | 1,65 | 66,30 | 18,0 | 56,20 |

Модифікована ГЕЦ, таким чином має підвищену динамічну в'язкість у порівнянні з синергетичними системами, знижену межу плину R_{k1} , що є індикатором меншої седиментаційної стабільності, особливо по відношенню до наповнювачів з грубими розмірами. При збільшенні ступеня полімерізації ГЕЦ підвищує стабільність своєї структури, але при цьому підвищується показники динамічна в'язкість, що є технологічно небажаним фактором і може вплинути на рівномірність нанесення покриття при фіксованій швидкості [131].

Отже, основними перевагами синергетичного загусника є високі тиксотропність його гібридної коагуляційно-асоціативної структури, яку він створює, і статична межа текучості, що забезпечують седиментаційну стабільність лакофарбових матеріалів під час зберігання.



1 – оптимізована синергетична система загусників (ММТ-ксантан);

2 – на основі гідроксиетилцелюлози 3000.

Рисунок 5.3 Реологічні властивості ВДФ на основі загущувачів.

5.2 Технологічні властивості лакофарбових матеріалів з використанням синергетичної системи загусників

Наряду з реологічними властивостями існує ряд технологічних параметрів, які визначають якість лакофарбової системи. До них можна віднести максимальну товщину вологого шару покриття, адгезію до ряду субстратів будівельного призначення: (цегли, бетонів, гіпсу), кут змочування, поверхневу енергію, вологопоглинання тощо [152].

З рахунок підвищення статичної межі текучості і високої тиксотропності системи, рівновага між міцністю та гравітаційним навантаженням досягається при більших масах шару у випадку синергійних загусників (Табл. 5.3). При підвищенні молекулярної маси гідроксиетилцелюлози спостерігається закономірне підвищення товщини максимального вологого шару, що добре корелює з підвищенням загальної тиксотропності системи та меж статичної плинності (пор. з Табл. 5.2) [132].

Вцілому синергетична система дозволяє одержати підвищення максимальної товщини вологого шару в 1,5-2 рази у порівнянні зі звичайним загусником – гідроксиетилцелюлозою, що дозволяє зменшити кількість шарів покриття і є актуальним при одержанні порівняно товстошарових матеріалів.

Таблиця 5.3 Максимальна товщина вологого шару на склі

| Загусник | Вміст загусника, мас. % | Максимальна товщина волового шару, мм |
|--------------------------------------|----------------------------|--|
| синергетична система ММТ- ксантан | 6,6 | 0,6 |
| ГЕЦ 5000 | 1,5 | 0,25 |
| ГЕЦ 10000 | 1,3 | 0,30 |
| ГЕЦ 30000 | 0,95 | 0,35 |

Встановлено, що адгезія покриттів до субстратів з різними властивостями поверхового шару певним чином корелює з водо утримуючою здатністю системи. Газобетон з надзвичайно розвиненою пористою структурою збіднює вологий шар покриття на фазу плівкоутворювача, що зменшує адгезію покриттів. Цей ефект найбільш виражений у низькомолекулярних марок целюлози і є порівняним у синергетичної системи та високомолекулярної ГЕЦ [81, 87].

Таблиця 5.4 Адгезія покриттів (бали) до ряду субстратів будівельного призначення

| Субстрат | Синергетична система ММТ-ксантан | ГЕЦ 5000 | ГЕЦ 10000 | ГЕЦ 30000 |
|------------------|--|----------|-----------|-----------|
| газобетон | 2 | 3 | 3 | 2 |
| силікатна цегла | 1 | 2 | 1 | 1 |
| керамічна цегла | 1 | 1 | 1 | 1 |
| бетон | 1 | 1 | 1 | 1 |
| гіпсокартон | 1 | 2 | 1 | 1 |
| акриловий камінь | 1 | 1 | 1 | 1 |

Стійкість покриття до дії факторів зовнішнього атмосферного середовища визначається, в тому числі, спорідненістю його до рідкої та пароподібної вологи,

здатністю порової структури до взаємодії з нею та наявністю водорозчинних речовин в складі. Зокрема, волопоглинання є важливим параметром, який пов'язаний з проникністю матеріалу по відношенню до парів води. Дані по цьому параметру для покриттів товщиною 130-150 мкм наведені в (Табл. 5.5).

Не дивлячись на те, що до складу синергетичної системи входить монтмориллоніт з доволі високою адсорбційною здатністю поверхні, його активні по відношенню до молекул води функціональні групи найвірогідніше блокуються при взаємодії з іншими компонентами лакофарбової системи.

Уваги заслуговує те що при збільшенні молекулярної маси гідроксиетилцелюлози водопоглинання покриттів знижується, що вірогідно обумовлене зниженням рухливості її макромолекулярних ланцюгів при збільшенні ступеня полімеризації.

При контакті з крапельною водою синергетична система знов таки демонструє знижені показники абсорбції води (Табл. 5.5), в той час як системи на основі целюлозного загусника за рахунок відносно високого вмісту органічного компонента мають в 1,2-1,5 разів підвищену здатність до водопоглинання.

Таблиця 5.5 Гідрофільні властивості вільних плівок

| Загусник | Водопоглинання, мг/г | Кут змочування водою, град | Вологопоглинання, мг/г |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| плівка на основі латексної дисперсії | 15,0 | 78 | 14,0 |
| синергетична система ММТ-ксантан | 17,0 | 72 | 16,0 |
| ГЕЦ 5000 | 19,50 | 64 | 34,5 |
| ГЕЦ 10000 | 27,0 | 68 | 29,0 |
| ГЕЦ 30000 | 36,0 | 67 | 28,0 |

Низьке значення водопоглинання у ГЕЦ 5000 найбільш ймовірно викликане ефектом вимивання частини цього загусника при тривалій витримці покриття в рідкій воді.

Окрім впливу на спорідненість системи до рідкої води в об'ємі, загусники впливають на і на поверхневу енергію покриттів, що виражається у зміні кута змочування їх водою (Табл. 5.5).

В цілому, введення полярних загусників знижує гідрофобність покриттів у порівнянні з цим показником для чистого латексного лаку. Враховуючи достатньо високе значення похибки, яке складає $\pm 3^\circ$, залежність цього параметру від молекулярної маси целюлози не є очевидним. Однак, ймовірним поясненням підвищеного у порівнянні з ГЕЦ значення кута змочування при використанні синергетичної системи є орієнтуюча дія поверхні алюмосилікатної частини загусника [118, 136].

5.3 Експлуатаційні властивості покриттів з використанням комплексної системи загусників

Перелік найбільш суттєвих експлуатаційних параметрів, які розглядаються в роботі визначається вірогідним застосуванням покриття. Оскільки планується, що даний матеріал буде використовуватися не тільки як фарба для внутрішніх робіт, але і повноцінна лакофарбова система для оздоблення фасадів, випробування включають стійкість до дії ультрафіолетового випромінювання, сольового туману, проникність по відношенню до пароподібної води та зносостійкість. Причому останній параметр визначається методом зносу під дією частинок кварцу, що більш відповідає реальним умовам експлуатації ніж метод Табера [118].

Під дією ультрафіолетового випромінювання змінюється рід технічних показників покриття (Табл. 5.6), зокрема за рахунок фотодеструкції акрилового полімери знижується неполярна складова енергії його поверхні, підвищується загальне волопоглинання.

Присутність бар'єрного наповнювача дещо екранує дію ультрафіолетової радіації, хоча полярність поверхні підвищується. Більш виражено це відбувається у целюлозних систем. Вологопоглинання у композицій з використанням целюлози підвищується на 20-35 % у порівнянні з вихідним. Композиції з синергетичною системою характеризуються підвищенням цього показника на рівні 21 мас. %. Композиції без загусника характеризуються пониженим значенням вологопоглинання, що може бути пояснене тим фактом, що при руйнуванні поверхневого шару структури доступність відносно гідрофільних макромолекул загусника конденсаційній воді значно підвищується [19, 98].

