

**Київський національний торговельно-економічний
університет**

Т.А. Караваєв

**ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНІ ФАРБИ:
ТОВАРОЗНАВЧА ОЦІНКА**

Монографія

Київ 2015

**Розповсюдження і тиражування без офіційного дозволу КНТЕУ
заборонено**

УДК 657.621.2:620.2

ББК Л 74–9

К 21

Автор Т.А. Караваєв, канд. техн. наук, доц.

Рецензенти: Л.П. Черняк, д-р техн. наук, професор кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»;
Є.О. Пашенко, д-р техн. наук, старш. наук. співроб., завідувач відділу фізико-хімії та технології композиційних абразивних матеріалів, розробки та застосування інструментів з них Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України;
Л.А. Коптюх, д-р техн. наук, професор кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів Київського національного торговельно-економічного університету;
С.М. Хоменко, президент Асоціації українських виробників лакофарбової продукції, директор ТОВ «Файдаль Україна»

*Рекомендовано до друку вченою радою Київського національного
торговельно-економічного університету
(протокол № 8 від 24 червня 2015 р.)*

Караваєв Т.А.

К 21 Водно-дисперсійні фарби: товарознавча оцінка : монографія / Т.А. Караваєв. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2015. – 288 с.

ISBN 978-966-629-743-6

У монографії розкрито наукові основи формування властивостей та товарознавчої оцінки водно-дисперсійних фарб і покриттів. Проведено комплексні дослідження вітчизняних мінеральних наповнювачів для застосування у складі водно-полімерних систем. Розроблено та здійснено оптимізацію складу водно-дисперсійних фарб та властивостей покриттів. Досліджено та розроблено шляхи покращення фізико-механічних, водовідштовхувальних, естетичних та інших експлуатаційних властивостей покриттів. Проведено товарознавчу оцінку асортименту водно-дисперсійних фарб і властивостей покриттів різного цільового призначення.

Видання розраховане на науковців і практиків, аспірантів, студентів та інших спеціалістів у сфері товарознавства і експертизи непродовольчих товарів, хімії і технології лакофарбових матеріалів і покриттів.

УДК 657.621.2:620.2
ББК Л 74–9

ISBN 978-966-629-743-6

© Караваєв Т.А., 2015
© Київський національний торговельно-економічний університет, 2015

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	5
ВСТУП.....	7
Розділ 1. Наукові підходи до формування якості водно-дисперсійних фарб і покриттів.....	12
1.1. Сучасна класифікація та регламентування вимог до якості водно-дисперсійних фарб і покриттів	12
1.2. Наукове обґрунтування вибору сировини та її вплив на формування якості водно-дисперсійних фарб і покриттів	25
1.3. Особливості формування складу та структури водно-дисперсійних фарб і покриттів	78
Розділ 2. Сучасні аспекти застосування вітчизняних мінеральних наповнювачів водно-дисперсійних фарб ...	102
2.1. Склад, будова та властивості карбонатів кальцію і каолінів	102
2.2. Порівняльна оцінка дисперсності та морфологія мінеральних наповнювачів	131
2.3. Властивості поверхні як фактор структуроутворення водно-дисперсійних фарб і покриттів	141
Розділ 3. Формування структури та властивостей водно-дисперсійних фарб і покриттів.....	154
3.1. Особливості формування покриття з максимально щільною структурою	154
3.2. Вплив критичної об'ємної концентрації наповнювачів на структуру і властивості покриттів.....	161
3.3. Фізико-хімічні закономірності і модифікування поверхні мінеральних наповнювачів	168
3.4. Взаємодія в системі мінеральний наповнювач – модифікатор – плівкоутворювач	182
3.5. Формування властивостей водно-дисперсійних фарб у технологічному процесі виробництва.....	187

Розділ 4. Експлуатаційні властивості покриттів з нових водно-дисперсійних фарб	190
4.1. Оцінка фізико-механічних показників експлуатаційних властивостей покриттів.....	190
4.2. Характеристика водовідштовхувальних властивостей покриттів	201
4.3. Естетичні властивості покриттів	209
4.4. Оптимізація експлуатаційних властивостей покриттів	218
Розділ 5. Товарознавча оцінка асортименту водно-дисперсійних фарб і якості покриттів різного цільового призначення	225
5.1. Асортимент водно-дисперсійних фарб для захисно-декоративного оздоблення	225
5.1.1. Водно-дисперсійні фарби з підвищеними експлуатаційними властивостями.....	225
5.1.2. Водно-дисперсійні фарби з середнім глянцем і підвищеною зносостійкістю для різних видів поверхонь	231
5.1.3. Водно-дисперсійні фарби матові для стін і стель всередині приміщень	235
5.2. Прогнозування надійності та довговічності покриттів з водно-дисперсійних фарб.....	238
ВИСНОВКИ	242
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	248
ДОДАТКИ	278

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

БЕТ – метод Брунауера–Еммета–Теллера.

ВД – водно-дисперсійний.

ВДФ – водно-дисперсійна фарба.

ВКК – ПрАТ «Вовчоярівський крейдяний кар’єр».

ГКЖ-11к – гідрофобізуюча кремнійорганічна рідина (метилсиліконат калію).

ІЧ – інфрачервоний.

КВФ-90 – марка каоліну збагаченого високодисперсного фракціонованого згідно з ТУУ 14.2-24228943-001:2007.

КНН – карбонатний наповнювач для норпластів згідно з ТУУ 14.1-31054873-017:2011.

КНФ-86 – марка каоліну збагаченого низькодисперсного фракціонованого згідно з ТУУ 14.2-24228943-001:2007.

КО-1 – марка каоліну незбагаченого згідно з ТУУ 322-7-00190503-127-97.

КОКН – критична об’ємна концентрація наповнювачів.

КОКП – критична об’ємна концентрація суміші пігментів і наповнювачів.

КС-1 – марка каоліну збагаченого згідно з ГОСТ 21286.

КССК – марка каоліну незбагаченого згідно з ТУУ 14.2-00282027.005-2001.

ЛОС – леткі органічні сполуки.

ЛФМ – лакофарбовий матеріал.

ЛФП – лакофарбове покриття.

ММ – марка природної меленої крейди згідно з ГОСТ 17498.

ММС-1 – марка природної збагаченої крейди (мелена сепарована) згідно з ГОСТ 12085.

ММС-2 – марка природної збагаченої крейди (мелена сепарована) згідно з ГОСТ 12085.

МТД – марка природної збагаченої крейди (технічна дисперсна) згідно з ТУУ 14.1-23817399-001-2009.

МТП – мінімальна температура плівкоутворення.

мкм – мікрометр (10^{-6} м).

нм – нанометр (10^{-9} м).

АПП «Надра» – ВАТ «Березанське АПП «Надра»

Н.-Сіверський ЗБМ – ПрАТ «Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів».

ОКН – об'ємна концентрація наповнювачів.

ОКП – об'ємна концентрація суміші пігментів і наповнювачів.

П-2 – марка каоліну збагаченого згідно з ГОСТ 21285.

ПАР – поверхнево-активна речовина.

ПСХ – питома геометрична поверхня дисперсного матеріалу.

САПБ – ПрАТ «Сумиагропромбуд».

СІС «Сода» – ТОВ «Слов'янська індустріальна спілка «Сода».

Слов'янський КВЗ – ПрАТ «Слов'янський крейдово-вапняний завод».

T_c – температура склування.

ХОК – хімічно осаджена крейда згідно з ГОСТ 8253.

ВСТУП

Історія виробництва і дослідження водно-дисперсійних фарб (ВДФ) починається тільки з середини ХХ ст., хоча фарби і лаки відомі людству більше 100 000 років. Першим аналогом ВДФ була суміш казеїну, кукурудзяного білка, каніфолі та лляної олії як плівкоутворювачів, диспергована у воді з додаванням діоксиду титану, крейди, глини та слюди. ВДФ такого складу під торговою маркою «Kemtone» у 1941 р. почала продавати у США компанія Sherwin-Williams [1]. У 1948 р. виготовлено першу ВДФ на основі синтетичного стирол-бутадієнового каучуку. У 1953 р. компанія Rohm and Haas випустила на ринок ВДФ на основі акрилового плівкоутворювача для внутрішніх декоративних покриттів, а у 1961 р. – для зовнішніх [2].

Розвиток хімічних технологій у кінці ХХ на початку ХХІ ст. зробив фарби і лаки високотехнологічною продукцією, обсяг продажу якої у світі у 2014 р. склав майже 43,4 млн тонн на суму близько 132,3 млрд дол. США [3, 4]. За прогнозами сумарний обсяг продажу лакофарбових матеріалів (ЛФМ) у 2020 р. перевищить 52 млн тонн на загальну суму більше 155 млрд дол. США [5]. Основними напрямками розвитку виробництва і вдосконалення ЛФМ є підвищення їх безпечності, експлуатаційних властивостей покриттів, зниження негативного впливу на навколишнє середовище [6, 7].

