

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

СІКОРСЬКИЙ ОЛЕКСІЙ ОЛЕКСІЙОВИЧ



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

**РЕОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВОДНОДИСПЕРСНИХ
ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИЛІКАТІВ**

05.17.11 – Технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського» Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор технічних наук, професор
Свідерський Валентин Анатолійович,
Національний технічний університет України
«Київський політехнічний Інститут імені Ігоря
Сікорського», в.о. завідувача кафедри хімічної
технології композиційних матеріалів

Офіційні опоненти: доктор технічних наук, професор
Лісачук Георгій Вікторович,
Національний технічний університет “Харківський
політехнічний інститут”, завідувач науково-дослідної
частини

доктор технічних наук, професор
Овчаров Валерій Іванович,
Державний вищий навчальний заклад “Український
державний хіміко-технологічний університет”, декан
факультету харчових та хімічних технологій, професор
кафедри хімічних технологій палив, полімерних та
поліграфічних матеріалів

Захист відбудеться «12» травня 2021 р. о 10 год. 00 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24 у Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37, корп. 21, ауд. 212.

З дисертацією можна ознайомитись у науково-технічній бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», за адресою: 03056, м. Київ, просп. Перемоги, 37.

Автореферат розісланий «09» квітня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 26.002.24,
к.т.н., доцент



В. В. Глуховський

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Формування якісних лакофарбових покриттів з тривалим терміном служби в значній мірі визначається їх складом і фізико-хімічними властивостями та, як наслідок, ступенем завершеності формування адсорбційно-коагуляційної структури. Особливо важливою ця проблема проявляється в частині воднодисперсійних фарб (ВДФ). Наявність в складі останніх значної кількості інгредієнтів різної хімічної природи і функціонального призначення (плівкоутворювачі, наповнювачі, пігменти, вода, ПАР, стабілізатори, спеціальні добавки, тощо) суттєво ускладнює технологічні процеси їх отримання та застосування.

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

Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів у великій мірі визначаються якістю підбору складу мінеральної фази та властивостей її поверхні. Наповнювачі і загусники силікатної природи в залежності від їх структурного типу характеризуються широким спектром відмінностей таких властивостей: форми і розміру часток, структури і енергетичного стану поверхні, хімічним складом та кристалічною будовою, тощо.

Вплив силікатів на реологічну поведінку лакофарбових матеріалів можна значно посилити і зробити технологічно контрольованим при обґрунтовано підібраних концентраціях та синергетичних комбінаціях наповнювач-загусник в присутності споріднених за природою до поверхні мінералів ПАР, що може стати основою сучасного підходу при розробці рецептур лакофарбових матеріалів з прогнозованими реологічними властивостями.

В якості таких широко використовуються інгредієнти силікатного походження: бентоніти, тальк, воластоніт і каолін.

В Україні зосереджено близько 10% від світового запасу каолінів та значні поклади, (більше 10 млрд тон), високоякісної бентонітової глини. Імпортні воластоніти і тальки широко вживані в рецептурах лакофарбових матеріалів зі спеціальними властивостями наряду з каолінами та бентонітами.

Такий стан сировинної бази дає всі підстави для розробки наукового підґрунтя ефективного використання вітчизняних силікатних наповнювачів в складі ВДФ зі врахуванням особливого їх складу, структури, дисперсності і форми часток, енергетичного стану і фізико-хімії поверхні.

Актуальність роботи полягає в дослідженні сучасними прямими і опосередкованими методами інструментального аналізу фізико-хімічних властивостей силікатної дисперсної сировини українського походження в безпосередньому порівнянні з імпорнтними аналогами та обґрунтованому її виборі для створення конкурентних на ринку рецептур воднодисперсних лакофарбових матеріалів з 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 «Структуроутворення в технічних дисперсіях при локальній зміні ліофільно-ліофобного балансу поверхні глини функціональними додатками» 2009-2011 р.р. (№ державної реєстрації 0109U002611)

Мета і задачі дослідження. Мета дисертаційної роботи – дослідити особливості структури і фізико-хімічних властивостей вітчизняних силікатних дисперсних матеріалів з метою подальшого застосування їх 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 та алюмосилікатів, властивостями їх поверхні, енергетичним рівнем, розвиненістю та активністю, формою і розміром часток, здатністю до агрегації, взаємодії з водою;

- встановити ступінь впливу додавання поверхнево-активних речовин різної природи в суспензії 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 з додаванням полімерного латексу;

- за допомогою математичної моделі здійснити обґрунтований вибір компонентів модельної лакофарбової системи на основі якої здійснити модифікацію реологічних властивостей на основі синергетичної пари монтморилоніт-ксантанова камідь та сформулювати технологію для її промислового виробництва;

- оцінити технологічні і експлуатаційні властивості покриттів на основі ВДФ з використанням синергетичних пар;

- розробити технологію одержання воднодисперсних лакофарбових матеріалів з вітчизняними загусниками і наповнювачами, які мають покращені реологічні властивості та підвищені експлуатаційні характеристики, зокрема дії сольового туману, УФ-опромінення, бар'єрної здатності та зносостійкості покриттів.

- провести дослідно-промислову апробацію лакофарбових матеріалів з покращеними реологічними властивостями та розробити нормативно-технічну документацію виробництва продукції.

Об'єкт дослідження – синергетичний структуроутворюючий вплив комбінації силікатних наповнювачів та загусників в присутності ПАР на реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів.

Предмет дослідження – реологічні властивості воднодисперсних лакофарбових матеріалів з використанням синергетичних пар на основі вітчизняних силікатів наповнювач-загусник в присутності ПАР.

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

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

1. Вперше проведено комплексне дослідження порівняння впливу на реологічні властивості лакофарбових матеріалів ряду силікатів українського та імпорного походження різних за структурним типом, складом, енергетичним станом поверхні і оцінених в якості сировини у взаємопов'язаній системі: склад-структура- властивості.
2. Запропоновано, з метою підвищення реологічних властивостей використовувати комбінації споріднених матеріалів в синергетичних парах монтморилоніт-ксантанова камідь і каолін-поліакрилова кислота у 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 зав'язків спостерігається в парах бентонітова глина-ксантан та каолін-поліакрилова кислота.
5. Створено рецептури лакофарбових воднодисперсних матеріалів та оцінено вплив різних компонентів на їх реологічні, технологічні і експлуатаційні властивості.

Достовірність одержаних результатів забезпечувались застосуванням стандартних та загальноприйнятих методів досліджень на сучасному обладнанні з використанням точних інструментальних засобів аналізу й відповідністю отриманих результатів літературним даним, лабораторним і дослідно-промисловим випробуванням.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлено закономірності взаємозв'язку між структурно-механічними властивостями воднодисперсних лакофарбових матеріалів з силікатними наповнювачами та загусниками в присутності споріднених ПАР, які дозволили сформулювати рекомендації з чіткими співвідношеннями компонентів та їх концентрацій. Розроблено рецептури воднодисперсних лакофарбових матеріалів з регульованими реологічними властивостями і покращеними бар'єрними властивостями та міцністю покриттів.

В умовах ДП "Колоран" ННП України випущена дослідна партія реологічних воднодисперсних лакофарбових матеріалів на основі силікатів (акт впровадження від 07.09.2011).

