

А.Н. ДЮРЯГИНА, Ю.С. СИДОРЕНКО, К.А. ОСТРОВНОЙ

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ РАЗВИТИЯ ПРОЦЕССОВ ДЕЗАГРЕГАЦИИ ДИОКСИДА ТИТАНА В АЛКИДНО-УРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЯХ

Северо-Казахстанский государственный университет им. М. Козыбаева
г. Петропавловск,

Представлены результаты исследования дезагрегирующей активности ряда аминоксодержащих поверхностно-активных веществ (ПЭПА, ТЕЛАЗ, АС) по отношению к диоксиду титана в среде алкидно-уретанового пленкообразующего. На основе компьютерно-микрооптического анализа определено влияние расходов ПАВ на изменение фракционного состава, среднестатистического размера дисперсий пигмента и степени дезагрегации.

Определено, что в отсутствии ПАВ среднестатистический диаметр дисперсий пигмента составляет 3,056 мкм, содержание тонких фракций - 64,14%. Установлено, что введение (на уровне 2-6%) ТЕЛАЗ, ПЭПА и АС улучшает дезагрегацию частиц диоксида титана, при этом среднестатистический диаметр составил 1,1 мкм, 1,7 мкм, и 1,9 мкм, содержание тонких фракций - 88%, 76%, 74% и степень дезагрегации - 64,74%, 43,27%, 38,69% соответственно. Выявлены области концентраций поверхностно-активных веществ (свыше 2-6%), в которых получают развитие процессы вторичной агрегации.

Существенным фактором, влияющим на эффективность защитных, декоративных и структурно-механических (пористость, твердость, прочность на разрыв и удар) свойств лакокрасочных покрытий является степень дисперсности входящих в их составы твердофазных составляющих (пигментов, наполнителей). Современные возможности измелчительного и перетирочного оборудования обеспечивают требуемые характеристики при их механической дезинтеграции, однако на стадии приготовления и хранения лакокрасочных суспензий, из-за термодинамической неустойчивости тонкодисперсных состояний, получают развитие обратные процессы - агрегации (флокуляции), что ухудшает качество покрытий. Введение в лакокрасочные композиции поверхностно-активных веществ (ПАВ) является перспективным направлением для интенсификации процессов дезагрегации (расклинивающий эффект Ребиндера) и стабилизации тонкодисперсных состояний во времени [1].

В представленной работе приведены результаты экспериментальных исследований закономерностей развития процессов дезагрегации диоксида титана в алкидно-уретановых композициях. Экспериментальные данные получены путем соединения возможностей микрооптических анализаторов и компьютерных систем на техническом и методологическом уровне [2].

Экспериментальная часть

Устанавливали закономерности развития процессов дезагрегации диоксида титана (марка R-02) в лакокрасочной композиции на основе алкидно-уретанового пленкообразующего (ТУ 2311-023-45822449-2002) и добавок поверхностно-активных веществ - АС (аминопроизводное по ТУ 655-РК 056006434-002-2000), ТЕЛАЗ (ТУ 2433-061-27991970-04), ПЭПА (ТУ 2413-357-00203447-99). В суспензиях варьировали количественные содержания ПАВ 0÷0,312% на общую массу суспензии.

Методика приготовления суспензий ЛКМ с различным содержанием поверхностно-активного вещества заключалась в предварительном растворении определенной его массы в алкидно-уретановом лаке. Полученные растворы направляли на приготовление суспензий, которое осуществляли при температуре 20 °С в герметичном реакторе (объемом 0.2 дм³, коэффициент заполнения – 0.60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная мешалка, частота – 300 мин⁻¹).

Исследуемые пробы лакокрасочных суспензий с помощью пневмодозатора (объем капли 0,02 мл) помещали на предметное стекло, фиксировали покровным стеклом и выдерживали определенное время под нагрузкой. Как известно, по мере испарения растворителя (во времени), за счет стягивающего эффекта (по высоте и в плоскости), усиливается развитие деформационных процессов, которые влияют на характеристики (геометрических, структурных) самих пленок, а также сопряженно-связанных с ними объектов (в частности ширину зазора между предметным и покровным стеклами). Для минимизации влияния сдвиговых деформаций (F), исходили из необходимости обеспечения условия $P > F$ (P , г/см² удельная нагрузка). Результаты предварительных испытаний, выполненные на пробах различного состава, показали, что этому условию отвечает режим нагрузки $P \geq 10$ г/см². Одновременно оптимизировали период выдержки проб (под нагрузкой), который устанавливали по времени, необходимому для стабилизации деформационных процессов в пленках. Для исследуемой системы период статической нагрузки составил 5 минут.