На сьогодні екологічні аспекти виробництва і використання ЛФМ, особливо стосовно вмісту летких органічних сполук (ЛОС), важких металів та інших шкідливих сполук, набувають першочергового значення. Встановлення та постійне підвищення екологічних вимог до ЛФМ у світі регламентується обов'язковими для виконання законодавчими актами. У країнах ЄС це Директива 1999/13/ЄС та Директива 2004/42/ЄС, якими суворо регламентується вміст ЛОС у ЛФМ залежно від виду та сфери застосування [8, 9].

Підписання та ратифікація у 2014 р. Угоди про асоціацію між Україною та ЄС позитивно вплине на зростання обсягів виробництва та продажу ВДФ в Україні [10]. На виконання Угоди відповідно до Розпорядження Кабінету Міністрів України від 04.03.2015 № 164-р затверджено План імплементації

Директиви 2004/42/ЄС [11], що передбачає зниження вмісту ЛОС у 2–13 разів у ЛФМ залежно від їх виду та сфери застосування. Це змусить виробників переходити на виробництво ЛФМ на основі водних дисперсій полімерів [12].

ВДФ набувають все більшого поширення на ринку України зважаючи на їх екологічність через відсутність у складі шкідливих розчинників, зручність отримання покриттів, легкість колерування та інші переваги порівняно з ЛФМ на органічних розчинниках [13–15]. ВДФ використовують для отримання захисно-декоративних покриттів на поверхні мінеральних матеріалів (цегла, бетон, цементно-піщана штукатурка, ґрунтована поверхня металів тощо), деревини і деревинних матеріалів, гіпсокартонних і фіброцементних плит тощо. ВДФ належить вагоме значення у захисті будівель і споруд, покращенні їх санітарно-гігієнічного стану, внутрішнього та зовнішнього декоративного оздоблення.

Зважаючи на зазначені переваги, частка водно-дисперсійних (ВД) фарб і лаків у загальному обсязі виробництва ЛФМ в Україні зростає останні 15 років, а у 2014 році перевищила 50% [16–18]. Проте цей показник залишається значно нижчим, ніж у промислово розвинених країнах. Так, ВД ЛФМ у країнах ЄС займають у середньому 75–80% ринку ЛФМ. У деяких країнах цей показник становить 90% [19]. Наведені дані дають змогу прогнозувати подальше зростання виробництва і продажу ВДФ в Україні. На сьогодні недоліком вітчизняного виробництва ВДФ є формування їх складу практично повністю на основі імпортової сировини, що суттєво підвищує вартість кінцевої продукції, знижує її конкурентоспроможність, не сприяє комплексному використанню сировинного потенціалу України.

Виробництво в Україні на сучасному етапі потребує розроблення наукових підходів до формування якості ВДФ різного цільового призначення з використанням вітчизняної мінеральної сировини, покриття з яких будуть володіти підвищеними експлуатаційними властивостями. Виробництво на українських підприємствах нових ВДФ з використанням

вітчизняних мінеральних наповнювачів дасть змогу розширити їхній асортимент, завантажити потужності виробників сировини і ЛФМ, що сприятиме економічному зростанню у відповідних галузях та створить передумови для забезпечення захисту різних матеріалів від впливу експлуатаційних чинників. Актуальним є формування та товарознавча оцінка асортименту і якості ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів з них.

Якість ВДФ визначається комплексом властивостей плівкоутворювача, наповнювачів, пігментів та інших компонентів і виявляється переважно через експлуатаційні властивості покриттів. Значна роль у формуванні якості сучасних ВДФ належить мінеральним наповнювачам. Крім зниження собівартості за умови реалізації потенційних властивостей, наповнювачі виконують активну функцію і використовуються для регулювання реологічних властивостей ВДФ, зміцнення (армування) покриття, підвищення фізико-механічних та експлуатаційних властивостей, регулювання блиску покриття тощо. Важливу роль відіграють білі мінеральні наповнювачі, що можуть застосовуватися самостійно як пігменти, частково замінюючи високовартісний діоксид титану [20].

Виявлення і дослідження особливих властивостей наповнювачів, застосування яких дозволяє підвищити якість ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів, зумовлює постійне зростання значення наповнювачів як функціональних пігментів. Потреба в якісних наповнювачах для ЛФМ, в тому числі для ВДФ, перевищує потребу в якісних пігментах.

Найбільшого поширення у світі як мінеральні наповнювачі ЛФМ набули карбонати кальцію, сировиною для виробництва яких є природні матеріали (осадова крейда, вапняк та мрамур) і штучно отримані (хімічно осаждена крейда), а також природні силікати (каолін, тальк та інші).

Незважаючи на значні запаси та обсяги видобування осадової крейди і первинних каолінів, на сьогодні в Україні відсутні комплексні дослідження структури і властивостей

цих матеріалів з точки зору їхнього застосування у складі водно-полімерних систем. Одним із шляхів вирішення означених проблем є розроблення наукових підходів до застосування карбонатних і силікатних наповнювачів у складі сучасних ВДФ. Особливо актуальним є заміна меленого мармуру закордонного виробництва вітчизняними мінеральними наповнювачами, зважаючи на постійне зростання цін на імпорту сировину.

У монографії наведено й узагальнено результати комплексних досліджень з розроблення і товарознавчої оцінки асортименту та якості нових ВДФ і покриттів. Розроблено сучасну класифікацію та запропоновано нові підходи до регламентування якості ВДФ і покриттів, які базуються на новітніх європейських стандартах. Науково обґрунтовано вибір сировини та показно її вплив на формування якості ВДФ, структури та властивостей покриттів. Особливу увагу приділено комплексним дослідженням складу, будови та властивостей мінеральних наповнювачів вітчизняного виробництва (карбонатів кальцію, каолінів), регулюванню властивостей їх поверхні за рахунок фізико-хімічного модифікування з метою максимальної реалізації їхніх потенційних властивостей у складі ВДФ.

Розроблено асортимент ВДФ різного цільового призначення та проведено комплексну товарознавчу оцінку експлуатаційних властивостей покриттів. Запропоновано шляхи покращення фізико-механічних, водовідштовхувальних, естетичних та інших властивостей покриттів. Здійснено оптимізацію складу ВДФ та властивостей покриттів методами математичного моделювання. На основі результатів комплексних досліджень доведено перспективність використання вітчизняних карбонатів кальцію і каолінів як мінеральних наповнювачів сучасних ВДФ.

Товарознавча оцінка засвідчила високий рівень експлуатаційних властивостей покриттів із розроблених ВДФ, що надає змогу задовольнити потреби сучасного споживача у якісних та безпечних ВДФ українського виробництва з використанням вітчизняної мінеральної сировини.

Склад ВДФ та ключові наукові підходи до отримання покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями захищено чотирма патентами України на корисну модель [21–24]. На ВДФ розроблено та затверджено у встановленому порядку ТУУ 20.3-01566117-001:2014 «Водно-дисперсійні фарби для внутрішніх та зовнішніх робіт» [25].

Видання призначено для науковців, аспірантів, студентів та інших спеціалістів у сфері товарознавства та експертизи непродовольчих товарів, хімії і технології ЛФМ і покриттів, а також технологів, інженерно-технічних працівників підприємств-виробників ВДФ, фахівців, які займаються розробленням нових видів ЛФМ, удосконаленням ВДФ і покриттів з них.

Автор висловлює глибоку і щирю подяку ректору Київського національного торговельно-економічного університету, доктору економічних наук, професору, дійсному члену Національної академії педагогічних наук України Мазаракі Анатолію Антоновичу та завідувачу кафедри хімічної технології композиційних матеріалів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут», доктору технічних наук, професору, дійсному члену Академії інженерних наук України Свідерському Валентину Анатолійовичу за допомогу у підготовці та публікації монографії.

Автор також вдячний правлінню Асоціації українських виробників лакофарбової продукції, членам технічного комітету стандартизації № 168 «Лаки та фарби» Міністерства економічного розвитку і торгівлі України за допомогу під час написання монографії.

Розділ 1

НАУКОВІ ПІДХОДИ ДО ФОРМУВАННЯ ЯКОСТІ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ І ПОКРИТТІВ

1.1. Сучасна класифікація та регламентування вимог до якості водно-дисперсійних фарб і покриттів

ВДФ є складними композиціями полімерних або олігомерних водних дисперсій плівкоутворювачів, до складу яких також входять наповнювачі, пігменти та значна кількість цільових добавок.