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

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

Апробація результатів дисертації. Основні результати досліджень доповідались і обговорювались на: 1. VIII Міжнародній науково-технічній Web-конференції "Композиционные материалы" (11.03-11.04 2014 р. м. Київ.) НТУУ «КПІ»; 2. IV Міжнародній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – 21-23 квітня 2012 р. – К.: НТУУ «КПІ»; 3. IV міжнародна науково-технічна конференція «Композиційні матеріали». – травень 2009 р. К.: НТУУ «КПІ»; 4. VII Міжнародній науковотехнічній вебконференції «Композиційні матеріали» - березень – квітень 2013 – К.: НТУУ «КПІ».

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

Структура та обсяг роботи. Дисертація включає вступ, п'ять розділів, висновки, список використаних джерел, який містить 185 найменувань, два додатки. Загальний обсяг дисертації становить 151 сторінку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і задачі досліджень, показано наукову новизну роботи та перспективу розвитку, практичне значення одержаних результатів.

У першому розділі наведено аналітичний огляд інформаційних джерел за темою дисертаційної роботи, розглянуто сучасний стан і проблеми створення рецептур воднодисперсних лакофарбових матеріалів з реологічними властивостями а також контрольованого впливу на їх характеристики. Проведено аналіз існуючих способів регулювання структурно-механічних властивостей лакофарбових матеріалів. Встановлено, що вирішальну роль в процесах появи реологічних процесів у високо наповнених в'язких суспензіях відіграє роль як анізотропна форма часток мінеральної фази, яка буде орієнтуватись в потоці при збільшенні напруги зсуву так і енергетичні

властивості поверхні мінеральної фази, що будуть відповідати за процеси та природу конкурентної адсорбційної взаємодії на межі поділу фаз рідка вода-наповнювач-полімерний латекс. З цієї позиції проаналізовано особливості будови широкої групи силікатних наповнювачів та їх впливу на структуроутворюючі та експлуатаційні властивості реологічних лакофарбових матеріалів. Сформульовано вимоги до основних фізико-хімічних властивостей загусників та природи ПАР, які будуть утворювати з силікатами ефективні синергетичні пари. Показано, що тільки системний підхід до технології впливу та регулювання реологічних властивостей воднодисперсних лакофарбових матеріалів забезпечує створення ефективних технологічних процесів і кінцевих продуктів, як того вимагає сталий розвиток сучасної промисловості і технології. Обрано об'єкт і предмет дослідження.

У другому розділі наведено основні характеристики об'єктів та охарактеризовано методи дослідження.

Об'єкти дослідження: широкий ряд силікатів різних за структурним типом: бентонітова глина ММТ ПБА-22 Дашуківського родовища (вир. ВАТ «ДашБент»), тальки російського походження МІТАЛЛ 03-99 та 07-99 (вир. ЗАТ «Геоком»), воластоніти: російський МІВОЛЛ МВ 0397 (вир. ЗАТ «Геоком») і фінський НК FW-635 (вир. Nordkalk Corporation), каоліни українського походження марок КС-1 (вир. «ТОВ Проско-Ресурси» та «ПРАТ Глуховецький ГЗКК») та експортний каолін лакофарбової марки ASP-200 (вир. «BASF Corporation», Німеччина).

В якості загусників використовувались водорозчинні високомолекулярні полімерні матеріали: ксантанова камідь (Рег. номер CAS Number 11138-66-2), поліакрилова кислота – полікарбоксиетилен (Рег. номер CAS No. : 9003-01-4), гідросиетилцелюлоза ГЕЦ (за кінематичною в'язкістю 2 мас.% розчину у воді, у сСт - марок: 5000, 10000, 30000 - CAS No. : 9004-62-0).

Поверхнево-активні речовини – модифікатори поверхні наповнювачів застосовувались: аніонні – метилсиліконат калію – ГКЖ 11К (Рег. номер CAS. No: 31795-24-1) і поліакрилат амонію – ВУК 154 (Рег. номер CAS No. : 9003-03-6), неіоногенні – поліестер модифікованого силоксану ВУК 348 (Рег. номер CAS No. : 134180-76-0), та катіонний СТАВ - бромід цетилтриметиламонію, який відноситься до четвертинних амонієвих основ (Рег. номер CAS No. : 57-09-0).

Основні фізико-технічні характеристики силікатних наповнювачів (дисперсність, питома поверхня за повітропропусканням і БЕТ, адсорбція води і олієємність) оцінювали з використанням загальноприйнятих методик.

Змочування при натіканні водою і ксилолом, умовний тангенс кута діелектричних втрат, крайовий кут змочування водою та питома ефективна поверхня по змочуваності при натіканні визначались за оригінальними методиками, що базуються на термодинамічній теорії змочуваності.

Структури силікатів вивчали на скануючому електронному мікроскопі високої роздільної здатності TESCAN MIRA3 LMV, а хімічний склад – рентгенофлуоресцентним методом (прилад EXPERT 31, вир. INAM, Україна).

Термографічні дослідження проводили на дериватографі ОД-102 (системи Паулік), рентгенофазові – на дифрактометрі ДРОН-4-0,7, застосовуючи фільтроване CuK_α випромінювання (довжина хвилі 0,154 нм). ІЧ-спектри реєстрували на спектрофотометрі Specord IR-75.

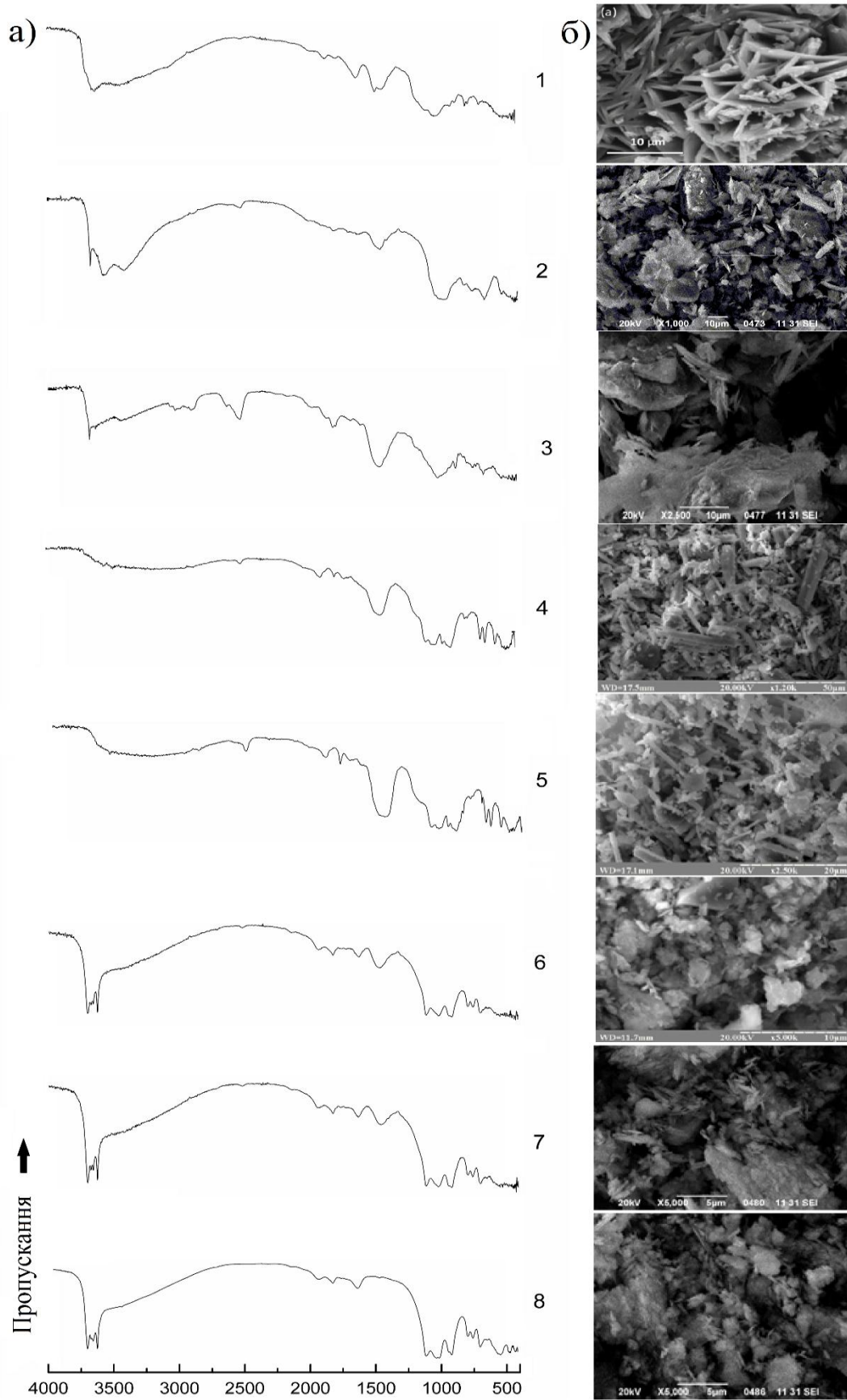
Планування та обробку експериментальних даних здійснювали методом математичного планування експерименту і математичної статистики.

