

## Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях

Силикатные наполнители, особенно при эффективном сочетании преимуществ морфологии и размеров частиц, способны существенно влиять на основные потребительские характеристики наполненных систем, в том числе ЛКМ, расширяют возможности поиска оптимальных рецептурных решений. Резерв такого улучшения — придание специальных свойств путем модифицирования поверхности частиц для обеспечения дополнительных функциональных преимуществ, что особенно — проявляется в условиях высокой анизотропии микрочастиц, когда значительная поверхность концентрируется в межфазных граничных областях и может принимать активное участие в оптических, защитных и структурных взаимодействиях.

Наиболее применяемыми в промышленности силикатными наполнителями с высоким уровнем размерной анизотропии являются следующие.

**Тальк.** Гидратированный силикат магния. К промышленноценным сортам прежде всего относятся маложелезистые крупно- и среднекристаллические разновидности с частицами, имеющими листовую и пластинчатую форму, в улучшенном варианте — с характеристическим отношением более 50÷70:1 (рис. 1), со средними медианными диаметрами, достигающими  $D_{50} = 2\text{—}3,5$  мкм (метод «лазерной дифракции») или  $D_{50} = 0,5\text{—}1$  мкм (седиментационный метод). Мелкокристаллические и блочные разновидности представлены плотным, так называемым стеатитным тальком, имеющим невысокую размерную анизотропию и соответственно ограниченный упрочняющий и защитный потенциал. Также принято классифицировать тальки по минеральному составу как следствие условий происхождения: в тальках карбонатного типа основными сопутствующими минералами могут являться доломит, магнезит, кальцит; в тальках хлоритного типа базовым ассоциированным минералом выступает хлорит. Общее требование — отсутствие включений асбестовых форм и минимум свободного кварца.

**Хлорит.** Гидратированный силикат магния и алюминия. Это — талькоподобный минерал (название от греческого слова «chloros», т.е. «зеленый», — наиболее распространенный цвет этого минерала). Частицы имеют пластинчатую форму (рис. 2), эластичны. Наиболее применимы разновидности с минимальным со-

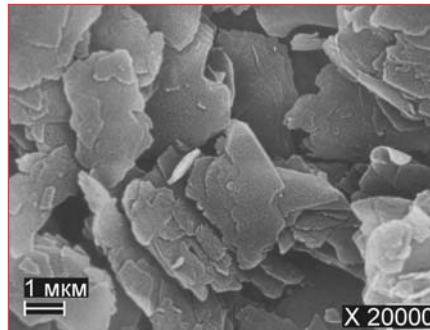


Рис. 1. Фотография талька МИТАЛ®03-99

держанием оксидов железа и других хромофоров, а также в сочетании с тальком в различных соотношениях. Хлорит имеет несколько меньшую гидрофобность относительно талька и другие отличия, в основном обусловленные присутствием алюминольных групп, что обеспечивает особые свойства комплексных продуктов на основе талька и хлорита. Покрытия (ПК) с их применением отличаются повышенной атмосферо-, износо-, коррозионная стойкость [1]. Очень важными являются экологические свойства хлорита: его международно признанные ПДК в воздухе рабочих зон почти в 5 раз выше —  $5 \text{ мг/м}^3$  (OSHA PEL) и  $10 \text{ мг/м}^3$  (ACGIH TLV), — чем для собственно талька.

**Слюда.** Четко выраженный пластинчатый минерал (как наполнитель, наиболее часто — мусковит, реже — флогопит и биотит) с эффективным коэффициентом формы 50÷70 и более (рис. 3). Важным свойством слюды является высокая способность к деламинированию с преобладающей выдержанной толщиной пластин и минимальной тенденцией к агрегированию частиц. Это поддержива-

В.В. Назаренко, сотрудник  
ЗАО «ГЕОКОМ»

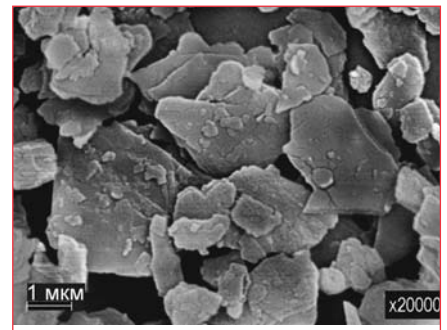


Рис. 2. Фотография талька хлоритного типа МИТАЛ®03-96

ется применением специальных технологий предварительной подготовки и измельчения, а также модифицирования. Слюда придает наполненным материалам особые упрочняющие, электроизоляционные свойства, атмосферо- и коррозионную стойкость, размерную стабильность и др. Она является эффективным носителем оболочковых противокоррозионных и декоративных пигментов. ПДК в воздухе рабочих зон —  $3 \text{ мг/м}^3$  (OSHA PEL),  $3 \text{ мг/м}^3$  (ACGIH TLV).

**Каолин.** Природный обогащенный каолин (гидратированный силикат алюминия) имеет чешуйчатые частицы, гидрофилен. Кальцинированный каолин получен высокотемпературным прокаливанием, в результате которого удаляется кристаллизационная вода и формируются замкнутые воздушные минипустоты. Последние, наряду с развитой поверхностью микрочастиц и их агрегатов (рис. 4), реализуют основной вклад в высокое светорассеяние таких наполнителей и их выдающееся влияние на укрывистость. Дополнительно, удаление кристаллизационной воды — это важный элемент для