ВДФ, які використовуються у будівництві і побуті, повинні легко наноситися щіткою, валиком, розпилювачем, не стікати з вертикальних поверхонь під час затвердіння і не осідати впродовж зберігання. Для формування покриттів з високими декоративними властивостями за різних умов нанесення ВДФ повинні мати здатність до розтікання і плівкоутворення за температури 5–30° С.

Аналіз показує, що сучасні вимоги до ВДФ передбачають регламентування вмісту шкідливих компонентів, насамперед ЛОС, та їх емісії в навколишнє середовище. У країнах ЄС це Директива 1999/13/ЄС та Директива 2004/42/ЄС, якими суворо регламентується вміст ЛОС у ЛФМ залежно від виду та сфери застосування [8, 9].

Окремими директивами та нормативними документами регламентується вміст важких металів, залишкових мономерів, ароматичних та інших шкідливих для споживача сполук, а також їх емісія в довкілля. Зазначені документи мають обов'язковий характер, тому повинні виконуватися всіма виробниками, що постачають ЛФМ на ринок ЄС [26, 27].

Разом із цим, у країнах ЄС відсутні окремі стандарти, які регламентують технологічні та інші показники ВДФ такі, як в'язкість, ступінь перетиру (зернистість), покривність висушеного покриття, час висихання, рН та інші, які нормувалися згідно з ГОСТ 28196-89 «Краски водно-дисперсионные. Технические условия». Останній відмінений з 01.07.2013 після набуття чинності стандартів ДСТУ EN 13300 та ДСТУ EN 1062-1 [28, 29].

Таким чином, європейський підхід полягає у регламентуванні вимог до безпечності ВДФ як і інших ЛФМ. Технологічні та показники споживних властивостей ВДФ і покриттів узгоджуються між виробником і замовником (споживачем) і можуть бути зазначені в технічній документації [30].

Відповідно до Закону України «Про загальну безпечність нехарчової продукції» безпечною нехарчовою продукцією вважається будь-яка продукція, яка за звичайних або обґрунтовано передбачуваних умов використання (у тому числі щодо строку експлуатації та за необхідності введення в експлуатацію вимог стосовно встановлення і технічного обслуговування) не становить жодного ризику чи становить лише мінімальні ризики, зумовлені використанням такої продукції, які вважаються прийнятними і не створюють загрози суспільним інтересам, з урахуванням:

- характеристик продукції, у тому числі її складу, пакування, вимог щодо встановлення і технічного обслуговування;
- впливу продукції на іншу продукцію, якщо вона буде використовуватися разом з нею;
- попереджень, що містяться на етикетці продукції, в інструкції з її використання та знищення, а також іншої інформації стосовно продукції;
- застережень щодо споживання чи використання продукції певними категоріями населення (дітьми, вагітними жінками, людьми похилого віку тощо) [31].

Окремими стандартами передбачено розподіл на класи ЛФМ, в тому числі ВДФ і покриттів з них, залежно від призначення (для внутрішніх чи зовнішніх робіт). Деякі з цих стандартів (EN 13300, EN 1062-1) вже набули чинності на території України як ідентичні.

Аналіз змісту цих стандартів дає змогу розподіляти ВДФ і покриття на різні класи, що визначає їх переважне застосування (стіна чи стеля), зернистість, стійкість до вологого стирання тощо.

У ДСТУ EN 13300:2012 визначено класифікацію ВД ЛФМ та систем покриттів для внутрішніх стін і стель [28]. Стандартом передбачено загальну і додаткову класифікацію, що наведена в дод. 1. Загальна класифікація здійснюється за ознаками призначення та хімічним типом зв'язувальної речовини. Ознаками додаткової класифікації є: ступінь блиску, розмір частинок (зернистість), стійкість до вологого стирання, коефіцієнт контрастності (покривності) для білих і світлих систем покриттів та інші.

Системи покриттів для внутрішніх стін і стель оцінюють незалежно від поверхні, для покриття якої призначений матеріал. Такі властивості, як адгезія і фактура, що залежать від поверхні, у ДСТУ EN 13300 не розглядаються. Тим не менше важливо, щоб система покриття належним чином трималася на відповідно підготовленій поверхні. Покриття має бути придатним для перекриття принаймні тим самим матеріалом. Адгезія повинна зберігатися впродовж усього встановленого терміну експлуатації за нормальних умов.

Характеристики всієї системи покриття, зокрема метод(и) нанесення, колір та покривність, за можливості мають бути узгоджені між постачальником, проектувальником, виконавцем та замовником. Вимоги щодо підготовки поверхні повинні бути точно визначені та контрольовані.

Товщина та фактура покриття рекомендуються виробником і залежать від способу нанесення, властивостей поверхні та рецептури. Ці фактори впливають на значну кількість важливих властивостей системи покриття, таких як стійкість до забруднення та зовнішній вигляд.

Для одержання ефективної системи покриття проектувальники та виконавці повинні ретельно дотримуватися рекомендацій щодо застосування ЛФМ та спеціальних шпаклівок та/або ґрунтовок. Належна увага повинна приділятися нанесенню матеріалів за відповідної температури і вологості, а також дотриманню рекомендованого часу висихання та інтервалу між нанесенням шарів. Вичерпну інформацію наведено в технічній документації виробника.

ДСТУ EN 1062-1:2012 визначено опис та класифікацію всіх ЛФМ, в тому числі ВДФ та систем покриттів для зовнішніх мінеральних і бетонних поверхонь (дод. 2) [29].

Опис за хімічним типом зв'язувальної речовини повинен здійснюватися на основі того компонента, який є визначальним для характерних властивостей системи покриття. Хімічний тип зв'язувальної речовини визначають, наприклад, такими термінами: акрилова смола, алкідна смола, бітум, цемент, хлоркаучук, епоксидна смола, гідравлічне вапно, оливи, що висихають, поліестер, силікат, силіконова смола, поліуретан, полівінілова смола. Цей перелік не є вичерпним і може бути доповнений іншими типами зв'язувальної речовини відповідно до розвитку технології покриттів. Якість ЛФМ для мінеральних поверхонь залежить не лише від типу зв'язувальної речовини. Більшою мірою вона може залежати від кількості зв'язувальної(их) речовини(н) та/або інших складових.

Опис за типом середовища передбачає розподіл на водно-дисперсійні та органорозчинні ЛФМ, зв'язувальна речовина в яких розчинена або диспергована, відповідно, у воді або органічному розчиннику.

Класифікація ЛФМ і покриттів передбачає поділ за такими ознаками:

- ступінь блиску,
- товщина сухої плівки,
- розмір частинок (зернистість),
- паропроникність,
- водопроникність,
- здатність перекривати тріщини,
- проникність щодо діоксиду карбону,
- стійкість до вологого стирання,
- коефіцієнт контрастності (покривності) для білих і світлих систем покриттів та іншими.

Використовуючи наведені в дод. 2 класи, виробник має вказувати позначення ЛФМ у технічній документації на нього. Усі властивості повинні бути визначені для товщини плівки, зазначеної виробником.

Приклад позначення для глянцевого покриття, що має товщину сухої плівки від 50 до 100 мкм включно, із дрібним розміром частинок, паропроникністю від $> 15 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$ до $\leq 150 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{добу})$, водопроникністю від $> 0,1 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}^{0,5})$ до $\leq 0,5 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{год}^{0,5})$ та не регламентоване за ступенем перекриття тріщин та проникністю щодо діоксиду карбону:

ДСТУ EN 1062-1	G ₁	E ₂	S ₁	V ₂	W ₂	A ₀	C ₀
----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------	----------------

Системи покриттів згідно з ДСТУ EN 1062-1 мають бути придатними для зовнішнього застосування та нанесення на мінеральні та бетонні поверхні (наприклад, фасади). Довговічність покриттів залежить від поверхні та кліматичних умов. Показник довговічності покриття на певній поверхні можна одержати за умови його кондиціонування згідно з ДСТУ EN 1062-11, що має відповідати кліматичним умовам місцевості, де застосовують ЛФМ.

Застосовувані системи покриттів, зокрема метод(и) нанесення, колір та покривність, мають бути узгоджені між поставальником, проектувальником, виконавцем та споживачем. Вимоги щодо підготовки поверхні також повинні бути точно визначені та контрольовані.

Товщина та фактура покриття рекомендуються виробником і залежать від способу нанесення, властивостей поверхні та складу ЛФМ аналогічно стандарту ДСТУ EN 13300.

Для одержання ефективної системи покриття необхідно застосовувати ЛФМ відповідно до рекомендацій виробника. Спочатку варто нанести систему ЛФМ на контрольну поверхню для визначення потреби у попередньому просочуванні та/або ґрунтуванні поверхні.