У третьому розділі представлені результати дослідження складу і структури вітчизняних бентонітів і каолінів у порівнянні з імпортними тальками, воластонітами і каоліном.

Рентгенівським аналізом силікатних матеріалів встановлено, що бентонітова глина на 78 мас % складається з монтморилоніту, 11 мас % бейделіту, іншу частку мінералів між собою поділили гідрослюда, нонтроніт, каолініт, карбонат та кварц (2, 3, 3, 2, 1 мас.%). Воластоніти із досліджуваних матеріалів мають найчистіший склад з незначними домішками оксидів магнію і заліза трьохвалентного 0,8 та 0,2 мас % для воластоніту FW-635 та 0,2 та 1,2 мас% для воластоніту марки MB 0397 відповідно. Тальки в своєму складі мають невелику кількість доломіту та суміші оксидів заліза та алюмінію 3 та 1 мас % для марки 03-99 та 1,5 та 1 мас% для 07-99. Домішки асбесту в складі тальків відсутні. Каолінам характерна наявність незначної кількості кварцового піску (4, 2, 1 мас. %), сумішей карбонатів кальцію і магнію (0,5; 0,3; 0,4 мас. %) та оксидів заліза (0,5; 0,7; 0,6 мас.%) для каолінів asp-200, просянівського кс-1 та глуховецького кс-1 відповідно.

Рентгенофлуоресцентний аналіз силікатів показав найбільший вміст кремнію (55-57 мас. %) у каолінів і зменшується у ряду воластоніт – бентонітова глина – тальк. Значно меншу його кількість в бентонітовій глині (22,87 мас. %) можна пояснити її більш складною гідроалюмінатною структурою та значним заміщенням кремнію на алюміній в кремнекисневих тетраедрах, а в тальку тришаровою будовою пакетів, де переважають кількісно два розташованих ззовні магній гідроксильних октаедрів. Також у склад українських каолінів та бентонітової глини присутні домішки кальцію, що пояснюється наявністю в них карбонатних порід у незначній кількості. Кількість алюмінію в каоліні знаходиться на рівні 28-32 мас. %, проти 10,54 мас. % в бентоніті, в якому в алюмінієвих октаедрах відбувається заміщення на залізо та магній.

Силікати мають високий рівень розмірної анізотропії, і відносяться до трьох різних груп. 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 марки MB-0397. 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.



1 – бентонітова глина ПБА-22; тальки: 2 – 0397, 3 – 0799;
 воластоніти: 4 – FW 635, 5 – MB 0399;
 каоліни: 6 – просянівський КС-1, 7 – глухівецький КС-1, 8 – asp 200.
 Рисунок 1 – ІЧ-спектри (а) і мікроструктура (б) силікатів

Третя група включає бентонітову глину і каоліни і має форму часток умовних книжок з різно вираженим ступенем їх агрегації. Збагачена механоактивована бентонітова кальцієва глина марки ПБА-22 має напівокруглу форму часток, які в значній мірі дезагредовані та дотикаються одна до одної в місцях базальна поверхня – ребро. Каоліни мають форму плоских часток, які складені в умовні «стопки», схильність до утворення агрегатів часток зменшується в ряду просянівський-asp 200-глуховецький. Часточки мають характеристичне співвідношення сторін в межах від 20 до 100 (рис.1).

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

Валентні коливання адсорбованої води у складі каолінів (просянівського, глуховецького та асп-200) мають смуги поглинання 3442, 3420, 3432 cm^{-1} , при співвідношенні їх інтенсивностей J_0/J (відповідно: 0,057; 0,064; 0,075). Кількісні показники можуть свідчити про більшу здатність каоліну асп-200 до сорбції води поверхнею та агрегації часток. Тоді як, зростання сили взаємодії сорбованої на поверхні води до мінералів змінюється у ряду: просянівський-асп 200-глуховецький.

ІЧ-аналіз наповнювачів показав, що у всіх є спільні полоси поглинання деформаційних коливань для груп Si–O–(Si) та Si–O (470, 650, 700, 800 1020, 1050, 1120 cm^{-1}), що характерно для групи силікатів. 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 ОН- (3600 – 3400 cm^{-1}) та деформаційними коливаннями зв'язків між тетраедрами та октаедрами Al–O–Si та Mg–O–Si (550 cm^{-1})(рис.1).

Значення питомої поверхні по БЕТ, ефективної поверхні по змочуваності збільшуються в ряду тальк-воластоніт-каоліни-бентоніт (табл.1). Особливо виділяються значеннями розвиненістю поверхні (11,6-15,1 та 153,6) та питомою ефективною поверхнею по змочуваністю водою (34,5-46,1 та 137,8) 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 в цілому впливає адсорбційно-коагуляційну структуру ВДФ та її реологічні властивості. Всі досліджувані силікати мають показники олієємності одного порядку, дещо збільшені тільки у бентонітової глини 53г/100г та просянівського каоліну 43,8г/100г.

Таблиця 1 – Питома поверхня і 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	ксилोल	
бентоніт 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 МВ-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 з мінералогічним складом, та складом поверхні за вмістом адсорбованої води, наявністю та станом гідроксильних груп був кількісно оцінений по змочуванню при натіканні водою та ксилолом. Каоліни змочуються водою при натіканні на рівні 0,48-0,52, а ксилолом 0,32-0,44 (табл. 2.). 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 при натіканні водою – 0,56 і ксилолом – 0,47.

Таблиця 2 – Енергетичний стан поверхні силікатів

Тип і марка силікатів	Змочування при натіканні		Умовний тангенс кута діелектричних втрат, tg δ
	вода	ксилोल	
бентоніт 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 МВ-0397	0,28	0,23	0,032
каолін asp-200 Basf	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 на ОН- груп на ІЧ-спектрах підтверджується даними умовного тангенса кута діелектричних втрат. Його значення 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).

