

УДК 661.1:541.18

А.Н.Дюрягина, Ю.С.Сидоренко, Д.Н.Исмагамбетова,
К.А.Островной, А.А.Кондратов

Северо-Казахстанский государственный университет, Петропавловск

Использование компьютерных технологий при исследовании процессов дезагрегации пигментов в модифицированных дисперсных системах

На основе применения компьютерно-микрооптического анализа фракционного состава суспензий исследована диспергирующая активность аминоксодержащего поверхностно-активного вещества АС по отношению к пигменту в алкидно-уретановом пленкообразующем. Выявлены закономерности изменения характеристик дисперсного состава суспензий диоксида титана и на этой основе установлены оптимальные расходы аминоксодержащего модификатора для обеспечения максимального дезагрегирующего эффекта.

Ключевые слова: диспергирующая активность, компьютерно-микрооптический анализ, фракционный состав, дезагрегирующий эффект, поверхностно-активное вещество АС.

Металлоконструкции нефтегазовой отрасли эксплуатируются в сложных условиях, вызывающих ускоренную коррозию стали: на них воздействуют нефть и нефтепродукты, минерализованная вода. Кроме того, они подвергаются абразивному воздействию механических примесей, солнечному излучению, перепадам температур и механическим нагрузкам. Жесткие условия эксплуатации металлоконструкций и повышенные требования к их техническому состоянию определяют необходимость применения надежных средств для их антикоррозионной защиты. При выполнении защитно-профилактических мероприятий, особенно на металлоемких и крупногабаритных (резервуары хранения нефтепродуктов, цистерны) сооружениях нефтегазовой отрасли, наиболее экономичными являются лакокрасочные покрытия, в частности, формируемые на основе применения алкидно-уретанового пленкообразующего. К недостаткам этого пленкообразователя следует отнести плохое смачивание частиц пигмента и, как следствие, трудность их диспергирования, что снижает защитные свойства покрытий [1].

Модифицирование композиций лакокрасочных материалов (ЛКМ) за счет введения в их составы поверхностно-активных веществ (ПАВ), обладающих ингибирующей активностью, а также способностью формировать на основе избирательной адсорбции прочные (адгезионные, когезионные), непроницаемые (для воды и других агрессивных сред), плотные, укрывистые, малопористые, декоративные, изолирующие пленки, представляется перспективным направлением улучшения эксплуатационных характеристик покрытий.

Целенаправленное изменение поверхностной энергии пленкообразователя (алкид-уретан) на границах раздела с контактирующими средами (воздухом, стальной подложкой и пигментами), интенсивное развитие процессов дезагрегации пигментов, создание условий для стабилизации тонкодисперсных частиц в объемной фазе пленкообразователя составляют физико-химическую основу модифицирующего эффекта ПАВ и одновременно являются важными предпосылками для разработки эффективных антикоррозионных материалов.

Стремление ПАВ аккумулироваться на межфазных границах является их фундаментальным свойством. В принципе, чем сильнее эта способность, тем выше эффективность ПАВ. Степень кон-

центрирования ПАВ на поверхности зависит от строения их молекул и от природы контактирующих фаз. Поэтому не существует универсального эффективного ПАВ, пригодного для любых систем. В этой связи представлялось целесообразным исследование диспергирующей активности органического аминопроизводного АС [2, 3], представляющего собой смесь первичных и вторичных аминов (ТУ 655-РК05606434–001–2000), по отношению к диоксиду титана (ГОСТ 9804–84) в алкидно-уретановом пленкообразующем ТУ 2311–023–45822449–2002).

Деагрегирующую активность ПАВ по отношению к диоксиду титана определяли по методике компьютерно-микрооптического анализа, которая включала компьютерную фиксацию микроструктур модифицированных суспензий и их математическую обработку [4, 5].

Для адекватного переноса изображения, наблюдаемого в окуляре микроскопа, использовали электронную преобразователь-насадку с кратностью увеличения $\times 35$, которая снабжена стандартным USB портом и программным пакетом. Принцип работы электронного видеоокуляра аналогичен принципу работы фотоэлемента и заключается в преобразовании световой энергии в электрическую. Системный блок насадки с малоформатными ПЗС-камерами трансформирует фиксируемые в окуляре микроскопа изображения в сигналы, приемлемые для восприятия системой Windows XP в персональных компьютерах.

Электронные насадки по конфигурации совместимы с традиционными микроскопами. В разработанной нами системе использовали микроскоп CARL ZEISS 451422.