Аналіз директив ЄС та стандартів ДСТУ EN 13300, ДСТУ EN 1062-1 дозволяє зробити висновок, що європейський підхід під якістю передбачає передусім безпечність ВДФ. Ще одна складова якості – відповідність отриманих покриттів вимогам споживача залежно від умов експлуатації та рівня впливу експлуатаційних чинників.

Стандартами охоплено весь діапазон значень більшості показників естетичних, експлуатаційних та інших властивостей покриттів (ступінь блиску, розмір частинок, стійкість до вологого стирання та інші). За іншими показниками покриттів для зовнішніх мінеральних і бетонних поверхонь (паропроникність, водопроникність тощо) передбачено можливість відсутності регламентування (клас 0).

Таким чином, сучасна класифікація, в основу якої покладено європейський підхід, передбачає, що будь-яке покриття може бути класифіковане. При цьому системи покриттів оцінюють незалежно від поверхні, для покриття якої призначений матеріал. Тому такі властивості, як адгезія й фактура, що залежать від поверхні, не розглядаються. Важливо, щоб система покриттів належним чином трималася на відповідно підготовленій поверхні. Адгезія повинна зберігатися впродовж усього встановленого терміну служби за нормальних умов експлуатації.

Набуття чинності 01.07.2013 стандартів ДСТУ EN 13300 та ДСТУ EN 1062-1 дозволяє реалізувати в Україні сучасний європейський підхід до регламентування вимог до якості ВДФ і покриттів.

Розроблення технічного регламенту, яке розпочалося в ТК 168 «Лаки та фарби», визначить обов'язкові вимоги до безпечності ЛФМ в Україні.

Важливою вимогою для інтер'єрних ВДФ є відсутній або ледь відчутний запах і низький вміст ЛОС. Вміст залишкових мономерів і ЛОС у плівкоутворювачі повинен бути мінімальним, а такі небезпечні речовини, як аміак, аміни та інші – взагалі відсутні [32].

Залежно від галузі застосування ЛФМ будівельного призначення та покриття з них повинні задовольняти різні вимоги залежно від призначення. Наприклад, до ВДФ для внутрішніх робіт висувають більш жорсткі вимоги щодо наявності запаху та емісії летких речовин, водночас як для фасадних фарб основне значення має атмосферостійкість покриттів [33, 34].

Якість ВДФ визначається комплексом властивостей компонентів і виявляється переважно через якість покриттів. Під час оцінювання якості ВДФ враховують їх споживні властивості у вихідному стані та під час нанесення, а також експлуатаційні властивості отриманих покриттів. Властивості, які визначають якість ВДФ у комплексі, можна поділити на притаманні безпосередньо рідкій ВДФ та такі, які характеризують якість отриманого з неї покриття.

Згідно з ДСТУ 3993-2000 споживна властивість товару – це властивість товару, яка обумовлює його корисність і здатність задовольняти потреби споживачів і проявляється в процесі споживання [35].

Термін «споживання» стосується продукції, яка під час використання витрачається сама, а термін «експлуатація» – до продукції, яка витрачає свій ресурс [36]. Що стосується такої продукції як ЛФМ, в тому числі ВДФ, то термін «споживання» може використовуватись (згідно з наведеним вище визначенням) лише на етапі нанесення покриття, тоді як на етапі використання готового покриття (основне призначення ЛФМ – утворення захисного і (або) декоративного покриття) доцільніше вживати термін «експлуатація», а для позначення властивостей лакофарбових покриттів (ЛФП) замість терміна «споживні» використовувати термін «експлуатаційні» [37].

Експлуатаційні властивості ЛФМ визначаються комплексом властивостей компонентів ЛФМ, якість якого виявляється як у процесі його використання, так і через якість покриття [38]. У свою чергу якість ЛФП визначається не лише природою ЛФМ, але і умовами утворення покриття, його руйнування у різноманітних умовах експлуатації – це ланцюг взаємозв'язаних складних фізичних та механічних явищ. Ці обставини повинні враховуватися при визначенні номенклатури експлуатаційних властивостей і показників якості ЛФМ [39, 40].

Кінцева мета виробництва сучасних ВДФ полягає у створенні захисно-декоративних ЛФП на поверхні виробів, будівельних матеріалів і конструкцій тощо [33, 41]. Тому якість ВДФ доцільно оцінювати не проміжними технічними або технологічними показниками, які часто не цікавлять споживача, а насамперед експлуатаційними властивостями ЛФП [42, 43].

У багатьох джерелах наведено різні класифікації споживних/експлуатаційних властивостей ЛФМ і покриттів. Враховуючи існуючий досвід та сучасний рівень розвитку науки, нами запропоновано власну класифікацію споживних властивостей ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів з них (рис. 1.1).

Функційність – це споживна властивість товару, яка обумовлює його використання за призначенням як предмета споживання [35].

До функціональних споживних властивостей ВДФ належать такі показники, як дисперсність (розмір частинок), норма витрати і норма покривання.

Норма витрати – кількість ЛФМ (ВДФ), необхідна для нанесення за певних робочих умов, щоб отримати суху плівку певної товщини на одиницю площі (виражають у $\text{дм}^3/\text{м}^2$ або $\text{кг}/\text{м}^2$) [44].

Норма покривання – площа поверхні, яку можна пофарбувати певною кількістю ЛФМ (ВДФ) для отримання сухої плівки потрібної товщини (виражають у $\text{м}^2/\text{дм}^3$ або $\text{м}^2/\text{кг}$). Розрізняють теоретичну та практичну норми покривання [44].

Показники норми витрати та норми покривання є більш важливими для споживачів, оскільки дозволяють порівняти ВДФ різних виробників і визначити кількість фарби, необхідну для покриття поверхні відомої площі.

Споживні властивості ВДФ	Експлуатаційні властивості покриттів
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Дисперсність: <ul style="list-style-type: none"> – ступінь перетиру(розмір частинок); ➤ норма витрати; ➤ норма покривання. 	<p style="text-align: center;">Функціональні:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Адгезія; ➤ покривність; ➤ стійкість до вологого стирання; ➤ міцність на удар; ➤ твердість; ➤ міцність на згин (еластичність).
<p style="text-align: center;">Технічні:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Густина; ➤ вміст нелетких речовин; ➤ рН та інші. 	<p style="text-align: center;">Захисні:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Паропроникність; ➤ водопроникність; ➤ водовідштовхувальна здатність; ➤ атмосферостійкість; ➤ водостійкість; ➤ світлостійкість; ➤ морозостійкість; ➤ хімічна стійкість та інші.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Зручність нанесення; ➤ реологічні властивості: <ul style="list-style-type: none"> – в'язкість; – розтічність. 	<p style="text-align: center;">Ергономічні:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Час висихання; ➤ зручність догляду.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Стійкість при зберіганні; ➤ термін придатності. 	<p style="text-align: center;">Надійності:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Довговічність; ➤ ремонтоздатність.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Білизна; ➤ зовнішній вигляд у тарі. 	<p style="text-align: center;">Естетичні:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Білизна; ➤ жовтизна; ➤ блиск; ➤ колір; ➤ фактура.
<ul style="list-style-type: none"> ➤ Безпечність для споживача під час нанесення: <ul style="list-style-type: none"> – вміст ЛОС; – вміст важких металів та їх сполук; – вміст небезпечних хімічних сполук. ➤ Екологічна безпечність для навколишнього середовища під час нанесення та експлуатації покриття. 	<p style="text-align: center;">Безпечності:</p> <ul style="list-style-type: none"> ➤ Безпечність протягом всього терміну експлуатації.

Рис. 1.1. Класифікація споживних властивостей ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів з них

Джерело: розроблено автором за [29, 33, 35, 37, 39, 43, 44].

Експлуатаційними властивостями покриттів, характерними для функціональної можливості та доцільності використання ВДФ з тією чи іншою метою, є адгезія, покривність, стійкість до вологого стирання, фізико-механічні та захисні властивості.

Покривність – здатність ЛФМ або покриття приховувати колір або кольорові відмінності поверхні, яку фарбують [44]. Цей показник більше властивий для покриття і, як правило, визначається у $г/м^2$. Для споживних властивостей ВДФ характерними є такі показники, як норма витрати і норма покривання.

Захисні властивості характеризують здатність покриття захищати продукцію від деструктивного впливу чинників навколишнього середовища (дощу, снігу, вологи, низьких і високих температур, сонячної радіації тощо) або хімічних реагентів (бензину, мастила, кислот та інших) [42].

Технічні властивості характеризуються показниками (густина, вміст нелетких речовин, рН тощо), які впливають на нормальний хід технологічного процесу, визначають технічні аспекти застосування ВДФ.