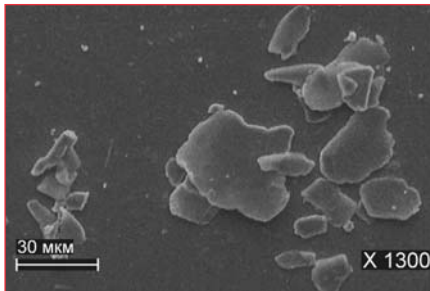


Рис. 3. Фотография слюды ФРАМИКА®20-80

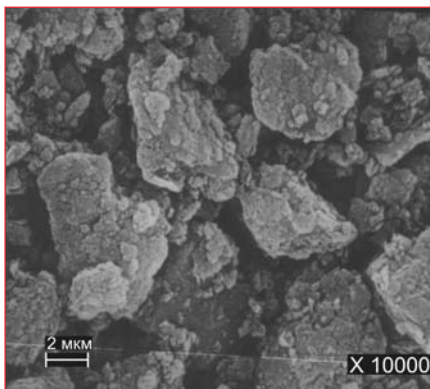


Рис. 4. Фотография каолина МИКАО®02-98

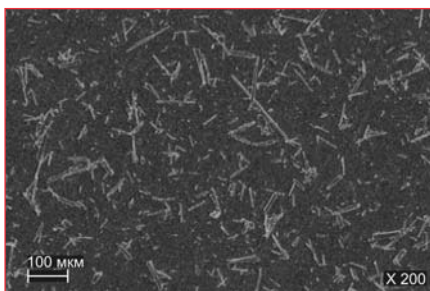


Рис. 5. Фотография волластонита МИВОЛЛ®10-97

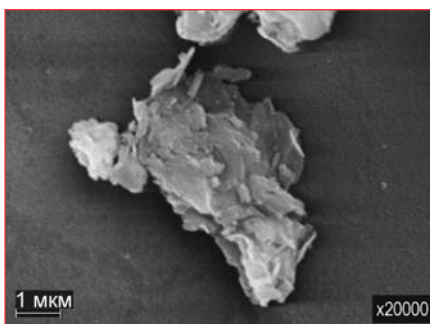


Рис. 6. Фотография органоглины ФРАМИЛИТ®В11БИО

электроизоляционных материалов и регулирования гидрофобного потенциала, повышения термостабильности ПК. ПДК в воздухе рабочих зон — 5 мг/м<sup>3</sup> (OSHA PEL), 2 мг/м<sup>3</sup> (ACGIH TLV).

**Волластонит.** Природный силикат кальция имеет игольчатую структуру (рис. 5) с характеристическим отношением частиц 10÷30:1 для промышленных сортов. Прекрасно диспергируется в полярных и неполярных составах и, благодаря своей морфологии и другим свойствам поверхности, способствует лучшему распределению остальных компонентов наполненной системы. Придает износостойкость и упрочнение материалам, синергист по взаимодействию с антикоррозионными пигментами, является неканцерогенной альтернативой асбесту — относится к группе 3 по IARC. Это подтверждается и рядом официальных заключений [2]. ПДК в воздухе рабочих зон — 5 мг/м<sup>3</sup> (OSHA PEL), 3 мг/м<sup>3</sup> (ACGIH TLV).

**Смектитовые глины (бентонит, гекторит и др.).** Особый класс функциональных добавок, особенно в органомодифицированном исполнении. В ЛКМ это модификаторы реологии, тиксотропные загустители. Размеры пластинчатых частиц бентонита оцениваются [3] следующим образом: длина — 1 мкм и толщина — 0,92 нм, коэффициент формы — до 1000, теоретическая удельная поверхность — 834 м<sup>2</sup>/г. Именно сольватацией/гидратацией таких, специально обработанных глин (рис. 6), ионными и водородными связями обусловлено формирование их регулярной сотовой структуры, ограничивающей подвижность включенной жидкой фазы в состоянии покоя. Эта каркасная структура может разрушаться при приложении достаточно напряжения сдвига и всякий раз восстанавливаться при прекращении таких воздействий. Следствие — псевдопластичность, тиксотропия, уровень которых может регулироваться специальной предварительной обработкой. Органоглины — это ведущий компонент нанокомпозитов на основе различных полимеров. Для натуральных бентонитов ПДК в воздухе рабочих зон — 5 мг/м<sup>3</sup> (OSHA PEL), 5 мг/м<sup>3</sup> (ACGIH TLV).

Общим для перечисленных наполнителей является отнесение к группе слоистых силикатов. Условия формирования и кристаллография минералов определяют преимущественное разрушение кристаллов по

плоскостям спайности, зонам дефектов и максимальной напряженности, участкам нарушений кристаллической решетки, внедрения примесей и контактам с сопутствующими породами. Процессы измельчения при производстве соответствующих наполнителей также оказывают влияние на размерную анизотропию частиц, их гранулометрический состав. При этом в промышленных производствах стараются использовать щадящие методы измельчения, чтобы максимально реализовать природные предпосылки получения высокоанизотропных форм. Большое значение обычно также получают узкого фракционного состава при требуемой размерности частиц и плотности их упаковки. Таким образом, именно силикатным наполнителям максимально присущи особые свойства формы частиц и определяемые ими специфические эффекты, в том числе положительное влияние на упрочнение наполненных материалов, свето-, атмосферно- и коррозионную стойкость. При росте анизотропии и снижении эквивалентных размеров пластинчатых/чешуйчатых частиц, более значительная их часть способна располагаться вдоль поверхности ПК, вызывая, за счет многослойного перекрывания, улучшение барьерных и прочностных свойств, укрывистости, а тенденция ориентационного поведения анизотропных частиц в направлении сдвига и способствует к структурированию содействует влиянию на реологию системы.

**Влияние анизотропии наполнителей на барьерные свойства покрытий** является наиболее изученным также в приложении к силикатным наполнителям. Защитный механизм вполне объясним. Доступ агрессивных (в жидкой, газовой, световой форме) воздействий через параллельно ориентированные пластинчатые частицы, преобладающе уложенные перпендикулярно потоку, затруднен тем больше, чем больше выставлена навстречу площадь поверхности таких слоев при условии их минимальной нарушенности. Соответственно возрастает путь движения диффундируемых веществ к защищаемой поверхности; снижаются последствия световых деструкций. Таким образом, потенциально наиболее эффективны плоские частицы с максимальным коэффициентом формы. Например (данные ОАО «Ивановоискож»), введение в ПВХ-композицию 40 масс.ч. (не аппретированной)