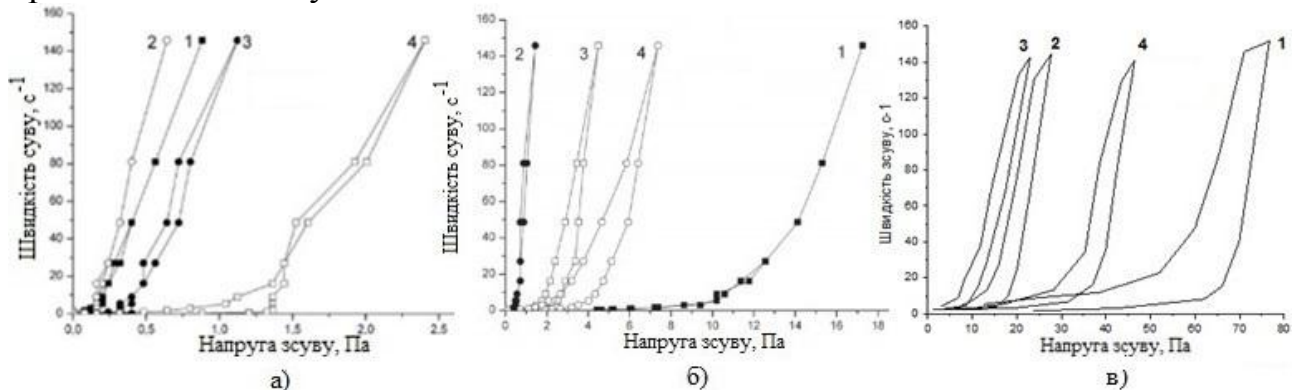
Висока реакційна здатність вітчизняних бентонітової глини та просянівського каоліну із ряду досліджуваних силікатів потребує підбору

споріднених компонентів для створення рецептури ВДФ з посиленими реологічними властивостями.

У четвертому розділі приведені результати дослідження впливу аніонних та неіоногенних поверхнево-активних речовин, органічних загущувачів та полімерних емульсій, які входять до складу ВДФ, на реологічні властивості суспензій силікатів.

Встановлено, що аніонні ПАР на прикладі полікарилату аммонію переважають неіоногенні (акриловий силіоксан) по впливу на структурно-механічні показники суспензій каолінів і бентонітової глини, насамперед – межі текучості, статичну і динамічну в'язкість.

Вже при концентрації поліакрилату амонію на рівні 0,5 мас. % у просянського каоліну значення динамічної межі текучості знижується до 12,8 Па, а у Глуховецького – до 1,48 Па, тобто практично на порядок (Рис. 2. а, б). Підвищення концентрації поверхнево-активної речовини до 1,5 мас. % найбільш відчутно впливає на реологію досліджуваних дисперсій; а саме статична межа текучості наближається до нуля (дисперсія втрачає стабільність і коагуляційна структура не може утримувати дисперсійне середовище, тобто воду). Статична в'язкість також знижується, що відповідає підвищенню текучості системи. Значення її динамічних меж при цьому практично зрівнюється – 0,7 та 0,5 Па для просянського та глуховецького каолінів відповідно.



Каоліни: глуховецький а); просянівський б) (1 - 0,5; 2 - 1,5; 3 - 3; 4 - 5 мас.% ПАР); бентонітова глина в) (1 – 0,0 ; 2 – 0,25 ; 3 – 0,5 ; 4 – 1,5 мас. % ПАР)

Рисунок 2 – Реологічні властивості водних дисперсій силікатів в присутності поліакрилату амонію

Взаємодія ПАР з бентонітовою глиною характеризується зниженням динамічних меж текучості і статичних показників (Рис. 2. в). Характерно, що критичний вміст модифікатора при цьому знаходиться в межах між (0,25 та 0,5 мас. %). Значно знижується динамічна межа текучості (до 9 Па) і тиксотропність системи (на 18 %) від вихідної, однак остання все ж таки зберігається.

Встановлено, що загальною рисою процесів взаємодії поверхнево-активних речовин з коагуляційними структурами водних суспензій каолінів і бентонітів є зниження їх стабільності, та як наслідок статичних та динамічних меж текучості (табл. 3). Аніоноактивні ПАР значно переважають неіоногенні за силою цього ефекту при взаємодії з каолінами та бентонітовою глиною.

Ефективна концентрація ПАР аніонного типу досягається вже при додаванні 0,5 мас % проти 5,0 мас % у неіоногенних (табл. 3.). Слід відмітити цікавий ефект, що при підвищенні концентрації аніонних ПАР (більше 0,5%), структурно-механічні показники суспензій погіршуються, а поступове додавання неіоногенного модифікатора поверхні навпаки покроково зменшують ці показники, що можна пояснити різними та складними механізмами орієнтації часток ПАВ-ів відмінної природи на поверхні наповнювачів.

Таблиця 3 – Структурно-механічні та реологічні характеристики водних дисперсій в присутності ПАР

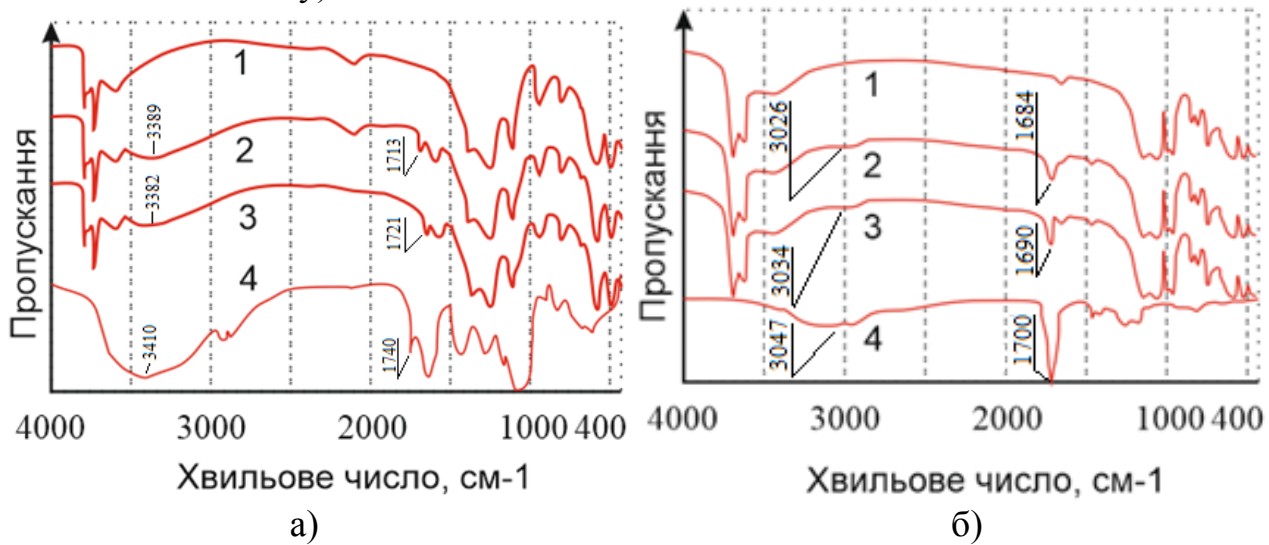
Тип ПАР (конц. мас. %)	Статична межа текучості R_{k1} , Па	Статична в'язкість, η_0 , Па*с	Динамічна межа текучості R_{k2} , Па	Динамічна в'язкість, η^* , мПа*с
1	2	3	4	5
Каолін глуховецький КС-1				
без ПАР	1,80	2,62	19,30	23,40
аніонна (0,5)	0,05	0,41	0,50	12,23
неіоногенна (5,0)	1,20	1,85	12,20	15,63
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
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

Отже виявлено, що аніонний поліакрилат амонію значно ефективніший за неіонний акрил силоксан при взаємодії з досліджуваними мінералами силікатного походження.