Ергономічність товару визначається антропометричними, фізіологічними, психофізіологічними, психологічними особливостями людини та обумовлює зручність і комфорт його споживання [35]. Ергономічність ВДФ визначається зручністю їх підготовки та нанесення на поверхню і пов'язана з реологічними властивостями (в'язкістю, розтічністю тощо).

Реологічні властивості ВДФ характеризують їхню поведінку під впливом деформування. Цими властивостями визначаються залежності, що пов'язують напругу зсуву, величину і швидкість деформації за різних температур і режимів деформації [43]. Основними реологічними властивостями є в'язкість та розтічність.

Згідно з ДСТУ ISO 4618:2014 розтічність – це здатність ЛФМ розтікатися, що згладжує будь-які нерівності поверхні під час нанесення. Розлив – це здатність ЛФМ до розтічності [44].

Під час формування покриттів нерівності поверхні поступово згладжуються і відбувається розтікання ВДФ за раху-

нок поверхневого натягу, оскільки будь-яка система прагне до стану, що відповідає мінімальному значенню вільної енергії. Розтічність є важливим показником ВДФ, що зумовлює їх здатність до утворення рівномірного гладкого покриття без напливів, «кратерів», «шагрені» та інших дефектів [35].

Однією з найважливіших реологічних властивостей є **в'язкість**, що впливає на зручність і легкість нанесення ВДФ на поверхню, яку фарбують. Найбільш поширеним на сьогодні є визначення динамічної в'язкості ВДФ за Брукфільдом [33, 37].

До ергономічних властивостей покриттів з ВДФ віднесено час (швидкість) висихання і зручність догляду.

Надійність – якісна характеристика товару, яка визначає його властивість зберігати в установлених межах значення всіх параметрів щодо здатності виконувати потрібні функції в заданих режимах та умовах застосування, технічного обслуговування, зберігання і транспортування [27].

Про надійність ВДФ роблять висновок за її стійкістю впродовж зберігання (стабільність дисперсії, зміна в'язкості, стійкість до зараження мікроорганізмами та іншими показниками). Сукупність зазначених показників визначає термін придатності ВДФ.

Надійність покриттів з ВДФ характеризується довговічністю і ремонтоздатністю. Довговічність покриття оцінюють за його терміном експлуатації [43]. У нормативних документах на ВДФ відсутні принципи встановлення нормативного часу експлуатації покриттів. Останній може бути підрахований як час, протягом якого значення характеристичних властивостей [46] (або комплексна оцінка – наприклад, у балах) не змінилось або змінилось на визначену величину [47].

Естетичність – споживна властивість товару, яка характеризує його інформаційну виразність, раціональність форми, цілісність композиції, суспільну цінність, стабільність товарного вигляду [35]. До естетичних властивостей ВДФ віднесено білизну та зовнішній вигляд у тарі. Естетичність покриттів визначається такими показниками, як білизна, жовтизна, блиск, колір, фактура та ін.

Безпечність – споживна властивість товару, за якої ризик заподіяння шкоди здоров'ю людини та довкіллю у разі споживання товару обмежений допустимим рівнем [35].

Безпечність становить окрему важливу групу споживних властивостей ВДФ і покриттів, яку варто розділити на безпечність для споживача та екологічну безпечність для навколишнього середовища. На сьогодні не встановлено єдиних підходів і немає окремих нормативних документів щодо регламентування безпечності ВДФ.

Безпечною нехарчовою продукцією вважається будь-яка продукція, яка за звичайних або обґрунтовано передбачуваних умов використання (у тому числі щодо строку служби та за необхідності введення в експлуатацію вимог стосовно встановлення і технічного обслуговування) не становить жодного ризику чи становить лише мінімальні ризики, зумовлені використанням такої продукції, які вважаються прийнятними і не створюють загрози суспільним інтересам [31].

Більшість нормативів і санітарних правил щодо безпечності ЛФМ, в тому числі ВДФ, в Україні були затверджені ще в 90-х роках минулого століття або на початку 2000-х років і не відповідають вимогам сучасності.

Державними санітарними правилами [48] передбачено гігієнічні нормативи допустимого вмісту забруднюючих речовин в атмосферному повітрі населених місць (гранично допустимих концентрацій, орієнтовних безпечних рівнів діяння, гранично допустимого забруднення), у повітрі житлової забудови та місць масового відпочинку і оздоровлення населення. Документом встановлено гігієнічні нормативи забруднення загалом населених місць і не визначено нормативи забруднення повітря всередині житлових, навчальних, медичних та інших закладів. Проте ряд проведених за кордоном досліджень та публікацій доводять, що повітря всередині приміщень є більш забрудненим, ніж зовні. Це зумовлено міграцією шкідливих речовин з полімерних будівельних та оздоблювальних матеріалів, лінолеуму, меблів, ЛФМ, шпалер тощо, які використовуються всередині приміщень.

У США та країнах ЄС діють нормативні документи, які регламентують якість повітря всередині приміщень. Одним із таких документів є регламент ЄС №305/2011 [49], який визначає умови для реалізації або забезпечення доступності на ринку будівельної продукції шляхом встановлення узгоджених правил вираження показників якості будівельної продукції стосовно її основних характеристик.

Згідно з цим документом всі будівельні матеріали, в тому числі ЛФМ, які надходять на ринок країн ЄС, повинні супроводжуватися декларацією якості щодо основних характеристик продукції, яка має містити інформацію про вміст небезпечних речовин і бути маркована знаком «СЕ». Будівельна продукція повинна бути безпечною для навколишнього середовища, життя та здоров'я людей протягом всього життєвого циклу: для працівників – під час її нанесення, інсталяції, встановлення; для мешканців житла – протягом періоду експлуатації; містити розроблені рекомендації щодо безпечного ремонту, оновлення та утилізації після завершення строку експлуатації.

У методичних вказівках «Гігієнічна регламентація лакофарбових матеріалів, призначених для застосування у будівництві» [50] викладено обґрунтовані критерії і методи щодо комплексної гігієнічної оцінки вітчизняних та імпортованих ЛФМ, призначених для застосування у будівництві як протикорозійних, декоративно-оздоблювальних покриттів, для контакту з питною водою тощо, з метою забезпечення безпеки і здоров'я працюючих і населення на етапах виробництва, зберігання, транспортування, застосування лакофарбової продукції.

У методичних вказівках визначено порядок проведення досліджень безпечності ЛФМ, призначених для застосування у будівництві, що залежить від виду ЛФМ та його призначення і включає санітарно-хімічні, одориметричні, токсикологічні дослідження та проведення екологічної експертизи.

Враховуючи викладене, зазначимо, що в Україні назріла потреба у розробці технічного регламенту безпечності ЛФМ, що започатковано в ТК 168 «Лаки та фарби». Документом,

який стане обов'язковим для виконання всіма учасниками ринку, буде визначено вимоги до безпечності ЛФМ в Україні [51].

Основними вимогами до безпечності ВДФ для споживача під час нанесення є вміст ЛОС, важких металів та інших небезпечних хімічних сполук. Екологічна безпечність повинна забезпечуватися під час нанесення, експлуатації, ремонту, оновлення та утилізації після завершення строку експлуатації покриття і виявлятися у відсутності або мінімально допустимому рівні негативного впливу на навколишнє середовище.

Таким чином, розроблена нами класифікація споживних властивостей ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів з них враховує сучасний підхід та вимоги чинних в Україні нормативних документів, гармонізованих зі стандартами ЄС щодо класифікації та вимог до ВДФ і покриттів.

1.2. Наукове обґрунтування вибору сировини та її вплив на формування якості водно-дисперсійних фарб і покриттів

Якість є основоположною категорією товарознавства і одним з визначальних факторів, що впливають на вибір товару споживачем.

Згідно з ДСТУ 3993-2000 якість товару – це сукупність характеристик товару, які визначають ступінь його здатності задовольняти встановлені і передбачувані потреби [35].

Відповідно до класичного уявлення у товарознавстві основними факторами, які безпосередньо впливають на формування якості товарів, в тому числі ВДФ, є:

- сировинні матеріали (компоненти), що входять до складу ВДФ;
- технологічний процес виготовлення.

ВДФ – це складні композиції, що містять значну кількість компонентів, кожен з яких виконує свою функцію у складі фарби та/або покриття, що визначає їх якість. Ці ком-

поненти для ВДФ значною мірою специфічні, а принципи отримання істотно відрізняються від традиційних ЛФМ на органічних розчинниках [33, 41, 52–54].

Основними компонентами у складі ВДФ є плівкоутворювачі, наповнювачі і пігменти, а також функціональні добавки, які розчиняються або диспергуються у воді [33, 38, 41, 55].