Таблиця 5.6 Гідрофільні властивості вільних плівок під дією УФ-радіації та сольового туману

| Загусник | Кут змочування водою, град | Вологопоглинання, мг/г |
|--------------------------------------|----------------------------|-------------------------|
| плівка на основі латексної дисперсії | 78/45/62/57 - * | 14,0/16,80/18,20/26,8 |
| синергетична система (ММТ-ксантан) | 72/52/60/55 | 16,0/19,50/20,60/28,90 |
| ГЕЦ 5000 | 64/44/56/52 | 34,50/41,40/38,30/47,40 |
| ГЕЦ 10000 | 68/45/55/50 | 29,0/36,00/39,20/48,05 |
| ГЕЦ 30000 | 67/44/56/54 | 28,0/38,00/37,70/50,40 |

* - без впливу / УФ-радіація (28 діб) / дія сольового туману (5 діб / 10 діб)

Сольовий туман є одним з основних факторів при руйнуванні покриттів в приморських регіонах. Окрім дії конденсаційної води, яка може спричиняти меління, електроліти справляють помітну корозійну дію. При випробуванні систем з різними загусниками встановлено що як базова латексна система, так і системи зі вмістом загусників досить швидко руйнуються в стандартних умовах випробування (Табл.

5.6). В якості індикативного показника обрано кут змочування водою та вологопоглинання покриттів [82, 177].

З аналізу показників вологопоглинання покриттів очевидно, що вплив сольового туману на дефектність структури покриття більш виражений ніж ультрафіолетового випромінювання. Найбільш виразним він залишається у випадку гідроксиетилцелюлози різних марок.

Встановлено, що у випадку використання синергетичної системи спостерігається суттєве підвищення бар'єрної здатності лакофарбової композиції (Табл. 5.7). Поясненням цього ефекту може бути лускунчаста форма частинки наповнювача, що підвищує дифузійний шлях молекул води.

Таблиця 5.7 Паропроникність вільних плівок лакофарбового матеріалу товщиною 120 μm

| Композиція | Паропроникність, $\text{г}\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot\text{год}\cdot\text{Па}\times 10^{-15}$ |
|--------------------------------------|--|
| Плівка на основі латексної дисперсії | 22 |
| З синергетичною системою | 3,5 |
| З ГЕЦ 5000 | 24 |
| З ГЕЦ 10000 | 26 |
| З ГЕЦ 30000 | 25 |

Підвищення проникності по відношенню до пароподібної води у випадку композитів з целюлозним загусником пояснюється відносним збільшенням коефіцієнту її сорбції, що підтверджується значеннями вологопоглинання [102, 106, 128, 147, 176].

Наявність лускунчастих частинок також впливає на зносостійкість покриттів, а саме знижує втрати товщини у порівнянні як з системами що містять гідроксиетилцелюлозу, так і з системами без загусника (Рис. 5.4)

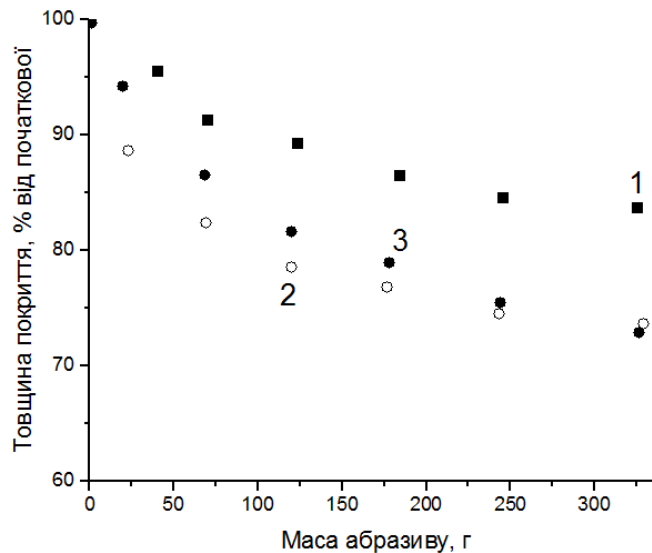


Рисунок 5.4 Зносостійкість покриттів: 1 – з синергетичною системою; 2 – з ГЕЦ 10000; 3 – без загусника

З іншого боку, різниця між незагущеними композиціями та тими, що містять ГЕЦ 10000 знаходиться в межах похибки вимірювання практично на всьому інтервалі випробування за виключенням першого сегменту кривої, що може бути пояснено зменшенням міцності поверхневого шару внаслідок вмісту гідрофільної фракції.

Висновки до розділу 5

1. Показано, що на основі силікатних матеріалів вітчизняного походження з врахуванням їхньої структурної будови та енергетичних властивостей поверхні, можна створити ефективні ВДФ при за оптимізації в складі кількості та природи ПАР, загусників, наповнювачів та полімерного латексу;

2. Встановлено, що синергетична система ксантанового полісахарида з бентонітовою глиною та поліакрилової кислоти з просянівським каоліном на 80 та 102 % збільшують тикостропію, тобто мають найкращі синергетичні властивості за взаємодії та, як результат, реалізують найбільш виражені реологічні властивості в наповнених силікатами суспензіях із їхнім вмістом;

3. Здійснено оптимізацією співвідношення компонентів рецептури ВДФ трьох компонентів рецептури ВДФ за відкликом чотирьох реологічних показників,

що дозволило дало змогу зменшити динамічну в'язкість оптимізованої рецептури в 8 разів, підвищити тиксотропність системи у 2,7 разів, при за незмінних показників динамічної межі текучості покращення реологічної стабільності системи додатково підтверджується зростанням статичної межі текучості в 2 рази відносно рецептури порівняння на основі ГЕЦ 30000;

4. Показано, що використання синергетичної системи забезпечує одержання покриттів з покращеними показниками адгезії, стійкості до УФ-випромінювання (на 70–80 %), дії сольового туману (на 90 %), та стирання (на 10–15 %) у порівнянні зі стандартним;

5. Розроблено технологічний регламент та проекту на виробництво дослідної партії воднодисперсійної фарби для внутрішніх робіт із використанням синергетичної системи загусників на базі ДП «Колоран» при Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України.

ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему розроблення ефективних воднодисперсних лакофарбових матеріалів із можливістю прогнозування та контролю їхніх реологічних властивостей додаванням у систему синергетичних пар силікатних наповнювачів і загусників у присутності ефективних ПАР.

1. З використанням інструментальних методів фізико-хімічного аналізу (ІЧ-спектроскопії, рентгеноструктурного та рентгенофлуоресцентного аналізів, седиментаційного методу, мікрофотографії) проведено комплексне оцінювання хімічного та мінералогічного складу, розміру і форми часток, наявності на поверхні силікатів активних центрів, придатності застосування в якості ефективних модифікаторів структурно-механічних властивостей фарб.

2. Встановлено, що за особливостями кристалічної будови, мінералогічного складу, анізотропії, наявністю активних центрів на поверхні та її енергетичного стану, здатності до адсорбції води із досліджуваних силікатів найбільш перспективними є просянівський і глуховецький каоліни та бентонітова глина. Питома ефективна поверхня по воді — 34,5–137,8 м²/г, змочуваність — 0,48–0,56, умовний tg δ — 0,114–0,218 і олієємність — 41–53 г/100 г.

3. Досліджено реологічні властивості водних дисперсій силікатів у присутності ПАР — модифікаторів поверхні, загусників та полімерного латексу. Встановлено особливості процесів взаємодії, надано їхнє кількісне оцінювання в частині участі функціональних груп каолінів і бентонітів та зміни структурно-механічних властивостей на їхній основі.

4. Визначено оптимальну концентрацію та склад модифікатора поверхні силікатів. Це поліакрилат амонію, який у кількості 0,5 мас. % найефективніше знижує адсорбційно-коагуляційну структуру алюмосилікатів та гідроалюмосилікату (на 50 % та 28 % відповідно знижує показники динамічної в'язкості).