Для адекватного переноса изображения, наблюдаемого в окуляре микроскопа CARLZEISS 451422, использовали электронную преобразователь-насадку НВ-35, которая снабжена стандартным USB портом и программным пакетом VidCap. Насадка со встроенной малоформатной ПЗС-камерой трансформирует фиксируемые в окуляре микроскопа изображения суспензий в сигналы, приемлемые для восприятия системой Windows XP. Кратность увеличения микроскопа составляла $\times 700$. С помощью программы VidCap сохраняли изображение в формате bmp, при этом площадь охвата анализируемого пространства во всех опытах задавали постоянной 640х480 пикселей или с учетом используемой кратности увеличения 0,085 мм².

Обработку микроизображений суспензий в автоматизированном режиме осуществляли в специализированной программе «Спектр дифференциального распределения» с получением количественной информации об удельном количестве частиц (на единицу площади), их геометрических параметрах (линейные размеры, конфигурация, площадь) и, наконец, в целом о фракционном составе [2].

Применение компьютерно-микроскопического комплекса при анализе суспензий позволяет установить не только количество частиц на площади изображения (N, шт), фракционный состав (P, %), но и рассчитать результирующий показатель дезагрегации - среднестатистический диаметр частиц (d_{cp}), учитывающий площадь всех частиц и их количество в суспензии. Однако, это становится возможным только при четкой фиксации микроструктур, зависящей несомненно от содержания частиц пигмента и времени перемешивания суспензии, необходимого для стабилизации равновесных характеристик дисперсного состава системы. Для нашей композиции этому условию, с учетом плотности распределения частиц на площади видеоизображения, отвечает содержание диоксида титана 3,75% и продолжительность перемешивания 30 минут [3].

Результирующий показатель d_{cp} рассчитывали по предварительным испытаниям стандартного образца, в качестве которого использовался квадрат сетки камеры Горяева площадью 0,0025 мм². После обработки изображения образца в программе «Спектр дифференциального распределения» и проведения математических расчетов получено равенство, справедливое при кратности увеличения $\times 700$, вида:

$$d_{cp} = 0,594 \cdot (Sp/N)^{1/2},$$

где d_{cp} – эквивалентный, среднестатистический диаметр частиц округлой формы;
Sp – площадь всех частиц, пиксель;

N – общее количество частиц на изображении;

0,594 – константа имеющая размерность мкм/пиксель^{1/2},

Количественной мерой, отражающей развитие процессов агрегирования (или дезагрегирования) частиц, является степень дезагрегации ($\alpha, \%$), которая для суспензий с различным содержанием ПАВ рассчитывали по формуле:

$$\alpha = ((d_0 - d_{cp})/d_0) \cdot 100\%,$$

где: d_0 – диаметр частиц в растворе без ПАВ; d_{cp} – средний диаметр частиц в растворе ПАВ.

Результаты и их обсуждение.

Результаты компьютерно-микрооптического исследования суспензий диоксида титана и расчетные значения α представлены в таблице 1.

Таблица 1. Результаты компьютерно-микрооптического анализа

$C_{\text{ПАВ}}, \%$	АС				ПЭПА				Телаз			
	$d_{cp}, \text{мкм}$	$\alpha, \%$	$N, \text{шт}$	$P, \%$ (до 8,4 мкм)	$d_{cp}, \text{мкм}$	$\alpha, \%$	$N, \text{шт}$	$P, \%$ (до 8,4 мкм)	$d_{cp}, \text{мкм}$	$\alpha, \%$	$N, \text{шт}$	$P, \%$ (до 8,4 мкм)
0	3,056		3210	64,14	3,056		3210	64,14	3,056		3210	64,14
1	1,991	34,86	4467	91,35	2,799	8,41	4146	69,65	1,748	42,79	7109	79,22
2	1,874	38,69	3886	93,20	2,540	16,90	4810	58,19	1,078	64,74	8461	88,19
4	2,040	33,25	4566	76,76	2,280	25,40	4980	62,32	1,687	44,79	7878	73,34
6	2,039	33,29	3981	91,49	1,734	43,27	6894	74,51	2,073	32,17	7157	66,30
8	2,070	32,27	4280	91,68	2,473	19,07	5396	65,88	1,836	39,94	7746	79,39
16	2,145	29,82	4767	83,98	2,966	2,93	3871	61,52	1,525	50,11	7968	91,09