Встановлено, що полімерні загусники, які являють собою водорозчинні високомолекулярні сполуки (естери целюлози, полісахарид ксантан та акрилова кислота) здатні до взаємодії з поверхнею алюмосилікатів за даними інфрачервоної спектроскопії. Найбільші зміщення смуг поглинання, які характерні для карбоксильної групи (з координатами 1740-1713 cm^{-1}) проявляються в парі монтмориллоніт-ксантан. Між останніми можлива взаємодія, що підтверджується зміною положення смуги валентних коливань для $\text{C}=\text{O}$ групи на 19 та 27 cm^{-1} при додаванні відповідно 5 та 10 мас. % модифікатора до бентонітової глини (Рис.5 а).

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 монтмориллонітом при 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).



1 – вихідний силікат; 2, 3 – 5 і 10 мас. % модифікатора; 4 – модифікатор
Рисунок 3 – Інфрачервоні спектри систем: монтмориллоніт-ксантан а);
просянівський каолін-поліакрилова кислота б).

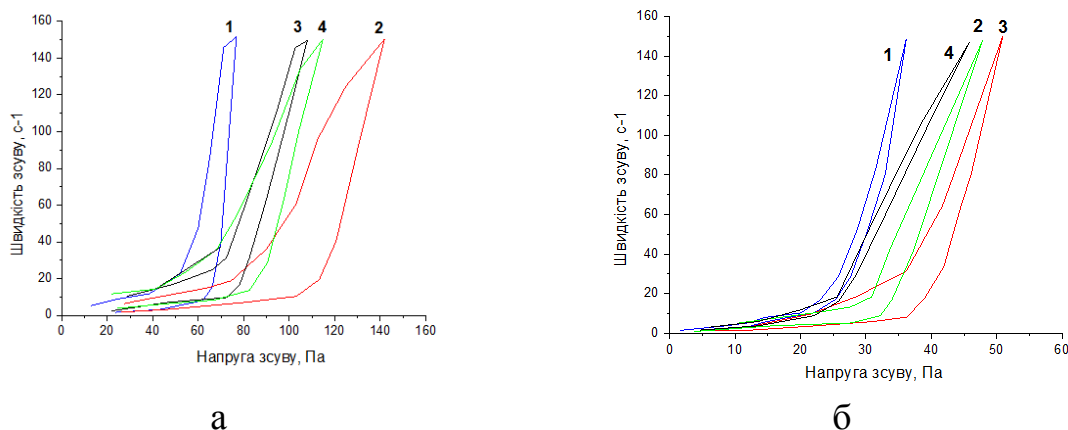
Взаємодія каолінів із загусниками у порівнянні з монтморилонітом протікає слабкіше, що можна пояснити значно меншими їх питомою поверхнею та її енергетичним станом. В цілому найефективнішою виявилася пара: просянівський каолін-поліакрилова кислота (Рис.3 б.). Зсув смуги валентних коливань карбоксильної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

Смуги поглинання, які відповідають коливанням адсорбованої води зміщуються 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. 3 б).

Здатність до взаємодії ксантанового полісахариду з поверхнею монтморилоніту супроводжується значним підвищенням міцності коагуляційних структур відповідних водних суспензій (Рис. 4.а).

Добавка камеді (10 мас. % від маси бентоніту) призводить до підвищення статичної межі текучості (113 у порівнянні з 65 Па у вихідної суспензії). Тиксотропність структури підвищується на 85 % від вихідної. При використанні поліакрилової кислоти це підвищення становить 26 %, а значення динамічної межі текучості зростає до 86 Па. Додавання ГЕЦ практично не змінює тиксотропії суспензії, а динамічна межа текучості при його використанні підвищується до 76 Па.

Найбільш ефективними модифікатором для суспензій каолінів є поліакрилова кислота. Динамічна межа текучості просянського КС-1 підвищується до 40 Па, а структура суспензій набуває додаткової тиксотропності, яка підвищується на 102 % (рис. 4. б).



1 – дисперсія силікату у воді; 2 – водна система силікат:ксантанова камідь; 3 - водна система силікат:поліакрилова кислота; 4 - водна система силікат:гідроксиетилцелюлоза.

Рисунок 4 – Реологічні властивості силікатно-полімерних водних дисперсій: а – на основі ПБА-22; б – на основі просянського каоліну КС-1

Полімерний латекс є одним із основних компонентів ВДФ. Дослідження його впливу на структуроутворення при взаємодії з мінеральними наповнювачами може мати визначальний характер. Встановлено, що системам силікатів, в яких присутній полімерний латекс характерне підвищення статичної межі текучості (Табл. 4).

Таблиця 4 – Реологічні показники водних дисперсій силікатів 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
латекс Usar 450	2,3	10,8	20,6	13,15
Каолін просянський КС-1				
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 (1:5)	0,90	83,00	17,4	16,12
ПБА-22:латекс(1:10)	3,70	97,00	15,40	48,3

Динамічна межа текучості є практично адитивним параметром без помітних відхилень. Статична в'язкість зменшується по відношенню до адитивної. Такі дані свідчать про послаблення гідратаційно-коагуляційної структури силікатних мінералів, через конкурентну взаємодію води і полімерного латексу з енергетично насиченою поверхнею силікатів.

Таким чином, встановлено що ПАР, які виконують в лакофарбових системах роль модифікаторів поверхні алюмосилікатів, здатні знижувати міцність їх коагуляційних структур, зокрема динамічні показники зменшуються

в 7-9 разів для аніонних ПАР і на 20-30 % - неіоногенних. Останнім властива найбільша ефективність взаємодії з розвиненою поверхнею каоліну і бентонітової глини. Сорбуючись на поверхні вони перешкоджають утворенню гідратаційних оболонок. Саме таким чином можна визначити оптимальну кількість модифікатора, для отримання необхідного рівня структурно-механічних показників дисперсії, тобто реалізувати перший етап задачі в отриманні ВДФ заданої адсорбційно-коагуляційної структури.

Другим кроком, після зниження в'язкості водних дисперсій наповнених силікатами до контрольованих параметрів є додавання полімерних загусників. Їх дія протилежна пливу ПАР, і полягає у зміцненні структури у всьому об'ємі за рахунок утворення водневих «містків», що дозволяє підвищити динамічні та статичні параметри до 2-2,5 разів. Найкращу синергетичну взаємодію показали наступні досліджувані пари наповнювач-загусник: монтморилоніт-ксантан та просянівський колін-поліакрилова кислота. Встановлено, що додавання латексу справляє адитивну зміну реологічних характеристик для обох силікатів.

У п'ятому розділі на основі базових рецептур та враховуючи дані про вплив ряду типових компонентів ЛФМ на реологічні властивості водних дисперсій алюмосилікатів, створено рецептури лакофарбових матеріалів, проведено їх оптимізацію, оцінено їх експлуатаційні та технологічні властивості.

Здійснено вибір компонентів базової рецептури для оптимізації (Табл. 5).