Таблица 1

Наименование	МИТАЛ®						Finntalc. Mondo Minerals		МИКАРБ®				Омуа- carb 2x-ка, ОМУА	Мел МТД-2	Мел Social®P2 Solvay	
	03-96	05-99	07-97	07-99	M15	M05	01-96	03-96	05-96	03-99						
	03-96	05-99	07-97	07-99	03-96	05-96	03-96	05-96	03-99							
1. Коэффициент преломления	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,57	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59	1,59			
2. Оценка цветовых предпочтений: -близна W <sub>90</sub> по CIE Lab (ISO 787/1, C/2), %	96,7	98,4	97,2	98,6	93,8	95,0	97,1	96,7	96,5	98,8	98,0	93,8	98,8	98,9		
-яркость R <sub>457</sub> (ISO 2470), %	90,5	94,9	91,2	94,8	82,7	86,5	92,1	90,8	90,5	96,4	95,2	83,3	97,8			
3. Медианные размеры частиц (метод «лазерной дифракции», Микросайзер 201А), мкм: -средний, D <sub>50</sub> -максимальный, D <sub>98</sub> -минимальный, D <sub>10</sub>	3,2 18,0 1,0	4,7 24,5 1,3	8,3 28,8 2,2	7,5 27,9 2,1	9,1 28,7 2,8	6,2 18,1 2,1	1,5 9,2 0,6	2,8 15,5 0,8	5,2 24,4 0,9	2,6 16,2 0,8	2,5 14,5 0,8	2,5 14,5 0,8	2,1 16,1 0,8	2,5 <sup>5</sup> 5,8 0,9		
4. Маслоемкость (ISO 787/5), г/100 г	51	36	31	29	36	42	36	28	21	26	29	32	56			
5. Вязкость 30%-й водной суспензии <sup>1</sup> (по Брукфилду DV-2+Pro), сП: при 6 об/мин при 60 об/мин номер шпинделя LV	2538 387 2	1605 230 2	1200 215 2	1190 172 2	840 167 2	1810 510 3	468 68 1	142 22 1	94 18 1	146 19 1	97 19 1	730 123 2	780 133 2			
6. Укрывистость <sup>2</sup> , г/м <sup>2</sup> то же с учетом плотности нап-ля, см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>	110	93	120	127	112	112	114	122	142	132	126	107	92			
7. Яркость R <sub>457</sub> покрытия при коэффициенте контрастности 0,98, %	39	33	43	45	40	40	42	45	52	49	46	39	35			
8. Перетир по клину «0-20мкм», мкм	86	89	87	91	80	83	87	86	85	92	91	77	94			
9. Толщина сухой пленки <sup>3</sup> , мкм	3-5	5-7	7-10	7-10	7-10	4-6	3-5	5-7	7-10	5-7	5-7	7-10	2-4			
10. Сплошность слоя <sup>4</sup> , %	69	45	56	54	89	70	62	70	73	72	68	90	90			
	46	71	57	59	36	46	53	47	45	46	49	36	38			
Наименование	МИКАО®			Кальциниро- ванный каолин		ФРАМИЛИТ®В1 11 БИО		ФРАМИКА®			МИВОЛЛ®03-96	Диоксид титана РО-2				
	02-98 Н6В	03-98 Н6В	02-90	Dorkafill 800, Dorrffner	Huber tex, Huber	03-90 Н6В	МС-05-80	МС-10-80								
1. Коэффициент преломления	1,62	1,62	1,56	1,62	1,62	1,62	1,62	1,58	1,58	1,58	1,63	2,7				
2. Оценка цветовых предпочтений: -близна W <sub>90</sub> по CIE Lab (ISO 787/1, C/2), %	98,5	97,6	91,7	95,9	95,6	87,4	87,4	90,1	87,7	86,2	96,4	95,1				
-яркость R <sub>457</sub> (ISO 2470), %	94,4	93,5	79,8	89,1	88,9	67,8	67,8	74,1	68,5	66,0	89,2	86,9				
3. Медианные размеры частиц (метод «лазерной дифракции», Микросайзер 201А), мкм: -средний, D <sub>50</sub> -максимальный, D <sub>98</sub> -минимальный, D <sub>10</sub>	1,9 13,7 0,8	2,7 26,1 0,9	2,0 18,1 0,8	8,6 32,0 2,4	1,6 13,2 0,7	12,1 48,3 1,7	48,3 1,7	2,6 17,4 0,9	4,4 28,3 1,0	10,1 44,2 2,7	2,2 16,5 0,8	0,7 <sup>5</sup> 3,0 0,3				
4. Маслоемкость (ISO 787/5), г/100 г	62	38	54	54	78	27	27	48	52	35	41	31				

5. Вязкость 30%-й водной суспензии <sup>1</sup> (по Брукфилду DV-2+Pro), сПт:	10	96	2404	12	1700\2% 160\2%	0	1222	480	428	1505\12% 190\12%
при 6 об/мин	3	17	310	6		0	157	43	69	2
при 60 об/мин	1	1	2	1		1	2	2	1	33
номер шпинделя LV	69	108	68	98	2	67	71	104	102	8
6. Укрывистость <sup>2</sup> , г/м <sup>2</sup>	26	41	26	37	8	24	25	37	35	
то же с учетом плотности нап-ля, см <sup>3</sup> /м <sup>2</sup>										
7. Яркость R <sub>67</sub> покрытия при коэффициенте контрастности 0,98, %	91	89	75	87	65	70	67	64	88	84
8. Перетир по клину «0-20мкм», мкм	5-8	10-13	10-12	12-15	3-5	3-5	5-8	17-20	5-8	2-4
9. Толщина сухой пленки, мкм <sup>3</sup>	89	92	67	112	87	57	76	90	74	44
10. Сплотность слоя <sup>4</sup> , %	38	37	51	31	39	56	42	35	42	20

**Примечания.** 1. Измерено в дистиллированной воде после диспергирования при 2000 об/мин, T=20 °C, в течение 1 час или более — до стабилизации показателя «перетир по клину». 2. Измерено на бумаге Лепех по уровню коэффициента контрастности покрытия 0,98. Подготовка суспензии: 30% наполнителя (12% — для диоксида титана, 2% — для ФРАМИЛИТ® В11 БИО), остальное — дистиллированная вода с включением 10% дисперсии ПВА; диспергирование при 2000 об/мин, T=20 °C, в течение 1 час или более — до стабилизации показателя «перетир по клину». 3. Толщина сухой пленки при исходном нанесении аппликатором слоя в 300 мкм водной композиции с 30% веса наполнителя (12% веса — для диоксида титана) и 10% веса — ПВА. 4. Определена по выраженному в % соотношению минимально возможной толщины сухой пленки здесь: толщина слоя исходного нанесения, мкм, умноженная на объемное содержание наполнителя, (%) к фактической толщине при одинаковом слое исходного нанесения суспензии. 5. Продукты имеют агрегированную структуру частиц, не поддающуюся разрушению стандартной ультразвуковой обработкой образцов при подготовке измерений.