На первом этапе, в рамках используемого программного пакета «Спектр дифференциального распределения» [5], методом непрерывного сканирования осуществляется распознавание отдельных элементов изображения, с последующим переносом его в системный блок компьютера и сохранением (документирование).

На втором этапе в автоматическом режиме осуществляется обработка видеоизображения 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.

Алгоритм обработки данных включает следующие основные операции:

1) бинаризация сохраненного ранее изображения — преобразование изображения в чёрно-белое. В терминах Photoshop данное понятие носит название «по уровню 50 %», так как при этом выбирается некий порог, все значения ниже которого превращаются в цвет фона (белый), а выше — в основной цвет (чёрный);

2) распознавание при непрерывном сканировании и сортировка отдельных дисперсий по количеству (N , ед), крупности и фракционному составу (P , %) путем считывания их площади в пикселях (S , пкс). Трансформация расчетного показателя размера частиц, выраженного в пикселях, в метрические единицы (мкм);

3) расчет интегральных и дифференциальных характеристик распределения частиц (по их количеству, линейным параметрам и площади) и их отражение в виде диаграмм, функций распределения или же в табличной форме, в зависимости от заданных (в исследованиях) параметров оптимизации. Для лакокрасочных композиций таковыми обычно являются качественно-количественные особенности их состава (вид используемых пленкообразующих, растворителей, пигментов, наполнителей, ПАВ и их количественное содержание);

4) вывод функциональных зависимостей (в форме уравнений или графиков) разностных интегральных и дифференциальных характеристик распределения частиц (по количеству, линейным размерам или площади) в зависимости от перечисленных выше факторов. Последнее позволяет оценить вклад каждого из них в развитие процессов агрегации частиц в сопоставительных режимах, а именно относительно теоретической зависимости (аддитивной функции, полученной при допущении отсутствия взаимодействий между частицами), а также относительно некоторого базового варианта (например, в отсутствие ПАВ), получаемого экспериментально.

В повседневной практике производства пигментных лакокрасочных материалов принято использование метрических размеров частиц, выраженных в микрометрах. В связи с многообразием форм частиц пигментов за их размер принимается так называемый эквивалентный диаметр идеальной сферической частицы.

Программа «Спектр дифференциального распределения» позволяет находить площади частиц, выраженные в пикселях, что потребовало нахождения пересчетных коэффициентов в метрические единицы при заданной кратности увеличения. Для перевода использовалась сетка камеры Горяева,

представляющая собой прозрачный параллелепипед с бороздами и нанесенной микроскопической сеткой; размеры малых делений клетки сетки составляют 0,05 мм, а больших — 0,2 мм. Из изображения сетки камеры был вырезан объект (малый квадрат) с известной площадью 0,0025 мм² (рис. 1) и обработан в программе «Спектр дифференциального распределения».

С учетом изначально известных параметров эталонного образца было установлено, что данный объект занимает площадь 9025 пикселей, т.е. соблюдается равенство: 1 пиксель = 2,77·10⁻⁷ мм². Дальнейшие расчеты сводились к нахождению эквивалентного диаметра окружности, занимающей ту же площадь. Как известно, при равных значениях площади круга и квадрата отношение стороны квадрата к диаметру круга есть величина постоянная — 0,886. Следовательно, минимально определяемый размер частиц площадью 1 пиксель при 700-кратном увеличении составляет

$$d = \frac{\sqrt{0,0025 \cdot Sp}}{0,886} = 0,594 \cdot 10^{-3} \text{ мм} = 0,594 \text{ мкм}, \quad (1)$$

где Sp — площадь частиц выраженный в пикселях.

Выражение (1), с учетом преобразований, можно представить в общем виде:

$$d = 0,594 \cdot \sqrt{Sp}, \quad (2)$$

где 0,594 — константа, имеющая размерность мкм/пиксель^{1/2}.