5. Встановлено, що синергетична система ксантанового полісахариду з бентонітовою глиною та поліакрилової кислоти з просянівським каоліном на 80 та

102 % збільшують тикостропію, тобто мають найкращі синергетичні властивості за взаємодії та, як результат, реалізують найбільш виражені реологічні властивості в наповнених силікатами суспензіях із їхнім вмістом.

6. Здійснено оптимізацією співвідношення компонентів рецептури ВДФ трьох компонентів рецептури ВДФ за відкликом чотирьох реологічних показників, що дало змогу зменшити динамічну в'язкість оптимізованої рецептури в 8 разів, підвищити тиксотропність системи у 2,7 разів, за незмінних показників динамічної межі текучості покращення реологічної стабільності системи додатково підтверджується зростанням статичної межі текучості в 2 рази відносно рецептури порівняння на основі ГЕЦ 30000.

7. Виявлено, що рецептура оптимізованого лакофарбового покриття з вмістом у рецептурі синергетичної пари бентонітова глина–ксантан мають кращу адгезію до різних субстратів будівельного призначення та показники опору дії УФ-опромінення (на 70-80 %), сольового туману (на 90 %) та зносостійкості (на 10-15 %), товщини волого шару (на 35-45 %) у порівнянні зі стандартними.

8. Розроблено проект технічних умов і технологічний регламент на випуск дослідної партії покриття для внутрішніх робіт із використанням синергетичної системи загусників на базі ДП «Колоран» при Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України в об'ємі 15 тон.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Бассел С. Новое экологическое решение: как минеральные наполнители могут помочь снизить содержание ЛОС в лакокрасочных материалах. Лакокрасочные материалы и их применение. 2010. № 1–2. С. 47–51.
2. Bleuzen M., Signoret F., Chaillox L., Trapani A., Rodionov D. Продление срока службы покрытий для минеральных оснований. Новая акриловая технология для превосходной долговечности наружных покрытий. Лакокрасочные материалы и их применение, 2012. № 1–2. С. 52–56.
3. Брок Т., Гротэклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям. 2-е изд. стереотип. М.: Пэйнт-Медиа. 2007. 548 с.
4. Везенцев А. И., Воловичева Н. А. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин. Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т. 7. № 4. С. 639–643.
5. Виробництво / Донбаснерудпром. URL: <http://www.dnpkaolin.com.ua/index.php?id=4062&show=15014> (дата звернення: 15.01.2021).
6. Водно-дисперсионная композиция: пат. RU2366677C1: МПК7 C09D 5/02; № 2212423; заявл. 19.05.2008; опубл. 10.09.2009.
7. Водно-дисперсионная краска: пат. RU2188217C2: МПК7 C09D 5/08; C09D 125/04; № 2017123399; заявл. 06.05.2000; опубл. 27.10.2002.
8. Волластонит FW 635, формула свойства описание продажа – Торговый дом кристалл – Химия высшей пробы. URL: http://www.himmir.ru/catalog/catalog-productsii/pigm_new/vol_635.html (дата звернення: 20.01.2021).
9. Всесторонний обзор существующих в Европе законодательных норм по ЛОС / под ред. Э. Трейва. Таллин: Хэмпель, 2008. 6 с.
10. ГОСТ 9.401-91. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость

- 159 к воздействию климатических факторов. [Действующий от 1992-06-30]. Изд. офиц. Москва: Издательство стандартов, 1991. 103 с.
11. ГОСТ 9.403-80. (СТ СЭВ 5260-85) Единая система защиты от коррозии и старения (ЕСЗКС). Покрyтия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей. [Действующий от 1982-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1980. 6 с.
 12. ГОСТ 9450-76. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников. [Действующий от 1977-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1976. 33 с.
 13. ГОСТ 16680-79. Каолин обогащенный. Метод определения белизны. [Действующий от 1981-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1979. 4 с.
 14. ГОСТ 20.57.406-81. Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. [Действующий от 1982-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1981. 131 с.
 15. ГОСТ 22372-77. Материалы диэлектрические. Метод определения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь в диапазоне частот от 100 до $5 \cdot 10(6)$ Гц. [Действующий от 1978-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1978. 19 с.
 16. ГОСТ 6589-74. Матеріали лакофарбні. Метод визначення ступеня перетира приладом «клин» (гриндометром). Взамін ГОСТ 6589-57. [Чинний від 1974-01-01].
 17. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. [Действующий от 1974-07-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1973. 5 с.
 18. ГОСТ 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе. [Действующий от 1974-07-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1973. 6 с.

19. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. [Действующий от 1979-01-01]. Изд. офиц. Москва: Государственный комитет СССР по стандартам, 1979. 10 с.
20. ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. [Действующий от 1975-01-01]. Изд. офиц. Москва: Министерство химической промышленности СССР, 1975. 6 с.
21. ГОСТ 8784-75. Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости. [Действующий от 1976-01-01]. Изд. офиц. Москва: Министерство химической промышленности СССР, 1976. 9 с.
22. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: монография. М.: Мир, 1970. 408 с.
23. Дорогань Н. О. Білий портландцемент на основі збагаченої сировини при комбінованому способі виробництва : дис. ... канд. техн. наук. Київ. 2016. 253 с.
24. Дерягин Б. В. Определение удельной поверхности пористых тел по скорости капиллярной пропитки. Коллоидный журнал. 1946. Т. 8. С. 27
25. Дерягин Б. В., Захаваева Н. Н., Талаев М. В. Прибор для определения коэффициента фильтрации и капиллярной пропитки пористых и дисперсных тел. М.: Акад. наук СССР, 1955. 9 с.
26. ДСТУ 3584.0-97 Матеріали для керамічної промисловості. Загальні вимоги до методів хімічного аналізу. [Чинний від 1998-07-01]. Вид. офіц. Київ: Держспоживстандарт України, 1998. 11 с.
27. ДСТУ ISO 4618:2014. Фарби та лаки. Терміни та визначення понять (ISO 4618:2006, IDT) / пер. і наук.-техн. ред.: С. Гонтарь, А. Громов, В. Дмитренко, Т. Караваєв, Ю. Кожина, В. Крамаренко та ін. [Чинний від 2015-01-01]. Вид. офіц. Київ: Мінекономрозвитку України, 2014. 55 с.
28. Ермилов П. И., Индейкин Е. А., Толмачев И. А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 198 с.
29. Зауэр Ф. Консерванты для экологически безопасных покрытий. Лакокрасочные материалы и их применение. 2009. № 1–2. С. 70–71.

30. Зеemann У. Внутритарные консерванты для водных систем. От соединений ртути к экологически безопасным продуктам. Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. № 1–2. С. 28–33.
31. Зомборн Р. Добавки. 2-е изд., стереотип; пер. с нем. М.: Пейнт–Медиа, 2007. 88 с.
32. Кадошников В. М., Шехунова С. Б., Задвернюк Г. П., Маничев В. И. Аутигенные минералы бентонитовой глины Черкасского месторождения. Мінералогічний журнал. 2013. № 35. С. 54.
33. Караваев Т. А. Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка: монографія. Київ: Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2015. 288 с.
34. Караваев Т. А. Комплексная оценка свойств карбонатных наполнителей для водно-дисперсионных красок. Специализированный технологический форум [ColorMix Украина 2012] (г. Киев, 26–27 апреля 2012 г.,). К.: Funky PR Company, 2012. С. 53.
35. Караваев Т. А., Осика В. А., Комаха В. О., Калуга Н. В., Ткачук В. В., Сікорський О. О. Процеси хімічної взаємодії в системі мінеральний наповнювач–модифікатор–плівкоутворювач. Питання хімії та хімічної технології. 2019. № 6. С. 83–91. DOI: 10.32434/0321-4095-2019-127-6-83-91
36. Караваев Т. Перспективи застосування крейди українських родовищ як наповнювача вододисперсійних фарб. Товарознавство і торговельне підприємництво: дослідження, інновації, освіта: матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. (Київ. нац. торг.-екон. ун-т, м. Київ, 6–7 квітня 2011 р.) С. 220–223.
37. Караваев Т. А. Порівняльна оцінка силікатних наповнювачів для вододисперсійних фарб. Композиційні матеріали: матеріали V Міжнар. наук.-техн. вебконф. (НТУУ «КПІ», м. Київ, 2010). С. 59–62.
38. Караваев Т., Свідерський В. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні. Товари і ринки. 2011. Т. 2. № 12. С. 18–26. Караваев Т. А., Свідерський В. А. Реологічні властивості систем каолін – водна дисперсія латексу. Кераміка: наука и жизнь, 2011. № 1(11). С. 4–11.