микрослюды ФРАМИКА®МС-10-80 или ФРАМИКА®МС-05-80 взамен гидроксида алюминия позволяет уменьшить водопоглощение каландровой пленки толщиной 0,4 мм с 1,5% соответственно до 0,24% и 0,16%. Придание коррозионно-, свето-, атмосферо- и водостойкости покрытиям, препятствие газообмену и другим воздействиям, которые могут быть механически изолированы, — это действительно важные возможности. Разумеется, другие свойства поверхности (химический состав, наличие определенных функциональных групп и т.д.) могут быть также актуальными. В частности, при слабой адгезии наполнителя к матричному полимеру в полной мере не реализуется защитный потенциал; известен синергизм во взаимодействии высокоанизотропных силикатных наполнителей с антипиренами или сопряженные эффекты. В приведенном выше примере кислородный индекс при норме «не менее 30» составил 30,7 и 31,5 для образцов ФРАМИКА® против 33,6 для гидроксида алюминия Аpyral®40CD (Nabaltec). Это можно объяснить созданием из слюдяных пластинок высокоэффективного механического барьера против поступления кислорода к зоне горения и на пути отвода продуктов пиролиза, что в данном тесте оказалось достаточным для демонстрации пожаробезопасных свойств, которые и в этом случае улучшились при использовании более мелкой и анизотропной ФРАМИКА®МС-05-80. В этой связи интересно влияние размеров и пластинчатости частиц на потенциальную плотность их укладки в покрытии. В п. 9 и 10 табл. 1 приведены соответствующие результаты. Агрегированные наполнители (кальцинированный каолин, природный и синтетический мел) дают рыхлую структу-

ру пленочного слоя. Максимальную плотность упаковки показывают самые мелкие и высокоанизотропные ФРАМИКА®МС-03-90 и МИТАЛ®05-99 (для последнего сплотно укладку частиц в слое достигает 71% от потенциально возможного), что также является подтверждением возможности демонстрации такими наполнителями лучших индивидуальных изолирующих свойств. При этом увеличение эквивалентных размеров частиц даже у наполнителей с высоким коэффициентом формы сопровождается увеличением рыхлости укладки в покрытии. Менее специфично на толщину сухого слоя влияет комбинирование пластинчатых/чешуйчатых и округлых/блочных форм частиц: при объединении в композиции 15% ФРАМИКА®МС-03-90 и 15% МИКАРБ®03-96 плотность укладки не возрастает аддитивно и практически сохраняется на уровне слюды (57—59 мкм против 64 мкм при пересчете по индивидуальным вкладкам), что обусловлено расположением изотропных частиц в межпластинчатых промежутках. Это справедливо для высоконаполненных составов — с малым количеством связующего — лишь в той мере, в которой остается потенциал для такого замещения, что может быть установлено эмпирически; такое ограничение снимается при снижении ОКП, когда может быть обеспечено достаточное пространственное дистанцирование частиц наполнителей в покрытии.

**Влияние анизотропии наполнителей на прочностные свойства покрытий** лежит в основе многих исследований, прежде всего наполненных конструкционных полимеров [4], но актуально и для высококачественных ЛКМ. Принцип действия: упрочнение возрастает, если приложенное или развивающееся напряжение встречает на своем пути обширную и прочную минеральную поверхность (желательно, с высокой адгезией к полимерной матрице), которая его максимально распределяет, снижает интенсивность, способствует наибольшему переводу в тепловую форму и лучше — с минимальным ухудшением потребительских свойств.

**Влияние наполнителей на укрывистость ЛКМ осуществляется:**

- во-первых, через отличие коэффициентов преломления с окружающей средой (с полимерной фазой или в воздушно-сухом состоянии).

По уровню коэффициентов преломления происходит разделение на истинные пигменты (2—2,7) и собст-

венно наполнители (1,55—1,75), а также определяется возможная интенсивность. Коэффициенты преломления белых наполнителей и полимерных связующих чаще всего имеют близкие значения. Следовательно, укрывистость наполнителей по этому фактору и возможность разбеливания покрытия при значительном содержании органической фазы невысокие. Однако в ЛКМ с низким включением полимерных связующих максимальное использование «укрывающих» наполнителей — действительно экономически эффективный и технологически приемлемый путь;

- во-вторых, через уровень светорассеяния частиц, который обусловлен их размером, анизотропией, оптической неоднородностью.

Наиболее эффективным считается соотношение размера частиц с половиной длины волны в видимой части спектра (около 0,24 мкм): прежде всего для округлых и блочных разновидностей. Поэтому снижение размеров частиц наполнителей до указанного предела обычно сопровождается увеличением непрозрачности (и белизны) покрытий с их участием. В табл. 1 данная тенденция демонстрируется на примере микронизированного мрамора МИКАРБ® (сорт «96»), сравниваемые образцы которого произведены из одинакового, предварительно усредненного сырья — укрывистость и белизна ухудшаются по мере увеличения размеров частиц. Аналогичным является поведение высокопластинчатой слюдомусковит ФРАМИКА® и кальцинированного каолина МИКАО® (сорт «98»), наиболее микронизированные марки которых — это весьма укрывистые формы. При равном количестве частиц в единице массы (или объема) наполнителя для более анизотропного вида будет реализовано более высокое светорассеяние, так как навстречу световому потоку будет выставлена сопоставимо большая площадь поверхности. Это следует, если ограничить отличия между МИКАРБ®03-96 и тальком МИТАЛ®03-96 лишь формой частиц, имеющих близкие эквивалентно-размерные и цветовые характеристики. Здесь необычное поведение подобного по цвету и эквивалентным размерам игольчатого МИВОЛЛ®03-96 — следствие, видимо, более высокого коэффициента преломления и особых свойств поверхности волластонита. Наполнители, полученные измельчением природных минералов, обычно имеют нарушенный