До функціональних добавок належать диспергатори та змочувачі пігментів і наповнювачів, коалесценти, реологічні добавки, консерванти тарні, консерванти плівкові, піногасники, інгібітори корозії, гідрофобізатори, фотостабілізатори та інші. Вони вводяться для забезпечення диспергування наповнювачів і пігментів у полімерному середовищі, необхідних реологічних властивостей, легкого нанесення щіткою, валиком та іншими способами, стійкості дисперсії впродовж зберігання, захисту від бактеріального зараження, ефективного плівкоутворення, а також надання специфічних властивостей покриттю (протикорозійних, водовідштовхувальних, світлостійкості тощо) [33, 55, 56].

Сучасний підхід передбачає розроблення складу базових білих ВДФ [57]. Отримання необхідного кольору та відтінку забезпечується додаванням пігментних паст до базових ВДФ. Застосування ручного або автоматичного комп'ютерного колерування вигідне виробникам, оскільки замість розробки великої кількості рецептур різних кольорових відтінків достатньо виготовити декілька базових рецептур ВДФ. У разі відповідності колерувальних паст всім вимогам сучасні системи колерування забезпечують точність і відтворюваність кольору, розширюють асортимент ВДФ, економлять фінансові і часові ресурси, знижують виробничі і складські витрати [55, 58].

Плівкоутворювачі є основним компонентом ВДФ, функції яких виконують водні дисперсії полімерів або олігомерів. Вони формують покриття та безпосередньо впливають на його основні захисні та експлуатаційні властивості.

Полімери у воді можуть існувати у вигляді розчину або дисперсії. Макромолекули полімеру для розчинення у воді повинні містити йонні групи (карбоксильні, амонієві) або значну кількість нейонних гідрофільних груп чи сегментів (гідроксильні, карбонільні, амініні тощо) [33].

Першими водними композиціями, які використовували для отримання покриттів, були ВДФ на основі натурального і синтетичного латексів. Їх почали застосовувати у середині минулого століття [41, 54, 59, 60].

Досягнення емульсійної полімеризації та дослідження колоїдно-хімічних властивостей полімерних дисперсій і механізму плівкоутворення дозволили значно розширити як асортимент, так і галузі застосування ВД ЛФМ [61].

Прогнозується, що світова потреба в полімерних емульсіях буде зростати більш ніж на 5% у рік – до 13,3 млн тонн (на сухий залишок) до 2016 р. Прогрес зумовлений зростаючим виробництвом ВДФ, лаків, адгезивів тощо, які замінюють органорозчинні композиції практично в усіх регіонах світу [62].

Отримання водних дисперсій синтетичних латексів методом емульсійної полімеризації, а також способи забезпечення стійкості та стабільності, надання необхідних плівкоутворюючих, реологічних, оптичних та інших властивостей детально описано в літературі [33, 54, 59, 63, 64], тому у монографії розглядатися не будуть.

ВД плівкоутворювачі, як і будь-які колоїдні системи, містять дисперсну фазу, дисперсійне середовище та міжфазовий шар. Дисперсна фаза (близько 50 мас. %) є сферичними частинками плівкоутворюючих полімерів або олігомерів діаметром 20–5000 нм. Дисперсійним середовищем (близько 50 мас. %) є вода, яка містить невелику кількість поверхнево-активних речовин (ПАР) [64, 65].

Водні дисперсії полімерів є молочно-білими рідинами з різною в'язкістю. В 1 см³ дисперсії міститься близько 10¹⁵ частинок, кожна з яких складається з 1–10 000 макромолекул, а кожна макромолекула включає приблизно 10⁸ блоків (мономерних одиниць) [54, 59, 64].

Дисперсії полімерів термодинамічно нестійкі. Полімерні частинки прагнуть до мінімізації внутрішньої площі поверхні шляхом агломерації, коагуляції та осідання. Для попередження цих явищ використовують різні стабілізатори, в тому числі ПАР.

Міжфазовий шар (до 5 мас. %) має різну структуру залежно від природи ПАР, методу емульсійної полімеризації, природи мономерів. Загальним для всіх типів міжфазових шарів є наявність у його складі молекул ПАР, полімерів, полярних груп полімерів, які мають здатність до гідратації, тобто зв'язувати певну кількість води. Тому міжфазові шари в латексах часто називають адсорбційно-гідратними. Міжфазовий шар забезпечує агрегативну стійкість системи [41].

Як плівкоутворювачі у складі ВД ЛФМ використовують два типи дисперсних систем:

- синтетичні латекси, отримані методом емульсійної полімеризації;
- штучні латекси, отримані емульгуванням у воді раніше синтезованих олігомерів і полімерів [33, 65].

До штучних латексів належать дисперсії алкідних, поліуретанових, епоксидних та інших плівкоутворювачів. Основними причинами їх появи є:

- обмеження методу емульсійної полімеризації та неможливість отримання олігомерних плівкоутворювачів цим методом;
- прагнення виробників переорієнтувати використання традиційних плівкоутворювачів у складі екологічних ВДФ;
- розширення сировинної бази для виробництва ВДФ.

Проте на сьогодні вони не набули широкого розповсюдження у складі ВДФ через їх високу вартість [41]. Наприклад, найбільша частка застосування поліуретанів припадає на піни – 65%, а на ЛФМ – лише 13%. Стримуючим фактором розширення їх застосування є висока і постійно зростаюча вартість [66].

Найбільш поширеними плівкоутворювачами для ВДФ на сьогодні є водні дисперсії синтетичних латексів, зокрема акрилових співполімерів (чисті акрилати), стирол-акрилових, а також гомо- і співполімери вінілацетату (з етиленом, етилен вінілхлоридом, ефірами акрилової або метакрилової кислоти) [33, 67].

Дисперсії стирол-бутадієнових співполімерів є першим типом водних дисперсій полімерів, які почали вико-

ристовувати як плівкоутворювачі ВДФ. Склад співполімерів підбирається з дотриманням зазначеного вище підходу шляхом поєднання «жорсткого» і «м'якого» співмономерів із включенням до складу співполімеру метакрилової кислоти як функціонального співмономера.

Отримані на основі цих дисперсій покриття мають високу водостійкість і деформаційну міцність. Головним їх недоліком є низька світлостійкість і теплостійкість, зумовлені наявністю у складі співполімеру подвійних зв'язків, що легко окислюються. Внаслідок цього застосування дисперсій обмежується фарбами для внутрішніх робіт і ґрунтовками для будівельних та індустриальних покриттів.

Основними напрямками розвитку і вдосконалення виробництва водних дисперсій полімерів є синтез латексів, що не містять емульгаторів, отримання термореактивних латексів, мікрокомпозиційних (гетерогенних, гібридних) латексів з частинками типу ядро–оболонка, нанолатексів [68].

Дисперсія полівінілацетату (ПВА). ПВА має достатньо високу жорсткість, внаслідок чого дисперсія має мінімальну температуру плівкоутворення (МТП) близько 25° С. Тому для отримання з ПВА гомогенних плівок за кімнатної температури необхідна наявність пластифікаторів (дибутилфталату та його аналогів). Покриття на основі ПВА мають високу світлостійкість, адгезійну міцність [54, 59].

Головним недоліком ПВА як плівкоутворювача ВДФ є його низька стійкість до гідролізу в слаболужних і кислих середовищах. У результаті гідролізу утворюється полівініловий спирт – водорозчинний полімер і оцтова кислота, які ще більше прискорюють процес гідролізу. Цей процес може відбуватися як у самій дисперсії, так і впродовж експлуатації покриттів, що у будь-якому випадку призводить до зниження водостійкості покриттів [65].

Для усунення цього недоліку використовують обробку полівінілацетатної дисперсії сечовино- і карбамідоформальдегідними смолами, формальдегідом і діальдегідом [69]. Суттєвим недоліком використання формальдегіду та поліконденсаційних смол на його основі є емісія незв'язаного формальдегіду, що різко знижує безпечність отриманих дисперсій і ВДФ для споживача.

Недоліком цього плівкоутворювача також є присутність пластифікаторів, які можуть мігрувати із покриття в процесі експлуатації, змінюючи його властивості. Застосування дисперсії ПВА обмежується ВДФ для внутрішніх робіт з невеликим експлуатаційним навантаженням та різними клеями.

Дисперсії співполімерів вінілацетату. В цих дисперсіях плівкоутворювачів реалізується підхід до складу співполімерів, аналогічний співполімерам акрилатів. Оптимальний баланс між плівкоутворюючою здатністю дисперсій і властивостями покриттів досягається за рахунок комбінації «жорсткого» – вінілацетат і «м'якого» – акрилати та інших співмономерів. За рахунок стеричного ефекту екранування груп ПВА співполімери характеризуються стійкістю до гідролізу. При цьому усувається необхідність застосування пластифікаторів [33].