Таблиця 5 – 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

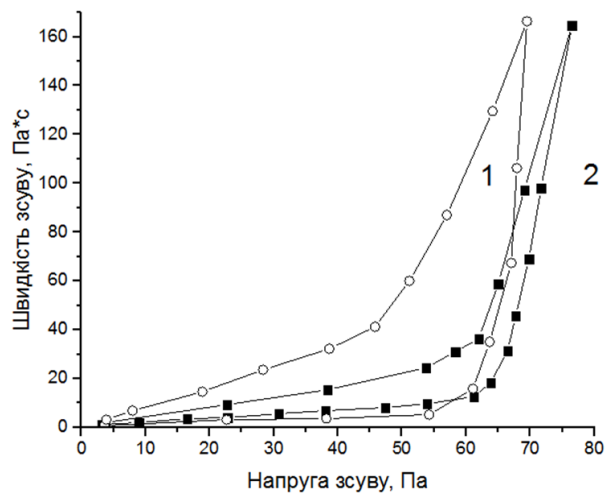
Факторами регресії при цьому були обрані: вміст модифікатора (X_1 – варіюється в межах 0-1 мас. %), вміст загущувача (X_2 – варіюється в межах 0 – 10 %), вміст системи наповнювач:латекс:коалесцент (X_3 – відповідно змінюється в діапазоні 66,8-100 %). А відкликом - чотири величинами: R_{k1} , R_{k2} , 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.

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

$$R_{k1}=0,09X_1+2,85X_2+1,04X_3-2,17X_1X_2+1,01X_2X_3-1,22X_1X_3$$

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. 4) 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.

Показано, що використання синергетичної системи загусника на основі монтмориллоніту та ксантану дозволяє значно підвищити тиксотропні властивості системи (Рис.5) у порівнянні з аналогічним лакофарбовим матеріалом, де використовується стандартний загусник – гідроксиетилцелюлоза 30000.



- 1 – оптимізованої синергетичної системи загусників (мнт-ксантан);
2 – на основі гідроксиетилцелюлози 30000.

Рисунок 5 – Реологічні властивості ВДФ на основі

Зокрема, площа гістерезису реологічної кривої підвищується в 2,7 рази, динамічна в'язкість знижується у 8 разів (за прямим ходом), а показники динамічної межі текучості знаходяться майже на однаковому рівні. Статична межа текучості системи з синергетичним загусником збільшена в 2 рази, що відображає її підвищену стійкість до зсуву під малими напругами.

Відмінність синергетичної системи від звичайних загусників є по-перше, наявність алюмосилікатної складової, а по-друге – знижений ефективний вміст органічної частини. Визначення впливу цих особливостей на комплекс технологічних та експлуатаційних параметрів є принциповою задачею, вирішення якої відповідає на питання практичної придатності вказаної системи в якості загусника лакофарбових матеріалів.

Гранична товщина мокрого шару, технологічний параметр – похідна статичної межі текучості та високої тиксотропності, у синергетичного загусника практично вдвічі перевищує цей показник систем на основі гідроксиетилцелюлози (Табл. 6).

Таблиця 6 – 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

Величина адгезії покриттів до незагрунтованих субстратів визначається також здатністю системи покриття утримувати воду, що забезпечує необхідну швидкість плівкоутворення. Найбільш складною з цієї точки зору є високопориста поверхня газобетону (Табл. 7.), яка швидко збіднює вологий шар покриття на фазу плівкоутворювача. Матеріали з більш міцною коагуляційною структурою – синергетична система та ГЕЦ 30000 мають задовільну адгезію до цього субстрату. В той же час, найменш стабільна система на основі ГЕЦ 5000 обумовлює зниження адгезії на покриттях з мікропористою структурою: газобетоні, гіпсокартоні та силікатній цеглі.

Таблиця 7 – 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

Знижений вміст органічної складової та зв'язування функціональних груп полісахариду активними центрами поверхні монтмориллоніту, за рахунок чого послаблюється їх гідратаційна здатність, обумовлює зниження вологопоглинання вільних плівок покриттів на 30-50 % у порівнянні зі стандартними загусниками (Табл. 8). Така взаємодія обумовлює підвищення кута змочування поверхонь цих плівок водою, що пояснюється зменшенням поверхневої енергії покриттів внаслідок взаємного екранування полярних груп компонентів синергетичної системи.

Встановлено, що тип загусника значно впливає на стійкість покриття до фотодеструкції. Ступінь зниження УФ-стійкості (Табл. 8.) корелює зі вмістом органічної складової: синергетична система 0,6 мас. % водорозчинного полімеру має показник вологопоглинання вдвічі менше від систем зі вмістом 1,2 мас. % гідроксиетилцелюлози.

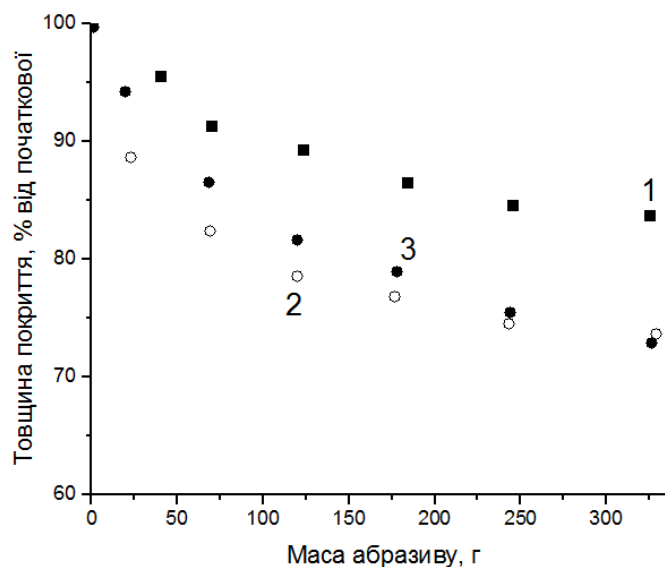
Таблиця 8 – Гідрофільні властивості вільних плівок під дією УФ-радіації та сольового туману

Загусник	Водопоглинання, мг/г	Кут змочування водою, град	Вологопоглинання, мг/г
плівка на основі латексної дисперсії	15	78/45/62/57 - *	14,0/16,80/18,20/26,8
синергетична система (ММТ-ксантан)	17,0	72/52/60/55	16,0/19,50/20,60/28,90
ГЕЦ 5000	19,50	64/44/56/52	34,50/41,40/38,30/47,40
ГЕЦ 10000	27,0	68/45/55/50	29,0/36,00/39,20/48,05
ГЕЦ 30000	36,0	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)

Кут змочування покриттів при дії агресивних середовищ (табл.8) зменшується рівномірно для незагущених та систем зі вмістом ГЕЦ. У покриттів з синергетичною системою спостерігається дещо підвищена стійкість до такого зниження, вірогідно, внаслідок екранування випромінювання лускунчастими частинками монтмориллоніту.

За рахунок зниженого вмісту водорозчинних полімерів, покриття з синергетичним загусником характеризуються підвищеною стійкістю до дії сольового туману. Їх вологопоглинання (Табл. 8) після випробувань на 90 % нижче ніж у систем зі вмістом ГЕЦ і лише на 10 % вище ніж в системах, що не містять загусників.



1 – з синергетичною системою; 2 – з ГЕЦ 10000; 3 – без загусника.