рельеф, соответствующие участки которого могут активно и специфически участвовать в оптических взаимодействиях, что особенно характерно для крупноразмерных (относительно пигментов) фрагментов. Здесь весьма эффективным является и оптическая неоднородность частиц, например, из-за наличия замкнутых микрополостей с включенной газовой фазой, имеющей весьма низкий коэффициент преломления (1 — для воздуха), что характерно для специальных сортов кальцинированного каолина. В этом случае обеспечивается «скорлупа» из достаточно прочного силиката алюминия, которая, во-первых, ограничивает до близкого к оптимальному размер газосодержащей полости для улучшения светорассеяния и, во-вторых, препятствует разупрочнению и нарушению сплошности полимерного слоя, которые бы наблюдались в присутствии свободных воздушных включений. Лучшие сорта кальцинированных каолинов позволяют экономить до 30% пигментного диоксида титана в водно-дисперсионных материалах без потери непрозрачности и белизны готовых покрытий [5]. В органоразбавляемых ЛКМ должен быть обеспечен компромисс между снижением КОКП для микроразмерных наполнителей с высокой маслосемкостью (снижение допустимой степени наполнения) и увеличением укрывистости покрытия с их участием. Из табл. 1 видно, что укрывист-

ость кальцинированных каолинов недостижима обычными белыми наполнителями, в том числе, высококачественным осажденным мелом SOCAL®P2. Их укрывистость лишь вдвое уступает диоксиду титана PO-2 (втрое — при переходе от весовых к линейным\объемным измерениям) в данных модельных условиях и вдвое превосходит показатели микромрамора аналогичных размерных и цветовых характеристик. Таким образом, нужно подчеркнуть: доступны высоко белые микронизированные формы кальцинированных каолинов с прекрасной оптической функциональностью и выгодным соотношением «цена / качество»;

- в-третьих, через концентрацию хромофорных примесей.

Это чрезвычайно важный фактор, который может иметь определяющее значение. Присутствие окрашивающих соединений придает цвет или оттенок наполнителям, снижает их белизну и яркость. Коэффициенты отражения небелых неорганических пигментов низкие. Поэтому даже незначительные примеси могут ощутимо влиять на цвет их носителей. Соответственно, при прочих одинаковых условиях (морфология, размер частиц, вид минерала, происхождение) менее белый наполнитель будет обладать более высокой укрывистостью, чем более белый аналог. Например, это демонстрируют МИКАРБ®03-96, МИКАРБ®03-99 и ОМУ-АСАРВ-2х-ка, стоящий между пер-

**ГЕОКОМ**  
ИНЖЕНЕРНЫЕ НАПОЛНИТЕЛИ

- МИВОЛЛ®  
микроволластонит
- МИБАРИ®  
микробарит
- МИКАО®  
каолин  
кальцинированный
- МИТАЛ®  
микротальк
- МИДОЛ®  
микродоломит
- МИКАРБ®  
микромрамор
- ФРАМИТЕКС®  
гидроксид магния
- ФРАМИЛИТ®  
органоглина
- ФРАМИАЛ®  
гидроксид алюминия
- ФРАМИКА®  
микрослюда

249844, Калужская обл.  
Полотняный Завод,  
ул. Слободка, 111А  
Тел./факс: (+48434)32412, 46006,  
46311, 46456, 46457, 46453  
E-mail: ageokom@kaluga.ru  
www.geokom.com

Реклама

выми двумя по белизне при весьма незначительных отличиях в гранулометрическом составе. Весьма недорогой природный мел МТД-2, наименее белый из сравниваемых образцов карбонатов кальция, придает еще более высокую укрывистость в этом ряду. Хотя нужно понимать, что такая укрывистость достигается понижением белизны покрытия и увеличением желтизны, что не всегда приемлемо, так как потребует интенсивного разбеливания дорогостоящим пигментом при необходимости достижения ярко-белого цвета. Аналогично поведение в ряду высокоанизотропных карбонатных тальков по мере роста белизны: FINNTALC M15>МИТАЛ®07-97>МИТАЛ®07-99 и т.д. Можно полагать, что весомая укрывистость слюды ФРАМИКА® и фракционированного природного каолина МИКАО®02-90 во многом обусловлена сопоставимо невысокой белизной этих наполнителей. Таким образом, опосредованное участие хромофоров в базовом минерале или их привнесение в технологических процессах способно ощутимо влиять на оптические свойства носителя. Если же пигментация осуществлена реакционноспособными примесями (например, оксидами железа), то дополнительно можно ожидать увеличение термоокислительного старения, снижение светостойкости и т.д. Поэтому стремление к белизне наполнителя — это не только выигрышный цвет покрытия, но и минимизация возможных рисков по другим важным эксплуатационным характеристикам;

- в-четвертых, через экстендерные свойства.

Множественно замечено, что наполнители с разной степенью эффективности способны влиять на интенсивность базовых пигментов и красителей, что впрочем зависит также от многих сопряженных факторов — используемых смачивателей, диспергаторов, растворителей, соответствия полярности и т.д. Объясняется это тем, что чрезвычайно мелкодисперсные пигменты (и наноразмерные красители), как правило, недостаточно хорошо диспергируются в различных типах связующих. Для повышения же их работоспособности необходимо обеспечить максимально однородное и устойчивое пространственное распределение в системе. Путей для этого много. Один из них — участие наполнителей, с помощью которых может осуществляться первичное разделение

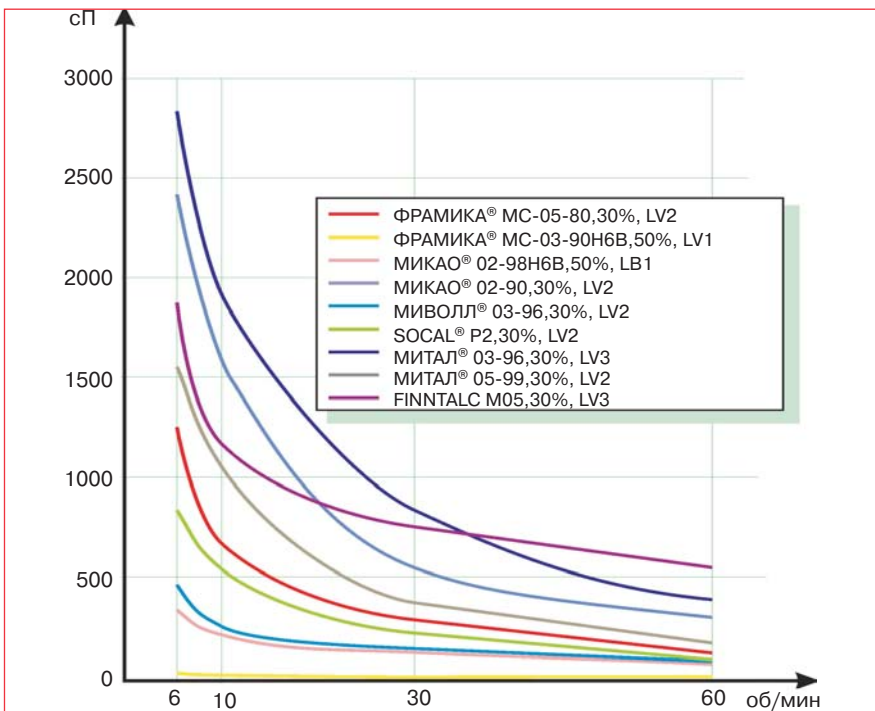
пигментных ассоциатов и будет проводиться механическое экранирование и распределение пигментных частиц на оптически эффективном расстоянии. Можно ожидать особую экстендерную привлекательность со стороны наиболее мелких и легко диспергируемых наполнителей.