Співполімери вінілацетату і 2-етил-гексилакрилату характеризуються підвищеною стійкістю до гідролізу, що дає можливість використовувати їх у фарбах для покриттів, що експлуатуються в атмосферних умовах.

Співполімери вінілацетату з дибутилмалеїнатом та етиленом за рахунок етиленових ланок у складі співполімеру найбільш ефективно зменшують між- і внутрішньомолекулярну взаємодію. Це забезпечує високу еластичність покриттів при достатньо високій міцності на розрив.

Новими є дисперсії співполімерів вінілацетату з вініловими ефірами вищих ізомерних карбонових кислот (полівінілацетатверсататні дисперсії). Наявність об'ємних версатикових груп забезпечує зниження МТП, високу стійкість до гідролізу і водостійкість, адгезію і стійкість до УФ-випромінювання [70].

Серед дисперсій синтетичних латексів найкращими на сьогодні за доступністю та експлуатаційними властивостями отриманих з них покриттів є плівкоутворювачі акрилового і стирол-акрилового типів. Аналіз показує, що у найближчому майбутньому саме акрилати як вид полімерних дисперсій набудуть найбільшого розвитку і становитимуть близько 40% обсягу світового ринку [55, 68].

Полімерні акрилові дисперсії поділяються на чисто акрилові та стирол-акрилові. Акрилові дисперсії полімерів отримують з акрилових або метакрилових мономерів, стирол-акрилові – співполімеризацією похідних акрилової (метакрилової) кислоти зі стиролом. Мономери, які використовуються для одержання дисперсій обох типів, мають різну розчинність і T_c (табл. 1.1).

Таблиця 1.1

**Властивості основних мономерів, які використовуються
для одержання акрилових і стирол-акрилових
полімерних дисперсій [33, 64]**

Мономер	Розчинність у воді за температури 25° С (г/100 см ³)	Температура склування (T_c), °С
метилакрилат (МА)	5,2	22
етилакрилат (ЕА)	1,6	-8
н-бутилакрилат (n-BA)	0,15	-43
ізо-бутилакрилат (i-BA)	0,18	-17
трет-бутилакрилат (t-BA)	0,15	55
2-етилгексилакрилат (2-EHA)	0,04	-58
лаурилакрилат (LA)	<0,001	-17
метилметакрилат (ММА)	1,5	105
н-бутилметакрилат (n-BMA)	0,08	32
ізо-бутилметакрилат (i-BMA)	0,13	64
стирол (S)	0,02	107
акрилонітрил (AN)	8,3	105
вінілацетат (V_{ac})	2,4-2,5	42

Структура і властивості акрилових співполімерів. Основні властивості полімерів, такі як T_c , МТП і фізико-механічні властивості покриттів з них, залежать від структури основного і бічних ланцюгів полімерної макромолекули.

Розчинність мономера у воді може бути мірою полярності гомополімеру: з її збільшенням зростає полярність утвореного полімеру. Вільні кислоти (акрилова та метакрилова) підвищують розчинність полімеру у воді, особливо

в нейтралізованому стані. Зв'язок С–С в основному ланцюзі хімічно інертний і дозволяє отримувати хімічно- й атмосферостійкі полі(мет)акрилати. Через низьку міцність зв'язку α – СН-груп, що приєднуються до карбонільного центру (С = О), поліакрилати менш стабільні, ніж поліметакрилати. Гідролітична стійкість поліметакрилатів через стеричні особливості карбонільного центру, з'єданого з метильною групою, нижча, ніж поліакрилатів.

Жорсткість поліметакрилатів вища, ніж відповідних поліакрилатів, оскільки додаткова метильна група викликає стеричні труднощі при обертанні ланцюга. Зростання жорсткості призводить до підвищення T_c і твердості та зниження гнучкості поліметакрилатів. Зі збільшенням довжини ланцюга макромолекули підвищується T_c полімеру, збільшується твердість і знижується відносне видовження плівок внаслідок зростання ступеня кристалічності полі(мет)акрилатів. Деформаційно-міцнісні властивості плівок полі(мет)акрилатів залежать від довжини бічного ланцюга макромолекули (табл. 1.2).

Таблиця 1.2

Деформаційно-міцнісні властивості плівок окремих полі(мет)акрилатів [33]

Полімер	Міцність на розрив, Н/мм ²	Відносне видовження під час розриву, %
Поліметилметакрилат	68 970	1
Поліетилметакрилат	37 240	25
Полібутилметакрилат	3450	300
Поліметилакрилат	6930	750
Поліетилакрилат	230	1800
Полібутилакрилат	20	2000

Емульсійна співполімеризація різних мономерів дає можливість отримувати поліакрилові дисперсії з необхідними властивостями. Для ВДФ зазвичай використовують плівкоутворювачі, отримані співполімеризацією «м'яких» моно-

мерів з низьким значенням T_c (бутил- і етилгексилакрилат) з «твердими» мономерами з високою T_c (бутил- і метилметакрилат). Таке поєднання дозволяє отримувати співполімери з T_c від 0°C до 40°C .

Похідні метакрилової кислоти мають високу ціну. Вартість плівкоутворювачів, а в кінцевому підсумку і ВДФ може бути знижена, а їх властивості оптимізовані частковою або повною заміною метилметакрилату на стирол, який зазвичай використовують для досягнення необхідної твердості [65].

Отримання співполімерів акрилової кислоти зі стиролом можливе завдяки здатності цих мономерів легко співполімеризуватися з акрилатами і майже однакової T_c гомополімерів. Використання неполярного мономера стиролу замість метилметакрилату сприяє поліпшенню водостійкості і стійкості до омилення одержуваних співполімерів, збільшенню спорідненості до пігментів і наповнювачів та підвищенню блиску покриттів. Проте значний вміст стиролу може бути причиною зниження атмосферостійкості, що виявляється у крейдуванні, втраті блиску і пожовтінні покриття. Властивості співполімерів, що містять метилметакрилат або стирол, охарактеризовані у табл. 1.3.

Таблиця 1.3

**Вплив метилметакрилату та стиролу
на властивості співполімерів [33, 65]**

Показник	Мономер	
	Стирол	Метилметакрилат
Твердість	++	++
Світлостійкість	+/- до -	++
Водостійкість	++	+/-
Паропроникність	+/- до -	+
Крейдування	+/- до -	++
Стійкість до бруду	++	+
Пігментна ємність	++	+/-
Блиск покриття	++	+
Ціна	+	-
++ дуже добре; + добре; +/- задовільно; - незадовільно		

Чисті полі(мет)акрилати застосовують переважно у складі ВД ЛФМ для виробництва лаків, просочувальних складів, отримання глянцевого і напівглянцевого покриттів для внутрішніх робіт, тобто в матеріалах з низьким вмістом пігментів і наповнювачів (ОКП < 30 об. %) або зовсім без них.

Полі(мет)акрилати мають високу атмосферостійкість, стійкість до УФ-випромінювання, водостійкість і стійкість до пожовтіння покриттів з них. Високий блиск покриттів і його збереження при атмосферному впливі у поєднанні зі стійкістю покриттів до дії лугів, кислот і води робить цей клас співполімерів більш прийнятним для застосування у рецептурах ВДФ для зовнішніх робіт [33, 65]. Проте в Європі у складі ВДФ для зовнішніх робіт більш широко використовують стирол-акрилові плівкоутворювачі [71].

Водночас дисперсії стирол-акрилових співполімерів мають вищу пігментну ємність, водостійкість і стійкість до омилення, що зумовлює їх застосування для отримання високонаповнених ВДФ з ОКП > 40 об. %. Стирол-акрилові співполімери, на відміну від чисто акрилових, мають меншу стійкість до УФ-випромінювання, що обмежує їх використання для зовнішніх робіт у місцевостях з підвищеною сонячною активністю. За всіма іншими показниками стирол-акрилові співполімери не поступаються чисто акриловим [72].

Плівкоутворювачі для ВДФ, які використовуються у будівництві, повинні мати високу стійкість до омилення. Ця вимога пов'язана з тим, що ВДФ часто застосовують для фарбування не повністю карбонізованих і сильно лужних цементних поверхнях з $\text{pH} > 12$ (наприклад, штукатурка по цегляній кладці). Дисперсія для таких покриттів повинна мати високу стійкість до дії лугів і омилення, в іншому випадку буде спостерігатися розтріскування покриття, втрата адгезії і зниження терміну його експлуатації.