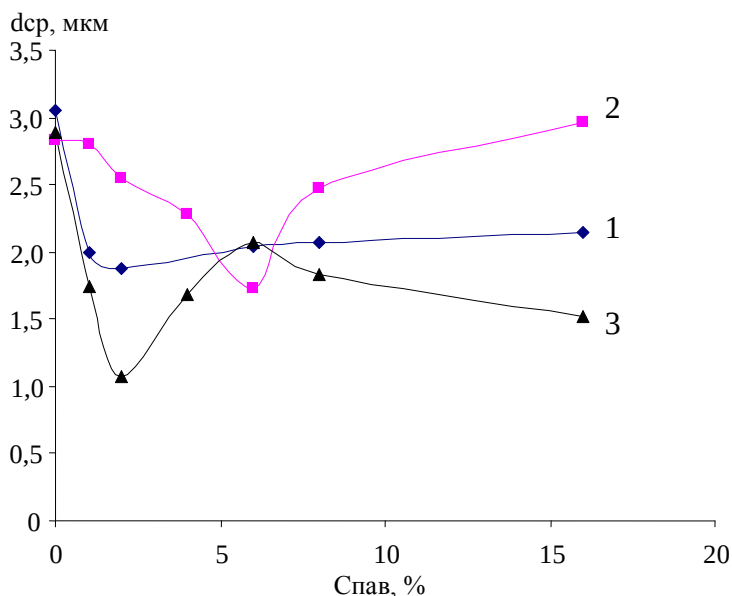


Рис. 1. Зависимость среднего диаметра частиц диоксида титана от концентрации ПАВ
1 – АС, 2 – ПЭПА, 3 - Телаз

Под влиянием смачивающего действия ПАВ и адсорбционного понижения прочности (эффект Ребиндера) происходит коллоидно-химическая дезагрегация дисперсий твердой фазы. Как свидетельствуют полученные данные, в сопоставлении с характеристиками базового

варианта (без добавок ПАВ) по мере увеличения концентрации АС, ТЕЛАЗ вплоть до 2% и ПЭПА 6 % наблюдается уменьшение среднестатистического диаметра частиц соответственно до 1,9 мкм, 1,1 мкм и 1,7 мкм (рис. 1). Дальнейшее увеличение концентрации ПАВ сопровождается ухудшением дезагрегирующей способности аддитивов. Значения среднестатистического диаметра согласуются с изменением содержания мелких фракций частиц, степени дезагрегации и количества частиц диоксида титана в суспензии. В экстремумах зависимости $d_{ср}=f(C_{пав})$ степень дезагрегации составила 38,69% (АС), 64,74 (Телаз) и 43,27% (ПЭПА) (Таблица 1).

Разделение больших агломератов на мелкие вызывает увеличение количества твердофазных частиц и, как следствие, повышение свободной межфазной энергии гетерогенной системы. Свободная энергия системы всегда стремится к уменьшению, поэтому диспергированные частицы пигмента в отсутствии адсорбционного покрытия, вновь образуют коагуляционные структуры или флокулы.

Стабилизация значений $d_{ср}$ (рис. 1) свидетельствует о том, что дезагрегированные с помощью АС частицы пигмента имеют достаточное адсорбционное покрытие на новообразованных поверхностях, что делает систему агрегативно устойчивой.

Напротив, в случае аминопроизводных большего (в сравнении с АС) молекулярно-массового состава, т.е с меньшим содержанием моль в одном грамме ПАВ, наблюдали развитие процессов вторичной агрегации при концентрациях свыше 2 % (Телаз) и 6% (ПЭПА), уменьшающих конечную степень дисперсности диоксида титана.