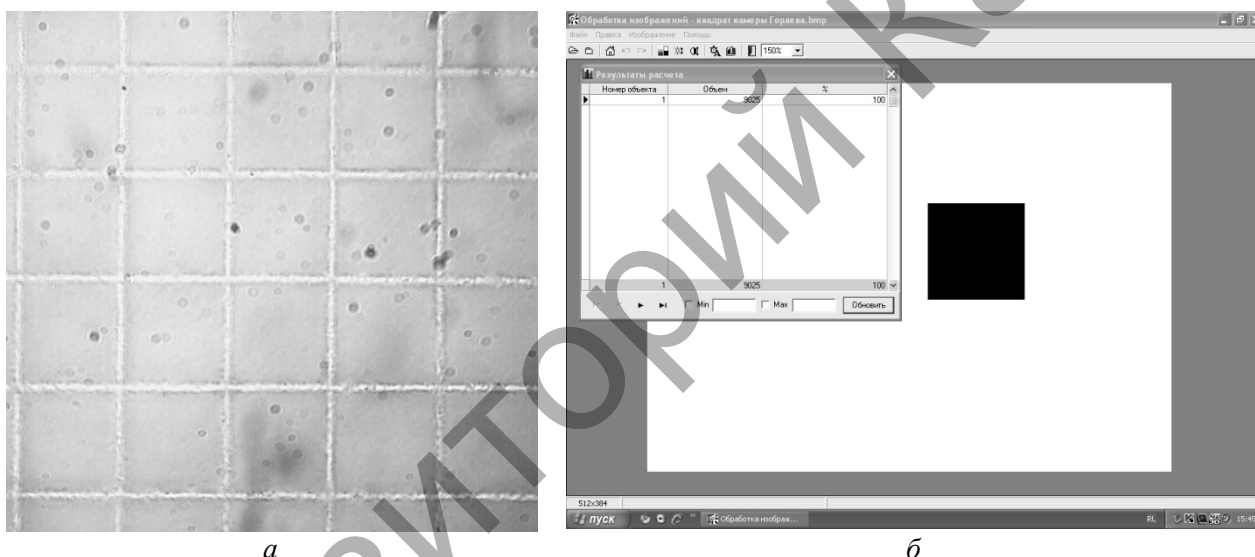


Рисунок 1. Изображение камеры Горяева (а) и эталонного образца (малый квадрат) в программе «Спектр дифференциального распределения» (б)

Уравнение (2) позволяет рассчитать диаметр частиц в зависимости от их пиксельных размеров.

При нахождении эквивалентного (среднестатистического) диаметра округлой частицы, что важно при анализе лакокрасочных материалов, нами была получена зависимость, позволяющая трансформировать линейные размеры частиц, выраженные в пикселях, в метрические, которая примет вид:

$$d_{cp} = 0,594 \cdot \sqrt{\frac{Sp}{N}}, \quad (3)$$

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}.

Методика приготовления суспензий ЛКМ с различным содержанием поверхностно-активного вещества АС (0÷16 % на массу пигмента) заключалась в предварительном растворении определенной его массы в алкидно-уретановом лаке. Полученные растворы (в дальнейшем А) направляли на приготовление суспензий, которое осуществляли при температуре 20 °С в герметичном реакторе (объем — 0,2 дм³, коэффициент заполнения — 0,60), снабженном перемешивающим устройством (импеллерная

мешалка, частота — 300 мин⁻¹). Количественные содержания пигмента диоксида титана (1±30 % на массу суспензии) в системе варьировали за счет изменения массовой загрузки в растворы А.

Для стабилизации деформационных процессов в пленках исследуемые пробы лакокрасочных суспензий с помощью пневмодозатора (объем капли 0,02 мл) помещали на предметное стекло, затем фиксировали покровным стеклом и выдерживали под статической нагрузкой (10 г/см²) в течение 5 минут.

При определении дезагрегирующего эффекта АС по изменениям среднестатистического диаметра (d_{cp}), содержания мелких фракций (P , %) и количества частиц (N , ед) в суспензии было необходимо установить оптимальную концентрацию пигмента для наиболее четкой фиксации микроструктур, а также продолжительность перемешивания, необходимую для стабилизации равновесных характеристик суспензий.

Для оптимизации составов ЛКМ по содержанию пигмента использовали расчетный показатель сплошности

$$D = (S_q/S_o) \cdot 100 \%, \quad (4)$$

где S_q — площадь частиц в пикселях; S_o — общая площадь изображения в пикселях (640×480).

Показатель сплошности отражает плотность распределения частиц на площади видеоизображения (S_o). Оптимальную плотность распределения частиц пигмента фиксировали при содержании пигмента в суспензии — 3,75 %.

При найденном содержании пигмента (3,75 %) осуществлялся пробоотбор суспензий через 15, 30, 45, 60 минут перемешивания. Представленная зависимость (рис. 2) свидетельствует о том, что стабилизация равновесных характеристик дисперсного состава системы достигается по истечении 30 минут.