На практике сложно определить индивидуальный вклад каждого из факторов в совокупные цветовые характеристики наполнителя и их влияние на оптико-колористические свойства покрытия. Предпочтительным является стремление к максимизации потребительского эффекта от всех составляющих и поиск выигрышного баланса в условиях противоречий. Поэтому, например, при создании матового белого интерьерного покрытия фиксированной толщины непрозрачность можно обеспечить прежде всего белым пигментом, и/или кальцинированным каолином, и/или особо микронизированными наполнителями, а в качестве дополнительных использовать более крупнодисперсные и дешевые минеральные добавки. Применение укрывающих наполнителей является экономичным путем обоснованного снижения толщины слоя при условии непрозрачности, если это допустимо по остальным факторам (защитным, декоративным и т.п.).

Видимо, несколько особым является влияние на укрывистость со стороны неорганических тиксотропных загустителей. Так, модификатор реологии ФРАМИЛИТ®В111БИО (органомодифицированный бентонит с низковязким профилем реологии, с дополнительной микробиологической защитой), введенный в дистиллированную воду в количестве 2%, после гидратации обеспечил укрывистость на уровне с 13%-м наполнением ОМЯСАРВ 2х-ка. Это не может быть объяснено только наличием хромофоров, так как белизна бентонита аналогична мелу МТД-2, слюде ФРАМИКА®, каолину МИКАО®02-90. Для сравнения, аналогичную укрывистость показывают: мел СОСАЛ®Р2 при концентрации 9,2%, FINNTALC M05 — 11,2%, МИТАЛ®03-96 — 11%, МИКАО®02-98 — 6,9%. Можно предположить, что в основе таких качеств гидратированного органобентонита — наноразмерная величина и выдающаяся морфология первичных частиц. Являясь эффективной альтернативой целлюлозным и ассоциативным загустителям, органобентониты даже в обычных дозировках 0,2—2% способству-

ют ощутимому повышению непрозрачности.

Перечисленные выше составляющие влияния на укрывистость могут быть реализованы только при выполнении определенных условий. Во-первых, при седиментационной и агрегативной устойчивости компонентов, так как иначе сокращаются или ликвидируются прослойки пленкообразователя, необходимые для формирования оптически максимально неоднородной среды. Введение антиседиментационных добавок позволяет контролировать синерезис. Во-вторых, при надлежащем диспергировании наполнителей, так как неразделенные агломераты мелких частиц ведут себя как крупноразмерные и непрочные наполнители, соответственно ухудшающие декоративные, оптические, механические и барьерные свойства поверхности, слабо реализуют возможности экстендеров пигментов. Для этой цели обычно применяются диспергаторы, действие которых основано на электростатических или стерических взаимодействиях, регулировании соответствия полярности, свободной поверхностной энергии, гидрофильно-гидрофобного баланса компонентов системы. В этом отношении интересным является эффект от участия игольчатого микроволластонита. Так, введение 5—10% МИВОЛЛ®05-97 в композицию латексной краски (или МИВОЛЛ®03-96 для глянцевых эмалей), например, взамен карбоната кальция (или дополнительно) позволяет или сократить время диспергирования, или увеличить укрывистость, особенно в условиях проблемных аппаратно-технологических решений. Это обусловлено, прежде всего, интенсивным механическим воздействием высокоанизотропных жестких и неэластичных игл волластонита на микроагломераты других компонентов твердой фазы, что приводит к их более полному диспергированию. Такая возможность особенно актуальна для диспергирования талька в латексных красках, так как весьма гладкие плоские поверхности частиц реализуют различные формы взаимной связи с образованием агломератов, преимущественно гидрофобных, и поэтому проникновение гидрофильных компонентов в межпластинчатое пространство затруднено. Здесь желательно помнить, что применение диспергаторов или смачивателей, меняющих поверхностное натяжение на границе раздела фаз, не всегда оправданно и, при необхо-



**Рис. 7. Зависимость вязкости (сП) водных суспензий наполнителей от скорости сдвига, об/мин, (измерено при следующих условиях : вискозиметр Брукфильда DV-2+Pro, дистиллированная вода, T = 20 °C)**

димости, должно быть минимизировано, так как обычно снижает водостойкость и антикоррозионные свойства покрытий. Таким образом, для талька, природного и кальцинированного каолина, слюды, для других наполнителей, пигментов и красителей МИВОЛЛ® является своеобразным минеральным корректором диспергируемости (и через нее — укрывистости): придание вращения его игольчатым частицам при диссолевном перемешивании композиции содействует формированию многочисленных распределенных областей интенсификации перетира ЛК-композиции. Дополнительно к этому, микронизированные формы МИВОЛЛ® обладают весомой собственной укрывистостью.

**Влияние анизотропии наполнителей на реологию суспензий.** Присутствие твердой (в том числе, неорганической) фазы может вносить изменения в реологические характеристики ЛКМ по следующим факторам:

- загущение;
- псевдопластичность и тиксотропия;
- структурирование.