По результатам компьютерно-микрооптического анализа суспензий диоксида титана в алкидно-уретановом пленкообразующем можно заключить, что относительно базового варианта (в отсутствии ПАВ), в котором среднестатистический диаметр частиц составляет 3,056 мкм, введение (на уровне 2-6%) ТЕЛАЗ, ПЭПА и АС снижает его значения до 1,1 мкм, 1,7 мкм, и 1,9 мкм соответственно. Максимальная степень дезагрегации (64,74 %) проявляется в суспензиях с 2% содержанием поверхностно-активного вещества ТЕЛАЗ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болатбаев К.Н., Дюрягина А.Н., Островной К.А. Модифицирование композитов поверхностно-активными веществами. – Петропавловск, 2005. – 184 с.
2. Болатбаев К.Н., Луговицкая Т.Н., Тукачев А.А., Рустем Р.С Компьютерно-микрооптический комплекс для анализа порошков и суспензий.. Свидетельство о регистрации интеллектуального продукта 0806 РК 00075 от 01.06.2006 г.
3. Дюрягина А.Н., Островной К.А. Оценка дезагрегирующего эффекта ПАВ в лакокрасочных композициях путем сопряжения оптической микроскопии и персональных ЭВМ // Лакокрасочные материалы и их применение. - Москва, 2007. № 7 – 8. С.77-80

АЛКИДТІ-УРЕТАНДЫ КОМПОЗИЦИЯЛАРДА ТИТАН ДИОКСИДІНІҢ ДЕЗАГРЕГАЦИЯЛАНУ ҮРДІСТЕРІНІҢ ДАМУ ЗАҢДЫЛЫҚТАРЫН ЗЕРТТЕУ

Біркатар аминді ББЗ-дың (ПЭПА, ТЕЛАЗ, АС) титан диоксидіне қатысты алкилді-уретанды қабықтүзуші ортада дезагрегерлеуші белсенділіктерін зерттеу нәтижелері келтірілді. Компьютерлік-микрооптикалық талдау негізінде ББЗ-дың жұмсалудың фракциялық құрамның, пигмент дисперсиясының орташа статистикалық мөлшерінің өзгеруіне және дезагрегациялану дәрежесіне әсері анықталды.

ББЗ болмаған жағдайда пигменттің орташа статистикалық диаметрі 3,056 мкм, ұсақ фракциялар мөлшері 64,14 % құрайтыны анықталды 2-6 % мөлшерінде ТЕЛАЗ, ПЭПА, және АС енгізу титан диоксидінің бөлшектерінің дезагрегациялануын жақсартатыны және орташа статистикалық диаметр сәйкесінше 1,1 мкм, 1,7 мкм және 1,9 мкм, ұсақ фракциялар – 8,8%, 76%, 74% және дезагрегациялану дәрежелері - 64,74%, 43,27%, 38,69% құрайтыны тағайындалды. Екіншілік агрегация үрдістерінің дамуы өрістейтін ББЗ концентрацияларының аймағы (2-6 % жоғары) айқындалды.

A.N. Dyuryagina, Y.S. Sidorenko, K.A. Ostrovnoy

RESEARCH OF DEVELOPMENT'S LAWS OF DESAGREGATING PROCESSES OF THE TITAN'S DIOXIDE IN ALKYD-URETAN COMPOSITIONS

Results of research desagregating activity of some amincontaining surface-active substances (PEPA, TELAZ, AC) in relation to the titan's dioxide in alkyd-uretan film-forming are presented. On the basis of the computer-microoptical analysis influence of charges of SAS on change of fractional structure, the average size of dispersions of a pigment and a degree of desagregation is defined.

It is certain, that in absence of SAS average diameter of dispersions of a pigment makes 3,056 mkm, the maintenance of thin fractions - 64,14 %. It is established, that introduction (at a level of 2-6 %) of TELAZ, PEPA and AC improves the desagregate of the titan's dioxide's particles, thus average diameter has made 1,1 mcm, 1,7 mcm, and 1,9 mcm, the maintenance of thin fractions - 88 %, 76 %, 74 % and desagregating degree - 64,74 %, 43,27 %, 38,69 % accordingly. Areas of concentration of surface-active substances (over 2-6 %), in which processes of secondary aggregation develop, are revealed.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Дюрягина Антонина Николаевна – кандидат химических наук, доцент кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-707-206-17-66, adyuryagina@inbox.ru

Островной Кирилл Александрович – магистрант кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-705-831-59-85, kostrovnoy@mail.ru

Сидоренко Юлия Сергеевна - магистрант кафедры ОХ и ХВМС Северо-Казахстанского государственного университета им. М. Козыбаева, 8-707-152-23-22, yuliya_sidorenko90@mail.ru