39. Караваєв Т. А., Свідерський В. А., Черняк Л. В. Реологія водних дисперсій модифікованих мінеральних наповнювачів. Композиційні матеріали: матеріали VIII Міжнар. наук.-техн. вебконф. (НТУУ «КПІ», м. Київ, березень–квітень 2014 р.). С. 198–202.
40. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия. 1988. 272 с.
41. Катрук Д. С. Основи технологій одержання композитів на основі поліестер-полівінілхлоридних зв'язних: дис. ... канд. техн. наук. Львів, 2018. 199 с.
42. Краски, покрытия и растворители / под ред. Д. Стойе, В. Фрейтага; пер. с англ. СПб.: Профессия, 2007. 526 с.
43. Кучерина А. Пеногасители и деаэратеры от ВУК-Chemie. Украинский лакокрасочный журнал. 2007. № 9. С. 36–39.
44. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / пер. с англ.; под ред. Р. Ламбурна. СПб.: Химия, 1991. 512 с.
45. Латышев Ю. В. Физико-химические свойства и методы исследования диоксида титана. М.: НИИТЭхим, 1987. 48 с.
46. Лецкий Д. В., Вурзель С. В. Бициды для лакокрасочных материалов. Лакокрасочные материалы и их применение. 2005. № 12. С. 20–22.
47. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. К.: Наукова думка, 1979. 196 с.
48. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров: монография. М.: Химия, 1977. 304 с.
49. Методы анализа пигментов и пигментированных материалов / под ред. И. П. Добровольского. М.: НИИТЭхим, 1984. 111 с.
50. Миронюк О. В. Фомування щільних тонкошарових структур у системі полімер–алюмосилікат–карбонат: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Київ, 2011. 24 с.
51. Мюллер Б., Пот У. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / пер. с нем. С. А. Яковлева, под ред. А. Д. Яковлева. М.: Пэйнт-Медиа, 2007. 237 с.

52. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. П. Г. Бабаевского. М.: Химия, 1981. 736 с.
53. Никитин Ю. И., Петасюк Г. А. Методы, приборы и результаты определения удельной поверхности алмазных порошков. Сверхтвердые материалы. 2008. № 1. С. 365–368.
54. Носенко А. А., Половнева С. И. Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов. Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7. № 2. С. 113–121. DOI: 10.21285/2227-2925-2017-7-2-113-121
55. Петровский А. Ф., Менайлюк А. И., Дмитриева Н. В., Попов О. А. Исследование и апробация украинских бентонитов при горизонтально-направленном бурении. Всеукраинский научно-технический и производственный журнал «Строительные материалы и изделия». 2007. № 5. С. 14–19.
56. Полевич О. В., Чуенко О. В., Цимбал В. О. Вибір рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для визначення складу твердих геологічних зразків. Вісник Харківського національного університету. 2013. № 1049. С. 43–47.
57. Санжаровский А. Т., Епифанов Г. И. Внутренние напряжения в покрытиях и экспериментальные методы изучения внутренних напряжений в полимерных и лакокрасочных покрытиях. Высокомолекулярные соединения. 1960. Т. 2. № 11. С. 1703–1708.
58. Пристрій для визначення характеристик змочування порошкових дисперсних матеріалів: пат. № 51188 Україна: МПК (2006) G01N 15/02, G01N 13/00; заявл. 18.12.2009; опубл. 12.07.2010, Бюл. № 13/2010.
59. Свідерський В. А., Караваєв Т. А. Реологічні властивості систем каолін-водна дисперсія латексу. Керамика: наука и жизнь. 2011. С. 4–11.
60. Свидерский В. А., Миронюк А. В., Сикорский А. А., Караваев Т. А. Реологическое поведение водных суспензий талька. Восточно-Европейский журнал передовых технологий. 2012. № 6/6 (60). С. 12–15.

61. Свідерський В. А., Сікорський О. О., Миронюк О. В. Вплив поверхнево-активних добавок на реологічну поведінку водних суспензій воластоніту. Східно-Європейський журнал передових технологій. 2013. № 2/6 (62). С. 55–58.
62. Свон П. Основные принципы выбора коалесцента при разработке современных водно-дисперсионных красок. Лакокрасочная промышленность. 2009. № 1–2. С. 24–26.
63. Скороходова О. Н., Казакова Е. Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. М.: Пэйнт–Медиа, 2005. 168 с.
64. Сороков А. В. и др. Методы оценки противокоррозионной эффективности лакокрасочных покрытий. Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. № 24. С. 68–75.
65. Судовцова Л. Реологические добавки от ВУК–Chemie. Украинский лакокрасочный журнал. 2007. № 10. С. 28–33.
66. Типичные показатели качества микроталька МИТАЛ® серии «СУПЕР», сорт «99». ГЕОКОМ, 2020. URL: <https://geokom.com/storage/files/kEz6uT3UTLkYpTuC9ryi5KrlSt8Ve8L8OgJW70zW.pdf> (дата звернення: 12.01.2021).
67. Тодосійчук Т. Т. Адсорбція сумішей полімерів на твердих поверхнях: автореф. дис. канд. техн. наук. Київ, 2002. 34 с.
68. Толмачев И. А., Верхованцев В. В. Новые водно-дисперсионные краски. Л.: Химия, 1979. 198 с.
69. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен. М.: Пэйнт-Медиа, 2011. 176 с.
70. Харченко О. О., Глуховський І. В., Свідерський В. А. Дослідження впливу активного наповнювача на властивості силікатних композицій. Вісник Вінницького політехнічного інституту. 2015. № 5. С. 22–25.
71. Ходаков Г. С. Метод измерения удельной поверхности порошков по фильтрации газа. Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 2. С. 280–282.

72. Яковлев А. Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л.: Химия, 1981. 352 с.
73. Abdullah S., Azizi A., Yahya E., Sauki A., Ghazali N. A., Jamaludin S. K., Mohamad Daud A. R. The Effects of Particle Size and Viscosity on Settling Behaviour and Rheological Performance of Isopropyl Laurate Drilling Fluid. *Advanced Materials Research*. 2015. Vol. 1113. P. 161–167. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1113.161.
74. Abramenkov A. D. et al. Research on diffusion of Mo substrate atoms into Ti and Cr thin films by secondary ion-ion emission method. National Scientific Centre Kharkov Institute of Physics and Technology. 2012. 3 p.
75. Additives for coatings / Edited by J. Bielemann. Weinheim: Wiley–Vch Verlag GmbH. 2000. 372 p.
76. Akpan E. U., Enyi G. C., Nasr G. G. Enhancing the performance of xanthan gum in water-based mud systems using an environmentally friendly biopolymer. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*. 2020. DOI: 10.1007/s13202-020-00837-0.
77. Alade O. S., Al Shehri D. A., Mahmoud M. Investigation into the effect of silica nanoparticles on the rheological characteristics of water- in- heavy oil emulsions. *Petroleum Science*. 2019. № 16. P. 1374–1386. DOI: 10.1007/s12182-019-0330-x.
78. ALFA S.R.L. Water-borne coatings what are the future global trends. ALFA S.R.L. 2018. URL: <https://www.alfadispenser.com/2018/10/22/water-borne-coatings-what-are-the-future-global-trends> (дата звернення: 03.02.2021).
79. Allo W. A., Murray H. H. Mineralogy, chemistry and potential applications of a white bentonite in San Juan province, Argentina. *Applied Clay Science*. 2004. Vol. 25. № 3–4. P. 237–243. DOI: 10.1016/j.clay.2003.10.003.
80. Al-Yaari M., Al-Sarkhi A., Hussein I. A., Chang F., Abbad M. Flow characteristics of surfactant stabilized water-in-oil emulsions. *Chemical Engineering Research and Design*. 2014. Vol. 92. № 3. P. 405–412. DOI: 10.1016/j.cherd.2013.09.001.