*Загущение суспензий* тем сильнее, чем больше поверхность введенных наполнителей и пигментов, так как соразмерно увеличивается сопротивление движению. Это справедливо в полной мере при изменении концентрации или размеров одного и

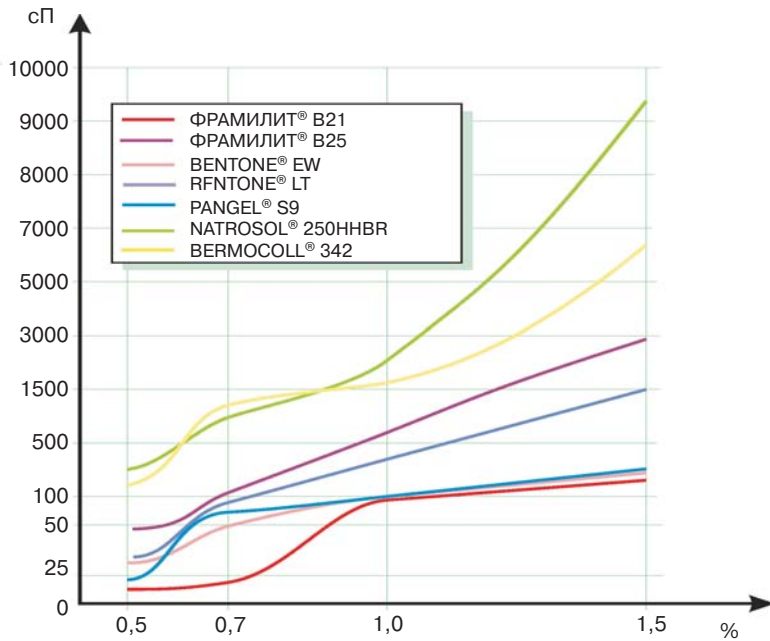
того же компонента с идентичными другими свойствами и имеет специфику в ряде других случаев. Считается, что частицы блочной и округлой форм обычно придают потоку свойства, близкие к ньютоновским, и поэтому определяют более высокую динамическую вязкость, чем анизотропные частицы той же площади поверхности, которые ориентируются в плоскости течения для уменьшения сопротивления сдвигу и формируют выраженные псевдопластические свойства. На рис. 7 приведены реологические свойства водных суспензий ряда наполнителей. Загуститель в ЛКМ выполняет две функции: возможность утолщения покрытий при нанесении и регулирование седиментации. Получение равномерных покрытий нужной толщины — это важное свойство качественного ЛКМ, влияние на которое оказывают и тиксотропные характеристики ЛКМ (содействие растеканию при контроле образования потеков). В вязких системах, при отсутствии коагуляционных тенденций, седиментационная устойчивость возрастает, но только при условии достаточного пространственного структурирования компонентов твердой фазы с ограничением их подвижности.

*Придание тиксотропии.* Анизотропные частицы способны преимущественно располагаться максимальным измерением по направле-

нию нетурбулентного потока. Поэтому, при наполнении ими, суспензиям придаются псевдопластические свойства, и они тем выше, чем выше реализованный коэффициент анизотропной формы в сочетании с меньшими средними размерами частиц. Как правило, это сопровождается определенной тиксотропией. Сочетанием псевдопластических и тиксотропных свойств обеспечивается снижение вязкости ЛКМ при перемешивании (в зависимости от повышения прилагаемых усилий) и ее соразмерное восстановление при уменьшении или прекращении такого воздействия, но при некотором запаздывании во времени. Эти процессы имеют большое значение при производстве, хранении и нанесении ЛКМ: удобство при изготовлении, стабильность при хранении, способность утолщения покрытий и контроля растекания ЛКМ.

*Структурирование суспензий по фактору формы частиц.* При равной площади поверхности частиц (массе и плотности материала) расхождение будет выше для блочных и игольчатых форм (они выставляют меньшую площадь противодействия оседанию) и будет снижаться по мере увеличения анизотропии плоских частиц. Таким образом, при прочих одинаковых условиях, скорость седиментации будет соотноситься с представленной формой частиц, что определяется законом Стокса. Кстати, на этом основаны отличия в результатах измерений размеров микрочастиц по двум базовым методам, наиболее употребляемым в промышленности: метод дифракции света/Фраунгофера, Ми (приборы Mastersizer, Cilas и др.) и седиментационный метод (Sedigraph и др.). В первом случае, многократные статистические замеры проекций частиц в различных положениях относительно источника экспозиции и их усреднение дают нивелированные по морфологии характеристики дисперсионного состава. Во втором случае, плоскостность частиц также принимается в расчет, поскольку оказывает влияние на скорость седиментации. Однако здесь существенную погрешность могут вносить участвующие ПАВ и другие добавки, в том числе примененные для интенсификации размолла, или специализированные, как отмечено ниже.

*Структурирование суспензий с участием ионно-коллоидных свойств частиц.* В общем случае необходимо учитывать наличие таких свойств



**Рис. 8.** Зависимость вязкости (сП) водных суспензий-загустителей от концентрации, %, при скорости сдвига 30 об/мин (при следующих условиях измерения: вискозиметр Брукфильда DV-2+Pro, дистиллированная вода,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6-6,5$ )

«от природы» или их регулирование в процессах переработки. Например, плоские поверхности тальковых частиц в целом гидрофобны, могут иметь слабый катионный заряд, компенсированный анионным зарядом граней, отвечающих также за гидрофильность. Полярность, уровень свободной поверхностной энергии, гидрофильно-гидрофобный баланс, электронейтральность и др. могут быть в последующем адаптированы

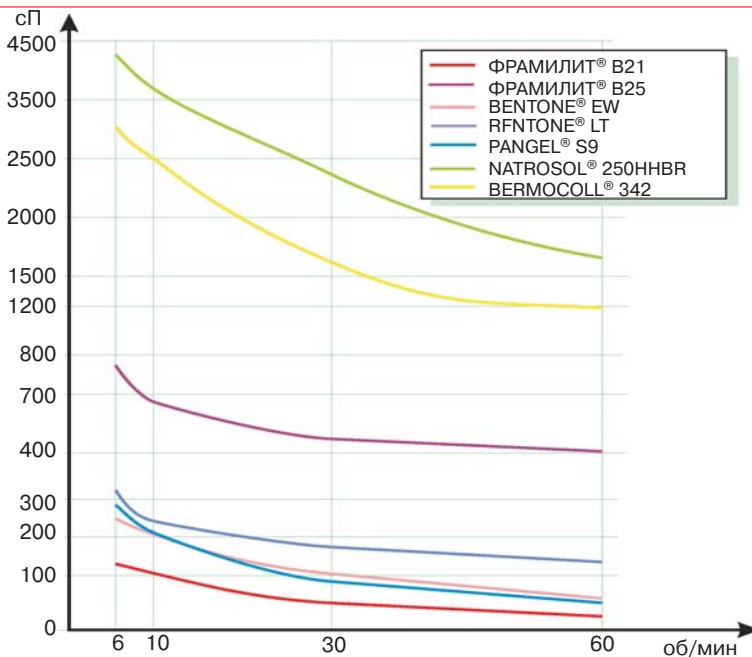
для решения специальных задач. По этому можно предполагать построение из чешуйчато-пластинчатых частиц регулярных пространственных конструкций, основанных на ионных, гидрофобных и других взаимодействиях. Особое значение придается водородным связям, считающимся ответственными за поведение псевдопластических жидкостей [6]. Однако размеры частиц промышленных сортов натуральных силикатных на-