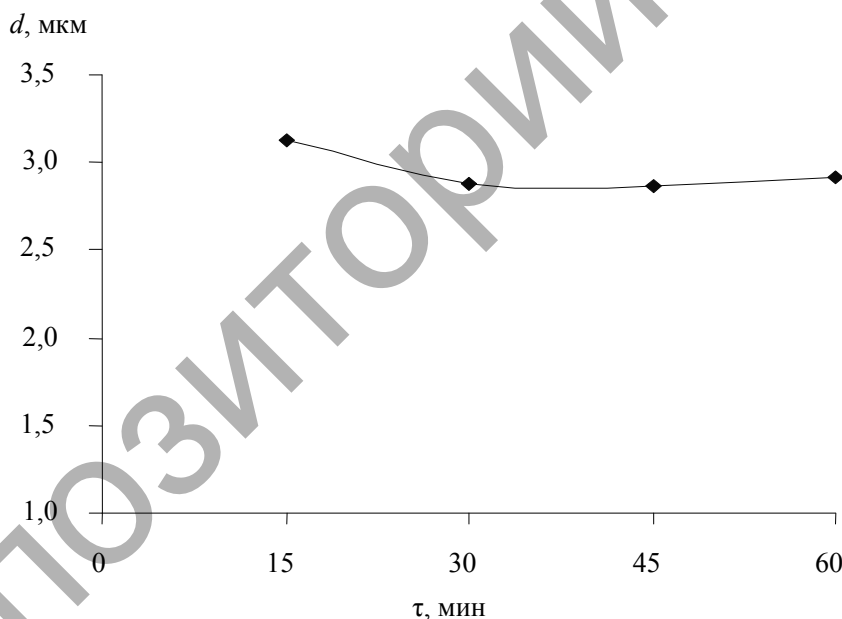


Рисунок 2. Зависимость среднестатистического диаметра частиц диоксида титана от продолжительности перемешивания суспензий

В дальнейших исследованиях все опыты проводили в суспензиях с фиксированной концентрацией пигмента TiO_2 — 3,75 % в пленкообразующем и продолжительностью перемешивания 30 минут.

Результаты исследований заключаются в следующем:

Система «пленкообразующее – пигмент». Распределение дисперсий диоксида титана по классам крупности в суспензиях, не содержащих ПАВ, отражает диаграмма, представленная на рисунке 3. В количественном выражении до 80 % в суспензиях преобладают фракции размером +4,20–13,28 мкм, содержание фракций класса –4,2 мкм не превышает 15 %. Среднестатистический размер агрегатов частиц диоксида титана в отсутствии ПАВ составил 3,052 мкм (табл. 1).

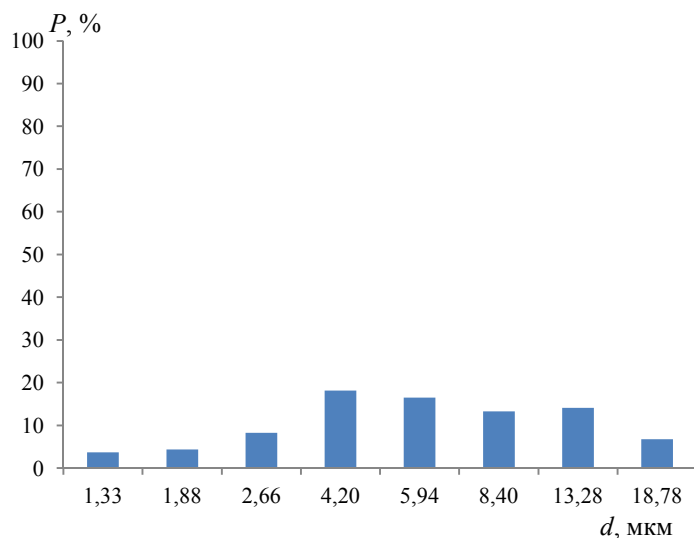


Рисунок 3. Фракционный состав суспензии диоксида титана с содержанием АС 0 %

Система «пленкообразующее – пигмент – ПАВ». Как свидетельствуют полученные данные, в сопоставлении с характеристиками базового варианта (без добавок ПАВ) по мере увеличения концентрации АС в суспензиях, вплоть до 2 %, наблюдается дезагрегация частиц диоксида титана, что подтверждается уменьшением среднестатистического диаметра частиц от 3,052 до 1,874 мкм (рис. 4а), увеличением содержания мелких фракций (до 8,4 мкм) от 64,14 до 93,20 % (рис. 4б) и увеличением количества частиц от 3210 до 3886 ед. (табл.). Дальнейшее увеличение концентрации АС (свыше 2 %) сопровождается ухудшением дезагрегирующей способности ПАВ, закономерным увеличением среднестатистического диаметра на 12,55 % и уменьшением содержания мелких фракций частиц на 9,22 %.