81. Arai K., Shikata T. Hydration/Dehydration Behavior of Hydroxyethyl Cellulose Ether in Aqueous Solution. *Molecules*. 2020. Vol. 25. № 20. P. 4726. DOI: 10.3390/molecules25204726.
82. Arukalam I. O., Oguzie E. E., Li Y. Nanostructured superhydrophobic polysiloxane coating for high barrier and anticorrosion applications in marine environment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2018. Vol. 512. P. 674–685. DOI: 10.1016/j.jcis.2017.10.089.
83. Azha S. F., Shahadat M., Ismail S. Acrylic polymer emulsion supported bentonite clay coating for the analysis of industrial dye. *Dyes and Pigments*. 2017. Vol. 145. P. 550–560. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.05.009.
84. Baroña G. N. B., Lim J., Choi M., Jung B. Interfacial polymerization of polyamide-aluminosilicate SWNT nanocomposite membranes for reverse osmosis. *Desalination*. 2013. Vol. 325. P. 138–147. DOI: 10.1016/j.desal.2013.06.026.
85. Bellotti N., Deyá C. Waterborne functional paints to control biodeterioration. *Handbook of Waterborne Coatings*. 2020. P. 155–179. DOI: 10.1016/b978-0-12-814201-1.00007-x.
86. Benyounes K., Mellak A., Benchabane A. The Effect of Carboxymethylcellulose and Xanthan on the Rheology of Bentonite Suspensions. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. 2010. Vol. 32. № 17. P. 1634–1643. DOI: 10.1080/15567030902842244.
87. Bharathidasan T., Kumar S. V., Bobji M. S., Chakradhar R. P. S., Basu B. J. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 241–250. DOI: 10.1016/j.apsusc.2014.06.101.
88. Bhavsar R. A., Nehete K. M. Rheological approach to select most suitable associative thickener for water-based polymer dispersions and paints. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2019. DOI: 10.1007/s11998-019-00194-6.

89. Bishop J. L. Infrared Spectroscopic Analyses on the Nature of Water in Montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*. 1994. Vol. 42. № 6. P. 702–716. DOI: 10.1346/ccmn.1994.0420606.
90. Boluk Y., Zhao L., Incani V. Dispersions of Nanocrystalline Cellulose in Aqueous Polymer Solutions: Structure Formation of Colloidal Rods. *Langmuir*. 2012. Vol. 28. № 14. P. 6114–6123. DOI: 10.1021/la2035449.
91. Brusentsova T. N. et al. Far infrared spectroscopy of carbonate minerals. *American Mineralogist*. 2010. Vol. 95. P. 1515–1522. DOI: 10.2138/am.2010.3380.
92. Burlatsky S. F., Atrazhev V. V., Dmitriev D. V., Sultanov V. I., Timokhina E. N., Ugolkova E. A., Tulyani S., Vincitore A. Surface tension model for surfactant solutions at the critical micelle concentration. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2013. Vol. 393. P. 151–160. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.020.
93. Casson N. A Flow Equation for Pigment-Oil Suspensions of the Printing Ink Type. *Rheology of Disperse Systems*. 1959. P. 84–104.
94. Chibowski E., Hołysz L., Szcześ A. Application of Thin-layer Wicking Method for Surface Free Energy Determination. *Surface Innovations*. 2017. Vol. 5. № 1. P. 9–20. DOI: 10.1680/jsuin.16.00029.
95. Chiririwa H., Gwebu S. S. The Effect of Hydroxyl Ethyl Cellulose (HEC) and Hydrophobically-Modified Alkali Soluble Emulsions (HASE) on the Properties and Quality of Water Based Paints. *World Academy of Science, Engineering and Technology, International Journal of Physical and Mathematical Sciences*. 2016. № 3.
96. Dang-Vu T., Hupka J. Characterization of porous materials by capillary rise method. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*. 2005. № 39. P. 47–65.
97. Du C., Zhou G., Wang H., Chen X., Zhou J. Depth profiling of clay–xanthan complexes using step-scan mid-infrared photoacoustic spectroscopy. *Journal of Soils and Sediments*. 2010. Vol. 10. № 5. P. 855–862. DOI: 10.1007/s11368-010-0225-3.
98. Eftimov P., Stefanova N., Lalchev Z., Georgiev G. A. Effect of hydrophilic polymers on the wettability, static and dynamic, of solid substrate covered by confluent monolayer

- of air-damaged SIRC cells. *Biotechnology & Biotechnological Equipment*. 2015. Vol. 29. № 2. P. 390–394. DOI: 10.1080/13102818.2014.997541.
99. Elizabeth Jablonski, Tom Learner, James Hayes, Mark Golden. Conservation Concerns for Acrylic Emulsion Paints: A Literature Review. *Tate Papers*. 2004. URL: <https://www.tate.org.uk/research/publications/tate-papers/02/conservation-concerns-for-acrylic-emulsion-paints-literature-review> (дата звернення: 08.02.2021).
100. Eugene c. Bingham. *Fluidity And Plasticity*. 1922. 463 p.
101. Farrokhpay S., Morris G. E., Fornasiero D., Self P. Titania pigment particles dispersion in water-based paint films. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2006. Vol. 3. № 4. P. 275–283. DOI: 10.1007/s11998-006-0023-4.
102. Felton L. A. Characterization of coating systems. *AAPS PharmSciTech*. 2007. Vol. 8. № 4. P. 258–266. DOI: 10.1208/pt0804112.
103. Fengwei Xu, Elena Kurskaya, Tatyana Matseevich The calculation scheme for prediction of viscosity for polymeric nano-suspensions. *AIP Conference Proceedings*. 2017. № 1839. P. 020005. DOI: 10.1063/1.4982370.
104. Fonnum G., Bakke J., Hansen F. K. Associative thickeners. Part I: Synthesis, rheology and aggregation behavior. *Colloid & Polymer Science*. 1993. Vol. 271. № 4. P. 380–389. DOI: 10.1007/bf00657419.
105. Garcia-Hernandez A., Lobato-Calleros C., Vernon-Carter E. J., Sosa-Hernandez E., Alvarez-Ramirez J. Effects of clay concentration on the morphology and rheological properties of xanthan gum-based hydrogels reinforced with montmorillonite particles. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016. Vol. 134. № 8. DOI: 10.1002/app.44517.
106. Ghadermazi, R., Hamdipour, S., Sadeghi, K., Ghadermazi, R., & Khosrowshahi Asl, A. Effect of various additives on the properties of the films and coatings derived from hydroxypropyl methylcellulose – A review. *Food Science & Nutrition*. 2019. DOI: 10.1002/fsn3.1206.
107. Guatame-García A., Buxton M., Deon F., Lievens C., Hecker C. Toward an on-line characterization of kaolin calcination process using short-wave infrared spectroscopy.

- Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. 2018. P. 1–12. DOI: 10.1080/08827508.2018.1459617.
108. Gwebu S. Chiririwa H. The Effect of Hydroxyl Ethyl Cellulose (HEC) and Hydrophobically –Modified Alkali Soluble Emulsions (HASE) on the properties and quality of water based paints. International Journal of Applied Chemistry. 2015. Vol. 7. № 142. P. 139–146.
109. Handbook of Coatings Additives / Edited by John J. Florio, Daniel J. Miller. New York: CRC Press, 2004. 500 p.
110. High-Temperature, High-Pressure Rheology of Water-Based Muds / Alderman N. J. et al. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. 1988.
111. Huang C. K., Kerr P. F. Infrared study of the carbonate minerals. American Mineralogist. 1960. Vol. 45. P. 311–324.
112. Ibraheem S. et al. Use of Secondary Ion Mass Spectrometry (SIMS) to identify fly ash mineral spatial and particulate distribution in epoxy polymer. International Journal of Mineral Processing. 2015. Vol. 7. № 142. P. 139–146.
113. Ionescu L. G., Tokuhiko T., Czerniawski B. J., Smith E. S. Formation of Micelles of Cetyltrimethylammonium Bromide in Water-Dimethyl Sulfoxide Solutions. Solution Chemistry of Surfactants. 1979. P. 487–496. DOI: 10.1007/978-1-4615-7880-2_24.
114. Iotti M., Gregersen Ø. W., Moe S., Lenes M. Rheological Studies of Microfibrillar Cellulose Water Dispersions. Journal of Polymers and the Environment. 2010. Vol. 19. № 1. P. 137–145. DOI: 10.1007/s10924-010-0248-2.
115. ISO 787-5:1980 General methods of test for pigments and extenders -- Part 5: Determination of oil absorption value. [Чинний від 1980-03-01]. Вид. офіц.: International Organization for Standardization, 1980. 8 с.
116. ISO 3251:2008 Paints, varnishes and plastics – Determination of non-volatile matter content. [Чинний від 1980-03-01]. Вид. офіц.: International Organization for Standardization, 2008. 7 с.

117. Jeon I., Nam K. Change in the site density and surface acidity of clay minerals by acid or alkali spills and its effect on pH buffering capacity. *Scientific Reports*, 2019. Vol. 9. № 1. DOI: 10.1038/s41598-019-46175-y.
118. Johnson B. A., Kreuter J., Zografi G. Effects of surfactants and polymers on advancing and receding contact angles. *Colloids and Surfaces*. 1986. Vol. 17. № 4. P. 325–342. DOI: 10.1016/0166-6622(86)80257-8.
119. Kameda J., Morisaki T. Sensitivity of Clay Suspension Rheological Properties to pH, Temperature, Salinity, and Smectite-Quartz Ratio. *Geophysical Research Letters*. 2017. Vol. 44. № 19. P. 9615–9621. DOI: 10.1002/2017gl075334.
120. Karakaş F., Pyrgiotakis G., Çelik M. S., Moudgil B. M. Na-Bentonite and MgO Mixture as a Thickening Agent for Water-Based Paints. *KONA Powder and Particle Journal*. 2011. Vol. 29. P. 96–106. DOI: 10.14356/kona.2011012.
121. Kaur J., Ahmad F., Ullah S., Yusoff P. S. M. M., Ahmad R. The Role of Bentonite Clay on Improvement in Char Adhesion of Intumescent Fire-Retardant Coating with Steel Substrate. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2017. Vol. 42. № 5. P. 2043–2053. DOI: 10.1007/s13369-017-2423-4.
122. Kjellin P. X-ray diffraction and scanning electron microscopy studies of calcium carbonate electrodeposited on a steel surface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. Vol. 212. № 1. P. 19–26. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00296-0.
123. Kluge M., Veigel S., Pinkl S., Henniges U., Zollfrank C., Rössler A., Gindl-Altmutter W. Nanocellulosic fillers for waterborne wood coatings: reinforcement effect on free-standing coating films. *Wood Science and Technology*. 2017. Vol. 51. № 3. P. 601–613. DOI: 10.1007/s00226-017-0892-y.
124. Kontoyannis C. G., Vagenas N. V. Calcium carbonate phase analysis using XRD and FT-Raman spectroscopy. *Analyst*. 2000. Vol. 125 № 2. P. 251–255. DOI: 10.1039/A908609I.

125. Kostansek E. Controlling particle dispersion in latex paints containing associative thickeners. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2007. Vol. 4. № 4. P. 375–388. DOI: 10.1007/s11998-007-9037-9.
126. Kotnarowska D. Influence of Ageing with UV Radiation on Physicochemical Properties of Acrylic-Polyurethane Coatings. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*. 2018. Vol. 8. № 4. P. 95–109. DOI: 10.4236/jsemat.2018.84009.
127. Li J., Tanguy P. A., Carreau P. J., Moan M. Effect of thickener structure on paper-coating color properties. *Colloid & Polymer Science*. 2001. Vol. 279. № 9. P. 865–871. DOI: 10.1007/s003960100505.
128. Liu Y., Soer W. J., Scheerder J., Satgurunathan G., Keddie J. L. Water Vapor Sorption and Diffusion in Secondary Dispersion Barrier Coatings: A Critical Comparison with Emulsion Polymers. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015. Vol. 7. № 22. P. 12147–12157. DOI: 10.1021/acsami.5b02446.
129. Luckham P. F., Rossi S. The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1999. № 82. P. 43–92. DOI: 10.1016/S0001-8686(99)00005-6.
130. Maciel G. F., Santos H. K., Ferreira F. O. Rheological analysis of water clay compositions in order to investigate mudflows developing in canals. *Journal of the Brazilian Society of Mechanical Sciences and Engineering*. 2009. Vol. 31, № 1. P. 64–74. DOI: 10.1590/s1678-58782009000100010.
131. Maestro A., González C., Gutiérrez J. M. Rheological behavior of hydrophobically modified hydroxyethyl cellulose solutions: A linear viscoelastic model. *Journal of Rheology*. 2002. Vol. 46. № 1. P. 127–143. DOI: 10.1122/1.1427910.
132. Maestro A., González C., Gutiérrez J. M. Shear thinning and thixotropy of HMHEC and HEC water solutions. *Journal of Rheology*. 2002. Vol. 46. № 6. P. 1445–1457. DOI: 10.1122/1.1516789.
133. Mahli D. M., Steffenhagen M. J., Xing L., Glass J. E. Surfactant behavior and its influence on the viscosity of associative thickeners solutions, thickened latex

- dispersions, and waterborne latex coatings. *Journal of Coatings Technology*. 2003. Vol. 75. № 3. P. 39–51. DOI: 10.1007/bf02697720.
134. Manion S. J., Johnson L. L., Fernando R. H. Shear-thickening in aqueous surfactant-associative thickener mixtures. *Journal of Coatings Technology and Research*. 2011. Vol. 8. № 3. P. 299–309. DOI: 10.1007/s11998-011-9320-7.
135. Mariz I. F. A., Millichamp I. S., de la Cal J. C., Leiza J. R. High performance waterborne paints with high volume solids based on bimodal latexes. *Progress in Organic Coatings*. 2010. Vol. 68. № 3. P. 225–233. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.01.008.
136. McNally E. J., Gau C. S., Zografis G. Effects of hydroxypropyl cellulose and hydroxyethyl cellulose adsorption on the wetting of low energy solid surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*. 1992. Vol. 6. № 4. P. 445–454. DOI: 10.1163/156856192x00773.
137. Merezhko N., Shulga O. Rheological properties of water dispersions of modified kaolin. *Міжнародний науково-практичний журнал «Товари і ринки»*. 2014. Vol. 38. № 2. P. 110–117.
138. Metzner A. B. *Non-Newtonian Technology: Fluid Mechanics, Mixing, and Heat Transfer*. *Advances in Chemical Engineering*. 1956. № 1. P. 77–153. DOI: 10.1016/S0065-2377(08)60311-7.
139. Moan M., Page A., Carreau P. J., Heuzey M. C. Rheological Behavior of Coating Colors: Influence of Thickener. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*. 2002. Vol. 80. № 6. P. 1181–1188. DOI: 10.1002/cjce.5450800620.
140. Mohsen Soleimani Kheibari. *Film Formation of Water-borne Polymer Dispersion: Designed Polymer Diffusion for High Performance Low VOC Emission Coatings*. University of Toronto. 2012. 169 p.
141. Mooney M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles. *Journal of Colloid Science*. 1951. № 6. P. 162–170. DOI: 10.1016/0095-8522(51)90036-0.
142. Nazari B., Kumar V., Bousfield D. W., Toivakka M. Rheology of cellulose nanofibers suspensions: Boundary driven flow. *Journal of Rheology*. 2016. Vol. 60. № 6. P. 1151–1159. DOI: 10.1122/1.4960336.