Рисунок 6 – Зносостійкість лакофарбових покриттів

Показано, що зносостійкість систем зі синергетичним загущувачем є підвищеною у порівнянні як з незагущеними системами, так і з тими, що містять ГЕЦ (Рис. 6). Цей ефект забезпечується лускунчастими частинками

монтморилоніту. Їх стійкість до стирання підвищується на 10-15 %, в той же час, ГЕЦ 10000 практично не впливає на цей процес.

Отримані результати переконливо свідчать, про те, що на основі силікатних матеріалів вітчизняного походження з врахуванням їх структурної будови та енергетичних властивостей поверхні, можна створити ефективні ВДФ при оптимізації в складі кількості та природи ПАР, загусників, наповнювачів та полімерного латексу. Результати випробування покриттів свідчать про ефективність застосування синергетичної пари бентонітова глина-ксантановий полісахарид. Отримано покриття 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.

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

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ І РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему розробки ефективних воднодисперсних лакофарбових матеріалів з можливістю прогнозування та контролю їх реологічних властивостей додаванням в систему синергетичних пар силікатних наповнювачів і загусників в присутності ефективних ПАР.

1. З використанням інструментальних методів фізико-хімічного аналізу (ІЧ-спектроскопія, рентеноструктурний та рентенофлуоресцентний аналіз, седиметаційний метод, мікрофотографії) проведено комплексну оцінку 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, наявності активних центрів на поверхні та її енергетичного стану, здатності до адсорбції води із досліджуваних силікатів найбільш перспективні 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/100г.

3. Досліджено реологічні властивості водних дисперсій силікатів в присутності ПАР – модифікаторів поверхні, загусників та полімерного латексу. Встановлено особливості процесів взаємодії, дана їх кількісна оцінка в частині участі функціональних груп каолінів і бентонітів та зміни структурно механічних властивостей на їх основі.

4. Визначено оптимальну концентрацію та склад модифікатора поверхні силікатів. Це поліакрилат амонію у кількості 0,5 мас. % найефективніше знижує адсорбційно-коагуляційну структуру алюмосиліктів 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 при взаємодії та, як результат реалізують найбільш виражені реологічні властивості у наповнених силікатами суспензіях з їх вмістом.

6. Здійснено оптимізацією співвідношення компонентів рецептури ВДФ трьох компонентів рецептури ВДФ за відкликом чотирьох реологічних показників, що дозволило зменшити динамічну в'язкість оптимізованої рецептури у 8 разів, підвищити тиксотропність системи 2,7 разів при незмінних показниках 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 в 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%), товщина 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 з використанням синергетичної системи загусників на базі ДП «Колоран» при Інституті фізичної хімії ім. Л. В. Писаржевського НАН України обсягом 15 тон.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ АВТОРОМ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

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) *Проведено обґрунтований вибір об'єктів дослідження, відбір та підготовку проб для аналізу, інтерпретацію та узагальнення результатів.*
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) *Проведено порівняльний аналіз, сплановано експеримент визначення реологічних властивостей, здійснено обробку результатів.*
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») *Проведено відбір та підготовку проб, здійснено інтерпретацію одержаних даних, сформульовано узагальнення.*
4. Свидерский В.А., **Сикорский А.А.**, Миронюк А.В. Влияние поверхностно-активных активных добавок на реологическое поведение водных суспензий

воластонита. Восточно-европейский журнал передовых технологий, 2013. №2/6. С. 55–58. (Категорія «А») *Проведено обґрунтований вибір матеріалів для порівняльного дослідження, здійснено систематизацію зразків, виконання досліджень. Проведено систематизацію результатів, сформульовано оцінку властивостей.*

5. **Сикорский А.А.**, Миронюк А.В., Сви́дерский 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») *Обрано модифікатори для обробки поверхні матеріалів, здійснено експериментальну модифікацію.*

Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій

6. Васильєва О.О., **Сікорський О.О.**, Миронюк О.В. Реологічні особливості водних суспензій тальку. Збірка тез доповідей 13 всеукраїнської конференції „Сучасні проблеми хімії”. 18-20 травня 2013 р. К.:КНУ ім. Т.Шевченка. С. 187. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
7. Ісай Ю.О., Мірошникова К.О., Рубан О.С., **Сікорський О.О.** Дослідження впливу властивостей поверхні воластоніту на реологічну поведінку водних суспензій // Матеріали 7 ої міжнародної науковотехнічної вебконференції «композиційні матеріали» - березень – квітень 2013 – К.:НТУУ «КПІ». С. 56-57. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
8. **Сікорський О.О.**, Крамаренко А.А. , Мозоль В.И., Сібірук В.П. Реологічна поведінка водних суспензій каоліну в присутності поверхнево-активних речовин. Матеріали 7 ої міжнародної науковотехнічної вебконференції «композиційні матеріали» - березень – квітень 2013 – К.:НТУУ «КПІ». С. 51-52. *Сплановано та поставлено експеримент з визначення реологічних параметрів дисперсій. Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
9. Васильков Т.О., Васильєва О.О., Жуковець О.М., **Сікорський О.О.** Реологічне дослідження гідроксиетил метилцелюлози // Збірка тез доповідей V Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, (9-11 квітня 2014р. м. Київ), С. 162. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
10. Васильєва О.О., Васильков Т.О., Жуковець О.М., **Сікорський О.О.** Вплив дисперсності наповнювачів на реологічні характеристики суспензій, // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної Web-конференції "Композиционные материалы" (11.03-11.04 2014 р. м. Київ.). *Сплановано та поставлено експеримент з визначення реологічних параметрів дисперсій. Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*

11. Васильков Т.О., Жуковець О.М., **Сікорський О.О.** Дослідження вязкості розчинів гідроксиетил метилцелюлози при різних значеннях водневого показнику рН, // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної Web-конференції "Композиционные материалы" (11.03-11.04 2014 р. м. Київ.). *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
12. **О.О. Sikorsky**, O.V. Myronyuk, V.A. Svidersky Rheological behavior of montmorillonite water suspensions in presence of surfactants // Матеріали VIII Міжнародної науково-технічної Web-конференції "Композиционные материалы" (11.03-11.04 2014 р. м. Київ.) *Сплановано та поставлено експеримент з визначення реологічних параметрів дисперсій. Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
13. Амирхоссейн Йекани, **О.О. Сікорський**, І.В. Земляной, О.В. Миронюк, В.А. Свідерський. Реологічні характеристики лакофарбових матеріалів на основі каолінів. Національний технічний університет України «КПІ». 2012. 2 с. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
14. **Сікорський О.О.**, Мозоль В.І., Сібірук В.П., Земляной І.В. Седиментаційне дослідження силікатних наповнювачів. Збірка тез доповідей IV Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – 21-23 квітня 2012 р. – К.: НТУУ «КПІ». *Сплановано та поставлено експеримент. Здійснено обробку результатів.*
15. **Сікорський О.О.**, Мозоль В.І., Сібірук В.П. Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювачів методом укривчастості. Збірка тез доповідей 13 всеукраїнської конференції „Сучасні проблеми хімії”. – 18-20 травня 2012 р. – К.:КНУ ім. Т.Шевченка. *Сплановано та поставлено експеримент, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
16. **Сікорський О.О.**, Мозоль В.І., Сібірук В.П. Визначення пористості покриттів хімічним методом. Збірка тез доповідей 13 всеукраїнської конференції „Сучасні проблеми хімії”. – 18-20 травня 2012 р. – К.:КНУ ім. Т.Шевченка. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
17. **Сікорський О.О.** До питання дослідження впливу каолінових наповнювачів на реологічні характеристики суспензій на основі латексів. Матеріали IV міжнародної науково-технічної «Композиційні матеріали». – травень 2009 р. К.: НТУУ «КПІ». С. 129-131. *Сплановано та поставлено експеримент з визначення реологічних параметрів дисперсій. Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
18. Вознюк А.О., Нагірна І.І., **Сікорський О.О.** Оцінка міжфазного контакту полімеру з поверхнею наповнювачів. Збірка тез доповідей III Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології. – 21-23 квітня 2010 р. – К.: НТУУ «КПІ». – С. 205. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*