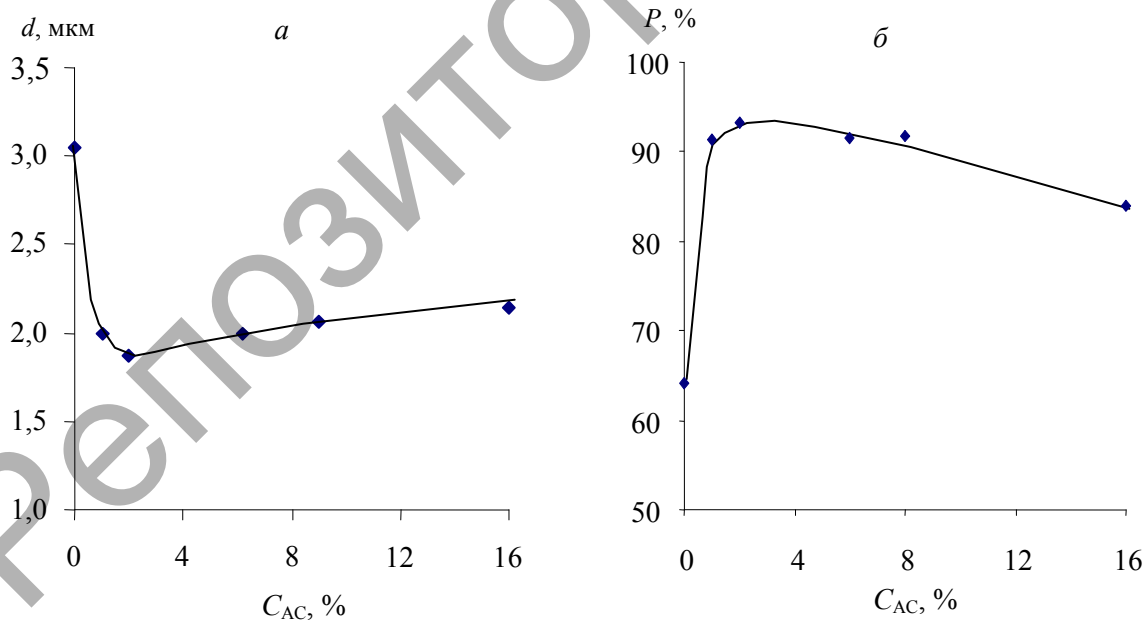
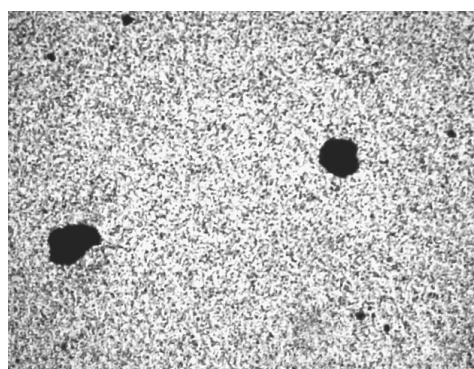


Рис. 4. Влияние концентрации поверхностно-активного вещества на среднестатистический диаметр (а) и содержание мелких фракций (до 8,4 мкм) диоксида титана (б)

Влияние содержания ПАВ АС на показатели процессов дезагрегации частиц диоксида титана в алкидно-уретановом пленкообразующем ($C[\text{TiO}_2]=3,75\%$, $\tau=30$ мин)

$C_{AC}, \%$	$d, \text{мкм}$	$N, \text{ед}$	$P, \%$	$S, \text{пкс}$
0	3,052	3210	64,14	84980
1	1,992	4467	91,35	
2	1,874	3886	93,20	38663
6	2,000	3981	91,68	46896
8	2,066	4280	91,49	51975
16	2,143	4767	83,98	62158

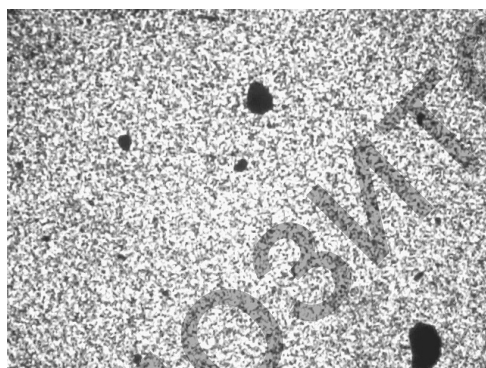
Изложенные выше закономерности развития процессов дезагрегации и агрегации в суспензиях с различным содержанием АС наглядно иллюстрируют микроизображения дисперсий диоксида титана, представленные на рисунке 5.