143. Pentrák M., Bizovská V., Madejová J. Near-IR study of water adsorption on acid-treated montmorillonite. *Vibrational Spectroscopy*. 2012. Vol. 63. P. 360–366. DOI: 10.1016/j.vibspec.2012.07.012.
144. Performance Minerals Reinforcements for Plastics and Rubber. BASF. URL: <http://www.toshin-kasei.co.jp/basf%20kaolin.pdf> (дата звернення 15.02.2021).
145. Pieter Lafras Moolman. *Rheology of Coating Systems*. Department of Chemical Engineering at the University of Stellenbosch. 2003. 313 p.
146. Prasad M. S., Reid K. J., Murray, H. H. Kaolin: processing, properties and applications. *Applied Clay Science*. 1991. Vol. 6. № 2. P. 87–119. DOI: 10.1016/0169-1317(91)90001-p.
147. Qin C., Wang W., Li W., Zhang S. Reactive Water Vapor Barrier Coatings Derived from Cellulose Undecenoyl Esters for Paper Packaging. *Coatings*. 2020. Vol. 10. № 11. P. 1032. DOI: 10.3390/coatings10111032.
148. Ribeiro T., Baleizão C., Farinha J.P.S. Functional films from silica/polymer nanoparticles. *Materials*. 2014. № 7. P. 3881–3900. DOI: 10.3390/ma7053881.
149. Sanchez-Olivares G., Calderas F., Medina-Torres L., Sanchez-Solis A., Rivera-Gonzaga A., Manero O. Clay Minerals and Clay Mineral Water Dispersions – Properties and Applications. *Clays, Clay Minerals and Ceramic Materials Based on Clay Minerals*. 2016. DOI: 10.5772/61588.
150. Sharma V. P., Mahto V. Studies on Less Expansive Environmentally Safe Polymers for Development of Water Based Drilling Fluids. SPE Asia Pacific Oil & Gas Conference and Exhibition. 2006. DOI: 10.2118/100903-ms.
151. Shenoy A. V. *Rheology of Filled Polymer Systems: monograph*. Springer Science & Business Media. 2013. 476 p.
152. Sherry Nichole DeFreece. *The Evaluation of Protective Coatings and Their Effect on Salt Formation on Brick Substrate*. University of Pennsylvania. 2002. 396 p.

153. Sikorsky O., Myronyuk O., Svidersky V. Rheological behavior of montmorillonite water suspensions in the presence of surfactants. *Chemistry & Chemical Technology*. 2015. Vol. 9. № 2. P. 1515–1522. DOI: 10.23939/chcht09.02.237.
154. Singh B. An Electron Optical Investigation of the Alteration of Kaolinite to Halloysite. *Clays and Clay Minerals*. 1992. Vol. 40. № 2. P. 212–229. DOI: 10.1346/ccmn.1992.0400211.
155. Souza G. S., Luporini S., Rigoli I. C. Rheological Characterization of Bentonite Dispersions with Xanthan for Oil Well Drilling Fluids. *Materials Research*. 2017. Vol. 20. P. 159–166. DOI: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0766.
156. Speers R. A., Tung D. T., Williamson D. T. Rheological determination of peptizing agents in bentonite clays. *Rheologica Acta*. 1988. № 27. P. 561–564. DOI: 10.1007/BF01329358.
157. Stoye D., Freitag W. *Paints, Coatings and Solvents*. Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo: Wiley–VCH. 1998. 417 p.
158. Sviderskyi V. Karavayev T. Composition and Physico-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface. *Chemistry and Chemical Technology*. 2013. Vol. 7. № 2. P. 197–203.
159. Sviderskyi V. Karavayev T. Scientific ground of usage of Ukrainian kaolins in the production of water dispersion paints. *Proceedings of the 17th IGWT Symposium. Facing the Challenges of the Future: Excellence in Business and in Commodity Science*. Bucharest, Romania, September 21–25. 2010. Vol. II, Part VII. P. 1004–1010.
160. Taroev V. K., Kashaev A. A., Malcherek T., Goettlicher J., Kaneva E. V., Vasiljev A. D., Tauson V. L. Crystal structures of new potassium silicates and aluminosilicates of Sm, Tb, Gd, and Yb and their relation to the armstrongite (CaZr(Si₆O₁₅)·3H₂O) structure. *Journal of Solid State Chemistry*. 2015. Vol. 227. P. 196–203. DOI: 10.1016/j.jssc.2015.03.004.
161. Teich-McGoldrick S. L., Greathouse J. A., Jové-Colón C. F., Cygan R. T. Swelling Properties of Montmorillonite and Beidellite Clay Minerals from Molecular Simulation: Comparison of Temperature, Interlayer Cation, and Charge Location Effects. *The*

- Journal of Physical Chemistry C. 2015. Vol. 119. № 36. P. 20880–20891. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b03253.
162. Temple C. Patton. *Paint Flow and Pigment Dispersion: A Rheological Approach to Coating and Ink Technology* 2nd Edition. 1979. 656 c.
163. Toader G., Stănescu P. O., Zecheru T., Rotariu T., El-Ghayoury A., Teodorescu M. Water-based strippable coatings containing bentonite clay for heavy metal surface decontamination. *Arabian Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 12. № 8. P. 4026–4034. DOI: 10.1016/j.arabjc.2016.03.009.
164. Toda K., Furuse H. Extension of Einstein's viscosity equation to that for concentrated dispersions of solutes and particles. *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2006. № 102. P. 524–528. DOI: 10.1263/jbb.102.524.
165. Todor D. N. *Thermal Analysis of Minerals: monograph*. Abacus Press, 1976. 256 p.
166. Tolinski M. Overview of Fillers and Fibers. *Additives for Polyolefins*. 2009. P. 93–119. DOI: 10.1016/b978-0-8155-2051-1.00007-8.
167. Varges P. R., Costa C. M., Fonseca B. S., Naccache M. F., de Souza Mendes P. R. Rheological Characterization of Carbopol Dispersions in Water and in Water/Glycerol Solutions. *Fluids*. 2019. Vol. 4. № 1. 20 p. DOI: 10.3390/fluids4010003.
168. Veen S. J., Kuijk A., Versluis P., Husken H., Velikov K. P. Phase Transitions in Cellulose Microfibril Dispersions by High-Energy Mechanical Deagglomeration. *Langmuir*. 2014. Vol. 30. № 44. P. 13362–13368. DOI: 10.1021/la502790n.
169. Veen S. J., Versluis P., Kuijk A., Velikov K. P. Microstructure and rheology of microfibril-polymer networks. *Soft Matter*. 2015. Vol. 11. № 46. P. 8907–8912. DOI: 10.1039/c5sm02086g.
170. Voskoboinikov I. V., Konstantinova S. A., Korotkov A. N., Galbraikh L. S. Preparation and properties of aqueous dispersions of cellulose nanospheres. *Russian Journal of Bioorganic Chemistry*. 2013. Vol. 39. № 7. P. 694–698. DOI: 10.1134/s1068162013070145.
171. *Waterborne Coatings Market Size, Share & Trends Analysis Report, By Resin (Acrylic, Polyurethane, Epoxy, Alkyd, Polyester, PTFE, PVDC, PVDF, Others), By*

Application, By Region, And Segment Forecasts, 2019–2025. Grand View Research, Inc. 2019. URL: www.grandviewresearch.com/industry-analysis/waterborne-coatings-market (дата звернення 14.02.2021).