полнителей слишком велики для эффективного и полноценного участия в таких процессах, при том, что этому способствует увеличение доли мелкодисперсной фракции. Распространенным является стремление обеспечить с применением наполнителей контроль седиментации и тиксотропии. В целом это неоправданно, так как налагает на рецептурные решения дополнительные ограничения. Для этих целей существуют специализированные добавки с существенно большей эффективностью действия. То, что с участием анизотропных наполнителей образуются, как правило, рыхлые и легко перемешиваемые осадки, — следствие большей хаотичности укладки частиц любых форм в их присутствии при седиментации, которое должно обязательно приниматься в расчет, как и то, что можно ожидать аналогичные тенденции в готовом покрытии при высокой степени наполнения, если частицы не подвергаются определенному ориентированию в слое при нанесении.

Наиболее характерными для изложенного выше являются представители смектитовых глин, с применением которых производятся модификаторы реологии, обладающие максимально полным сочетанием функциональных преимуществ размера, формы и состояния поверхности, межчастичных связей в их влиянии на вязкость, псевдопластичность и тиксотропию, седиментационные характеристики систем.

*Влияние модифицирования поверхности наполнителей на реологию ЛКМ.* Регулированием свойств поверхности частиц наполнителей можно существенно влиять на вязкостные характеристики ЛКМ:

1) в направлении их снижения, что положительно сказывается на интенсификации процессов производства и использования ЛКМ, экономии растворителей. Применением специально обработанных наполнителей можно обеспечить их быструю смачиваемость и уменьшение пластической вязкости. Последнее не может быть объяснено только ускоренной дефлокуляцией и нивелированием рельефа поверхности функционализированным полимерным покрытием. Основным фактором снижения трения может являться специфическое взаимодействие с молекулами воды или пленкообразователя. В органоразбавляемых или латексных системах это может быть следствием преимущественной адсорбции на



**Рис. 9.** Зависимость вязкости (сП) водных суспензий-загустителей от скорости сдвига, об/мин, при концентрации 1% (при следующих условиях измерения: вискозиметр Брукфильда DV-2+Pro, дистиллированная вода,  $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{pH} = 6-6,5$ )



поверхности функционализированных наполнителей высокомолекулярной части и, соответственно, обогащением жидкой фазы композиции низкомолекулярной частью, ответственной за подвижность компонентов, а также следствием уменьшения трения частиц через стерические барьеры. Отсюда — снижение вязкости составов с использованием специально модифицированных наполнителей. В водных системах вероятен более весомый вклад ионных и стерических связей на пространственное дистанцирование. В частности, быстрое смачивание и низкая динамическая вязкость — это легкость диспергирования, допустимость увеличения КОКП, возможность экономии растворителей (при разбавлении до рабочей вязкости) и экологический выигрывш, так как сокращается эмиссия летучих органических веществ. Реологические кривые ФРАМИКА®МС-03-90Н6В и МИКАО®02-98Н6В на рис. 1 демонстрируют соответствующее влияние модифицирующих обработок: введение даже значительных количеств (50% и более) этих весьма мелкодисперсных и высокоанизотропных наполнителей приводит к существенно более низкой вязкости водной суспензии, чем для немодифицированных аналогов в меньшей концентрации (30%). Следовательно, можно сократить влияние на рост вязкости системы со стороны таких модифицированных наполнителей с высокой площадью поверхности и использовать их с большей эффективностью для решения специализированных задач;

2) или в направлении повышения вязкостных свойств с регулированием псевдопластических, тиксотропных и антиседиментационных свойств суспензий. В большей мере это присуще коллоидным структурам органо-модифицированных смектитов или хормитов (сепиолитов, аттапульгитов и др.), с использованием которых возможно построение временных регулярных или случайных пространственных конструкций с определенной эластичностью отклика на приложение внешних напряжений, развитие седиментационной нагрузки, изменение температуры, pH, концентрации ионных примесей и др. Органообработка поверхности исходных наночастиц способствует их лучшему адаптированию требованиям определенных связующих, повышению потенциала как модификаторов реологии. На рис. 8 и 9 приведены реологические характеристики некоторых минеральных тиксотропирующих агентов и целлюлозных загустителей.

Силикатные наполнители, особенно при эффективном сочетании преимуществ морфологии и размеров частиц, способны существенно влиять на основные потребительские характеристики наполненных систем, в том числе ЛКМ, расширяют возможности поиска оптимальных рецептурных решений. Резерв такого улучшения — придание специальных свойств путем модифицирования поверхности частиц для обеспечения дополнительных функциональных преимуществ, что особенно проявляется в условиях высо-

кой анизотропии микрочастиц, когда значительная поверхность концентрируется в межфазных граничных областях и может принимать активное участие в оптических, защитных и структурных взаимодействиях.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Pauly J.-J.** Mineral forms of talc extend opacity, develop rheology and improve adhesion properties. *Polymers Paint Colour Journal*, 02/01/2000.
2. **Chrysotile and its substitutes: A critical evaluation.** Leicester, UK, Institute for Environment and Health, 12.2000.
3. **Utracki L.A.** Clay-Containing Polymeric Nanocomposites. *Rapra Technology*, 2004.
4. **Бакнел К.Б.** Ударопрочные пластики. Л.: Химия, 1981.
5. **Ashok L.** New Generation Kaolin-Based Pigment Extenders. *PCI*, №6\2003.
6. **Шарафутдинов З.З., Шарафутдинова Р.З.** БУРОВЫЕ РАСТВОРЫ НА ВОДНОЙ ОСНОВЕ И УПРАВЛЕНИЕ ИХ РЕОЛОГИЧЕСКИМИ ПАРАМЕТРАМИ // Нефтегазовое дело, 2004.