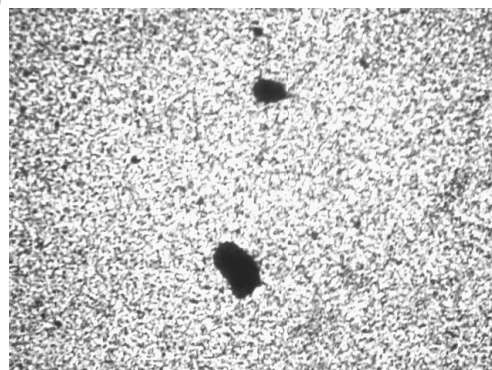
$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{AC} = 0\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{AC} = 2\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{AC} = 8\%$



$C_{\text{TiO}_2} = 3,75\%$, $C_{AC} = 16\%$

Рисунок 5. Типичные микрофотографии суспензий с различным содержанием АС

Резюмируя приведенные выше результаты компьютерно-микрооптического анализа суспензий диоксида титана в алкидно-уретановом пленкообразующем, можно заключить, что поверхностно-активное вещество АС обладает диспергирующим действием в отношении данного пигмента. Судя по характеру изменения среднестатистического диаметра частиц пигмента и содержания мелких фракций, максимальный дезагрегирующий эффект обеспечивается при расходах АС на уровне 2%.

References

- 1 Livshits M.L., Pshiyalkovskiy B.I. Handbook of paint and coating materials. — Moscow: Nauka, 1982. — 360 p.

2 Bolatbayev K.N., Ostrovnoy K.A., Abdrashitova D.S. Surface-active properties of SAS of various structure in paint and coating compositions on the basis of pentaphtal pitch // Bulletin of the Karaganda University. Chemistry series. — 2010. — No. 2 (58). — P. 17–20.

3 Bolatbayev K.N., Dyuryagina A.N., Nurushov A.K., Korytina O.G. Way of obtaining acid corrosion inhibitors of metals // Patent No. 14466. — 15.04.2003.

4 Bolatbayev K.N., Rustem R.R., Lugovitskaya T.N., Tukachev A.A. A computer-microoptical complex for the analysis of powders and suspensions// The certificate on registration of an intellectual product № 0806 RK00075. — 01.06.2006–06–19.

5 Dyuryagina A.N., Ostrovnoy K.A. Estimation of disaggregation effect of SAS in paint and coating compositions by overlapping of optical microscopy and personal computers // Paint and coating materials and their application. — 2007. — No. 7–8. — P. 77–80.

А.Н.Дюрягина, Ю.С.Сидоренко, Д.Н.Исмағамбетова, К.А.Островной, А.А.Кондратов

Түрлендірілген дисперстік жүйелерде пигменттердің дезагрегациялану үрдістерін зерттеуге компьютерлік технологияларды қолдану

Суспензиялардың фракциялық құрамын компьютерлік-микрооптикалық талдауды қолдану негізінде алкидті-уретанды жұқа қабық түзушіде аминді АС беттік белсенді затының пигментке қатысты диспергирлеу белсенділігі зерттелді. Титан диоксиді суспензиясының дисперстік құрамы сипаттамаларының өзгеру заңдылықтары анықталды және соның негізінде максималды дезагрегирлеу эффектіні қамтамасыз ету үшін аминді түрлендіргіштің тиімді жұмсалуды тағайындалды.

A.N.Dyuryagina, Yu.S.Sidorenko, D.N.Ismagambetova, K.A.Ostrovnoy, A.A.Kondratov

Application of computer technologies in the study of the disaggregation processes of pigments in the modified dispersed systems

Disaggregation activity of the amino-containing surface-active substance in relation to a pigment in the alkyd-urethane film-forming agent is investigated by means of application of the computer-microoptical analysis of fractional composition of suspensions. The regularities of changes in the characteristics of particulate suspensions of titanium dioxide were revealed. The optimal consumption of the amine modifier for the maximum disaggregation effect was determined.