172. Wei H. et al. Erratum to «Crystallization habit of calcium carbonate in the presence of sodium dodecyl sulfate and/or polypyrrolidone». *Journal of Crystal Growth*. 2004. Vol. 260. № 3. P. 511–516. DOI: 10.1016/S0022-0248(04)00121-6.
173. Winslow H. Herschel, Ronald Bulkley. Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollösungen. *Kolloid-Zeitschrift*. 1926. № 39. P. 291–300.
174. Wolf C., Angellier-Coussy H., Gontard N., Doghieri F., Guillard V. How the shape of fillers affects the barrier properties of polymer/non-porous particles nanocomposites: A review. *Journal of Membrane Science*. 2018. Vol. 556. P. 393–418. DOI: 10.1016/j.memsci.2018.03.085.
175. Wu L. M., Tong D. S., Zhao L. Z., Yu W. H., Zhou C. H., Wang H. Fourier transform infrared spectroscopy analysis for hydrothermal transformation of microcrystalline cellulose on montmorillonite. *Applied Clay Science*. 2014. Vol. 95. P. 74–82. DOI: 10.1016/j.clay.2014.03.014.
176. Xu Q., Lu Q., Zhu S., Pang R., Shan W. Effect of resins on the salt spray resistance and wet adhesion of two component waterborne polyurethane coating. *e-Polymers*. 2019. Vol. 19. № 1. P. 444–452. DOI: 10.1515/epoly-2019-0046.
177. Yan X., Qian X., Lu R., Miyakoshi T. Synergistic Effect of Addition of Fillers on Properties of Interior Waterborne UV-Curing Wood Coatings. *Coatings*. 2017. Vol. 8. № 1. 9 p. DOI: 10.3390/coatings8010009.
178. Žbik M. S., Raftery N. A., Smart R. S. C., Frost R. L. Kaolinite platelet orientation for XRD and AFM applications. *Applied Clay Science*. 2010. Vol. 50. № 3. P. 299–304. DOI: 10.1016/j.clay.2010.08.010.
179. Zhang H., Niu R., Guan X., Xu D., Shi T. Rheological properties of waterborne polyurethane paints. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2015. Vol. 33. № 12. P. 1750–1756. DOI: 10.1007/s10118-015-1718-8.

180. Zhao Y. H., Ma F., Tang K. Preparation of Acid-Activated Montmorillonite and Its Application. *Marine Georesources & Geotechnology*. 2015. Vol. 34. № 8. P. 741–746. DOI: 10.1080/1064119x.2015.1080335.
181. Zhou Z. A., Worku O., Wang L. X., Xu Z., Masliyah J. H. Viscosity of mixed clay suspensions. *Mineral Processing*. 2012. Vol. 1. № 3. P. 1–8.
182. Zufía-Rivas J., Morales P., Veintemillas-Verdaguer S. Effect of the Sodium Polyacrylate on the Magnetite Nanoparticles Produced by Green Chemistry Routes: Applicability in Forward Osmosis. *Nanomaterials*. 2018. Vol. 8. № 7. 470. DOI: 10.3390/nano8070470.
183. Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals, Will Gates J.T. Kloprogge Jana Madejova Faïza Bergaya Volume 8 1st Edition Мадейова <https://www.elsevier.com/books/infrared-and-raman-spectroscopies-of-clay-minerals/gates/978-0-08-100355-8> (дата звернення 25.02.2021)
184. Термоаналитическое исследование в современной минералогии Пилюян Вальшихина 1970 <https://www.geokniga.org/books/19939>
185. D90, D50, D10, AND SPAN – FOR DLS? , August 25th, 2016 By Ulf Nobbmann <https://www.materials-talks.com/blog/2016/08/25/d90-d50-d10-and-span-for-dls/> (дата звернення 12.03.2021)



АКТ ВИПРОБУВАННЯ

дослідно-промислової партії композиційного лакофарбового матеріалу

На ДП "КОЛОРАН" ІХФ ім. Л.В. Писаржевського НАН України під керівництвом начальника лакофарбового цеху Аршиннікова І.В. були виконані випробування композиційного лакофарбового матеріалу розробленого Сікорським О.О. та встановленні його технологічні та експлуатаційні властивості.

На основі проведених випробувань встановлено: покриття отримане на основі композиційного матеріалу за технологічними та експлуатаційними параметрами не поступається властивостям існуючих на ринку України воднодисперсійних лакофарбових матеріалів.

Прогнозований термін служби композиційного покриття на основі одержаного лакофарбового матеріалу без зміни захисно-декоративних властивостей складає: для цегли та залізобетону 8-12 років, для сталі не менше 5 років в умовах помірного клімату. Пожежовибухобезпечна при зберіганні та проведенні фарбувальних робіт. Покриття по стійкості не поступається покриттям із органорозчинних алкідних матеріалів.

Окрім того, згідно чинним законодавством ДСТУ, одержані наступні характеристики композиційного покриття,:

| Характеристика | Значення |
|--|---|
| Зовнішній вигляд | Напівматова однорідна поверхня без включень |
| В'язкість по ВЗ-4, сек. | 43 |
| pH фарби | 8,7 |
| Час висихання до ступеня 3, год | 1 |
| Адгезія до металу, бали не більше | 1 |
| Коефіцієнт паро проникності мг/м чПа, не менше | 0,005 |
| Степінь перетиру мкм, не більше | 30 |
| Еластичність на згин, мм | 1 |
| Стійкість до удару, кг см | 50 |
| Укривістість, не більше, г/м ² | 140 |
| Сухий залишок, % | 59 |

На основі проведених випробувань встановлено: одержане покриття не поступається за технологічними властивостями фарбам цього класу вітчизняних виробників. Окрім цього, фарба характеризується підвищеними бар'єрними властивостями та може бути використана в якості ефективного захисного покриття на різноманітних конструкційних матеріалах.

Голова комісії: директор ДП "КОЛОРАН"  Казакевич М.Л.
Члени комісії: гол. інженер  Шевцов В.М.
нач. ЛФ. виробництва  Аршинніков І.В.





АКТ ВИПУСКУ

дослідно-промислової партії композиційного лакофарбового матеріалу

Ми, що нижче підписалися директор ДП “КОЛОРАН” ІХФ ім. Л.В. Писаржевського НАН України Казакевич М.Л., головний інженер Шевцов В.М. та начальник виробництва Аршинніков І.В. Склали цей акт про те, що в період з “9” 08 2011 р. по “18” 08 2011р. на дослідній ділянці ДП “КОЛОРАН” була виготовлена дослідно-промислова партія композиційних лакофарбових матеріалів розроблених Сікорським О. О. Технологічний процес виробництва композиційного матеріалу був здійснений на обладнанні ДП “КОЛОРАН”. Виготовлено 12 т. розробленої фарби.

При цьому, в якості основних компонентів лакофарбового матеріалу використані наступні компоненти: стирол-акрилова латексна дисперсія марки “Усаг 450”, каолін просянівський марки КС-1, каолін глуховецький марки КС-1, мікротальк “Мітал” 07-99, волластаніт марки МВ 0397, діоксид титану RGU, регулятор рН: NaOH (крист.), загусник целюлоза, диспергатор «Axilat 32S», Коалесцент «Dowanol», поліфосфат натрію, в якості розчинника використано воду.

В процесі виготовлення дослідно-промислової партії порушень технологічного режиму не виявлено.

На основі випробувань виготовленого композиційного матеріалу здійсненом згідно чинним законодавством ДСТУ визначені наступні його технологічні та експлуатаційні характеристики:

| Характеристика | Значення |
|--|---|
| Зовнішній вигляд | Напівматова однорідна поверхня без включень |
| В'язкість по ВЗ-4, сек. | 43 |
| рН фарби | 8,7 |
| Час висихання до ступеня 3, год | 1 |
| Адгезія до металу, бали не більше | 1 |
| Коефіцієнт паро проникності мг/м чПа, не менше | 0,005 |
| Степень перетиру мкм, не більше | 30 |
| Еластичність на згин, мм | 1 |
| Стійкість до удару, кг см | 50 |
| Укривістість, не більше, г/м ² | 140 |
| Сухий залишок, % | 59 |

На основі проведених випробувань встановлено: одержане покриття не поступається за технологічними властивостями фарбам цього класу вітчизняних виробників. Окрім цього, фарба характеризується підвищеними бар'єрними властивостями та може бути використана в якості ефективного захисного покриття на різноманітних конструкційних матеріалах.

Голова комісії: директор ДП “КОЛОРАН” Казакевич М.Л.
Члени комісії: гол. Інженер Шевцов В.М.
нач. ЛФ. виробництва Аршинніков І.В.