19. Фомічова І.С., Вознюк А.О., **Сікорський О.О.** Оцінка міжфазного контакту полімеру з наповнювачами за допомогою методу ІЧ-спектроскопії. Матеріали V міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – травень 2010 р. – К.: НТУУ «КПІ». – С. 108-110. *Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
20. Фомічова І.С., Вознюк А.О., **Сікорський О.О.** Визначення закономірності утворення критичної об'ємної концентрації наповнювачів. Збірка тез доповідей 11 всеукраїнської конференції „Сучасні проблеми хімії”. – 19-21 травня 2010 р. – К.:КНУ ім. Т.Шевченка. – С. 208. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
21. Миронюк О.В., **Сікорський О.О.** Дослідження експлуатаційних параметрів покриттів. Збірка тез доповідей Другої міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених „Сучасні технології тугоплавких неметалевих та силікатних матеріалів”. – 23-24 березня 2011 р., - Харків:ХПІ. – С. 41-43. *Сплановано та поставлено експеримент з визначення параметрів покриттів. Здійснено обробку результатів, сформульовано висновки та узагальнення до роботи.*
22. Миронюк О.В., **Сікорський О.О.** Реологічне дослідження міжфазної взаємодії в системі наповнювач - латексна дисперсія. Збірка тез доповідей 12 всеукраїнської конференції „Сучасні проблеми хімії”. – 18-20 травня 2011 р. – К.:КНУ ім. Т.Шевченка. – С. 205. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
23. **Сікорський О.О.**, Сиволапов П.В., Миронюк О.В. Вплив апретуючих добавок на гідрофобні властивості каоліну. IX Міжнародна науково-технічна Web-конференція «КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ», 20.03 – 15.05.2016 р. *Сплановано та проведено експеримент. Здійснено узагальнення результатів.*
24. **Сікорський О.О.**, Дорогань Н.О., Миронюк О.В., Черняк Л.П., Свідерський В.А. Оптична та електронна мікроскопія гранулометричного складу. X Міжнародна науково-технічна Web-конференція «Композиційні Матеріали» 04.04 – 28.04.2017 р. *Поставлено експеримент з вивчення гранулометричного складу.*

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.

Дисертаційна робота присвячена вивченню закономірностей контрольованого регулювання реологічних властивостей воднодисперсних лакофарбових матеріалів з функціональними наповнювачами та загусниками різних розмірів та формою часток і фізико-хімічними властивостями в присутності ПАР.

Досліджено реологічні властивості водних дисперсій силікатів в залежності від їх структурної групи, анізотропії часток, стану та енергії поверхні, відношенню до води, здатності до агрегації тощо. Порівняно ступінь впливу ПАР різного хімічного типу і призначення з поверхнею силікатів. Встановлено найефективніші синергетичні пари наповнювач-загусник для підвищення тиксотропних властивостей ВДФ.

Розроблено та оптимізовано рецептури лакофарбових матеріалів на основі синергетичних пар силікатний наповнювач-загусник в присутності модифікатора поверхні з контрольованими реологічними властивостями та опосередковано покращеними параметрами бар'єрних властивостей та міцності покриття. Протестовані основні експлуатаційні характеристики лакофарбових покриттів, такі як адгезія до ряду різних субстратів, міцність покриття, бар'єрні властивості, стійкість до УФ- випромінювання, паропроникність тощо.

Здійснено промислову реалізацію розроблених складів реологічних лакофарбових матеріалів у вигляді випуску дослідної партії в об'ємі 15 тон та їх випробування в умовах експлуатації.

Ключові слова: силікатні наповнювачі, властивості поверхні, кристалічна структура, модифікатор поверхні, синергетична пара, реологічні властивості, кут змочування, адсорбція, 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.

The dissertation work is devoted to the study of the regularities of the controlled regulation of the rheological properties of water-dispersed paints and varnishes with functional fillers and thickeners of various sizes and particle shapes and physicochemical properties in the presence of surfactants.

When performing the work, modern and reliable instrumental methods of quantitative and qualitative analysis were used (IR spectroscopy, X-ray structural and X-ray fluorescence analysis, sedimentation studies, force electron microscopy, determination of the specific surface area using the BET method, a comprehensive study of the surface properties of minerals by the Deryagin method, studies of the structural and mechanical properties of suspensions and dispersed on the Rheotest - II device).

It is known that silicate fillers, depending on their crystalline structure, have different particle shapes. A wide anisotropic variety of particles significantly affects the structural and mechanical properties of suspensions and dispersions filled with silicates. In addition to the various forms of particles, silicates, depending on the structure of the package, have a high energy potential and active groups on the surface determine their ability to adsorb and interact with South Africa, thickeners and polymer latex.

Modification of aqueous dispersions of silicates with surfactants of various nature has been carried out. In particular, the efficiency of reducing the adsorption-coagulation structure of fillers with the addition of anionic ammonium polyacrylate and potassium methylsiliconate, nonionic siloxane polyester and cationic cetyltrimethylammonium bromide was investigated. It was revealed that the highest efficiency was shown by ammonium polyacrylate.

To improve rheological properties, in particular, to provide thixotropic properties to paints and varnishes, high molecular weight thickeners were added to the model formulations. Thickeners were combined with fillers in terms of the formation of synergistic filler-thickener pairs for a controlled increase in the viscosity of model formulations of paints and varnishes.

Using mathematical modeling, the formulation of the water-dispersed paint and varnish material was optimized to improve its rheological and operational characteristics. The formulation was optimized for three components, which affect the improvement of structural and mechanical indicators after recalling four rheological values. An increase in the hysteresis area of the rheological curve and changes in the transition from static yield boundaries to dynamic boundaries have been quantitatively investigated, which indicates an improvement in the rheological properties of water dispersion paints.

The effect of a synergistic filler-thickener pair in the presence of a surface modifier on the main operational performance of paint and varnish products has been studied. When optimizing the formulation, it was possible to significantly improve the indicators of wet film thickness, adhesion to various substrates, moisture absorption, resistance to UV radiation, wear resistance, barrier properties, and the action of salt fog.

In general, the rheological properties of aqueous dispersions of silicates were investigated depending on their structural group, anisotropy of particles, state and energy of the surface in relation to water, ability to aggregate, and the like. Comparing the degree of influence of surfactants of various chemical types and purposes with the surface of silicates. Effective synergistic filler-thickener pairs have been established to increase the thixotropic properties of water dispersion paints.

The industrial implementation of the developed compositions of rheological paints and varnishes was carried out in the form of a pilot batch of 15 tons and their testing under operating conditions.

Keywords: silicate fillers, surface properties, crystal structure, surface modifier, synergistic pair, rheological properties, contact angle, adsorption, thixotropy.