Високу омиленість, або гідролізованість, дисперсіям надають, головним чином, прості ефірні групи, присутні в макромолекулах поліакрилових і полівінілових ефірів. Слід зазначити, що чутливість дисперсій до омилення підвищується при зменшенні розмірів їх частинок внаслідок збільшення площі поверхні [73].

Найвищу стійкість до омилення мають стирол-акрилові і чисто акрилові співполімери, особливо на основі довголанцюгових акрилових ефірів, таких як н-бутилакрилат або 2-етилгексил акрилат. При цьому стирол-акрилові співполімери більш стійкі до омилення, ніж чисто акрилові, за рахунок високої гідролітичної стійкості стиролу [74].

Водостійкість плівок на основі полімерних дисперсій визначається як швидкістю, так і кількістю води, поглиненої за певний час. За високого водопоглинання знижується механічна міцність і адгезія покриття до поверхні. Тому водопоглинання дисперсій плівкоутворювачів необхідно мінімізувати [75].

Рівень водопоглинання полімерних плівок покриттів залежить від таких факторів:

- хімічний склад і полярність полімеру;
- тип і кількість водорозчинних солей та емульгаторів, що знаходяться між частинками і створюють осмотичний тиск;
- тип і кількість набухаючих у воді допоміжних речовин (наприклад, захисних колоїдів);
- розмір частинок;
- T_c полімеру;
- товщина і якість плівки;
- умови затвердіння;
- температура;
- вміст солей у воді, рівень рН та інших факторів.

Найбільший вплив на водопоглинання полімеру має його мономерний склад. Зі зростанням гідрофільності полімеру підвищується водопоглинання отриманих з нього плівок. Емульгатори та інші водорозчинні допоміжні речовини також істотно впливають на підвищення водопоглинання полімерних плівок [61].

Результати визначення водопоглинання дисперсій різних типів показали, що чисто акрилові і стирол-акрилові співполімери набухають у воді менше, ніж полівінілові ефіри. Стирол-акрилові співполімери мають вищу водостійкість, ніж чисто акрилові, оскільки стирол значно більш гідрофобний, ніж метилметакрилат, що використовують в чисто акрилових дисперсіях як «твердий» співмономер.

Встановлено [33], що водопоглинання плівок пов'язано з їх паропроникністю. Висока водостійкість покриття запобігає проникненню води до пофарбованої поверхні. Водночас певний рівень паропроникності покриття гарантує швидше сушіння.

Для полімерних дисперсій, що характеризуються приблизно однаковою МТП, зі збільшенням довжини карбонового ланцюга спиртів підвищується стійкість до дифузії водяної пари, а водопоглинання знижується. Водопоглинання і паропроникність чисто акрилових співполімерів вищі, ніж стирол-акрилових [41]. При підвищенні гідрофобності співполімеру знижується паропроникність та водопоглинання плівок [55].

Таким чином, стирол-акрилові дисперсії є практично універсальними завдяки вищій пігментній ємності, достатній атмосферостійкості, можливості використання у складі ВДФ для оздоблення матеріалів всередині і зовні приміщень, а краще співвідношення ціна/якість робить їх більш економічними [56, 72, 73].

Стирол-акрилову латексну дисперсію аніонного типу Usar DL 450 виробництва Dow Chemical, яка представлена на ринку України за прийнятною ціною, використовували для виготовлення ВДФ. Вона має високу пігментну ємність, призначена для застосування як плівкоутворювача у складі ВДФ, що можуть використовуватися для захисно-декоративного оздоблення різних матеріалів всередині і зовні приміщень. Основні технічні характеристики дисперсії наведені в табл. 1.4.

Склад стирол-акрилових плівкоутворювачів, отриманих емульсійною полімеризацією, є багатокомпонентним. Характеристики отриманого співполімеру і можливість його використання у складі тих чи інших ВД ЛФМ залежать від мономерного складу, ініціатора, емульгаторів, буферної системи, агента передачі ланцюга та інших компонентів, які використовуються у процесі емульсійної полімеризації, а також таких параметрів процесу, як тиск, температура і час [64].

Таблиця 1.4

**Технічні характеристики стирол-акрилової дисперсії
Ucar DL 450 [55]**

Показник	Значення
Колір та зовнішній вигляд	В'язка рідина молочно-білого кольору
Вміст твердої фази (полімеру), мас. %	49,0–51,0
pH	8,0–9,0
Густина, г/см ³	≈ 1,04
МТП, °С	18
В'язкість за Брукфільдом, мПа · с	5000–11000

Вибір мономерів зумовлює такі основні властивості співполімерів, як полярність, еластичність, твердість, що визначають властивості отриманих покриттів. Підвищення механічної міцності плівок і хімічної стійкості покриттів досягається використанням як зшиваючого агента дивінілбензолу, етиленглікольметакрилату, а також сполук з епоксидними або N-метилольними функціональними групами.

Введення мономерів з аміно-, ацетокси-, фосфатними-, силоксановими або карбамідними, карбоксильними (акрилова і метакрилова кислоти) функціональними групами покращує адгезію до поверхні, яку фарбують, у результаті специфічної взаємодії або хімічних реакцій [75].

Емульгатори і ПАР у співполімерах для ВДФ забезпечують колоїдну стабільність і сумісність наповнювачів і пігментів з дисперсією плівкоутворювача. Природа і кількість емульгатора дозволяють контролювати розмір частинок і в'язкість дисперсій [76].

Консерванти дають змогу попередити зараження дисперсій мікроорганізмами (бактеріями, пліснявою, дріжджовими та іншими грибами) у процесі зберігання і транспортування [77, 78].

Основними вимогами, що висуваються до сучасних плівкоутворювачів залежно від сфери застосування ВДФ і типу поверхні, є [79]:

- висока якість плівки (відсутність мікрогелю, зміни кольору при взаємодії з водою тощо);
- низьке водопоглинання;
- висока пігментна ємність;
- прозорість плівки;
- атмосферостійкість (відсутність пожовтіння та збереження блиску);
- висока адгезія до різних матеріалів, у тому числі у вологому стані;
- низьке піноутворення;
- відсутність липкості;
- високі фізико-механічні властивості вільних плівок;
- стійкість до омилення;
- достатня паропроникність;
- висока хімічна стійкість;
- високий блиск покриттів, а при використанні в непігментованих системах – висока прозорість плівки;
- колоїдна стабільність і сумісність з іншими компонентами фарби (наповнювачами, пігментами, коалесцентами, загущувачами, піногасниками тощо);
- відповідність вимогам охорони навколишнього середовища (слабкий запах, низький вміст ЛОС, можливість розроблення рецептур з мінімальною кількістю розчинників або без них).

Наповнювачі зумовлюють значний вплив на формування якості сучасних ВДФ. Під час вибору наповнювачів ВДФ виникає ряд завдань, пов'язаних з необхідністю забезпечення їх хімічної і колоїдно-хімічної стійкості у водному середовищі, належної дисперсності, а також підбором рівня наповнення [20, 41].

Відомо, що частка наповнювачів становить близько 42 мас. % всього рецептурного складу ЛФМ, у той час як всіх інших компонентів разом (плівкоутворювачів, пігментів,

функціональних добавок, розчинників тощо) – близько 58 мас. %. Переважною сферою застосування наповнювачів є архітектурні фарби, особливо ВДФ. Це найбільша група, що займає приблизно 60% від загального обсягу виробництва ЛФМ у країнах ЄС [20].

Існує декілька найбільш розповсюджених визначень наповнювачів ЛФМ. Згідно з ДСТУ ISO 4618 наповнювач – це матеріал у гранульованій або порошковій формі, нерозчинний у лакофарбовому середовищі, призначений для модифікації чи досягнення певних фізичних властивостей [44].

В інших джерелах наповнювачами називають білі або слабозабарвлені високодисперсні природні або синтетичні речовини, що відрізняються від пігментів більш низьким показником заломлення світла (1,45–1,75), не розчиняються у середовищі, в якому їх застосовують [63, 65, 80].

Таким чином, наповнювачі у складі ЛФМ призначені для модифікації чи досягнення певних фізичних властивостей і відрізняються від пігментів більш низьким показником заломлення світла. Наповнювачі надають і покращують деякі технологічні характеристики, часто виконують специфічні функції (змінюють реологічні властивості фарб, виступають як армуючі елементи у покриттях тощо). Наповнювачі можуть частково замінювати високовартісні пігменти та покращувати властивості фарб і покриттів [20, 82, 83].

Наповнювачі класифікуються за різними ознаками, основними з яких є хімічний склад, походження, форма та розмір частинок, дисперсність, призначення, характер взаємодії з плівкоутворювачем тощо [83–86].

Найпростішим є розподіл наповнювачів на неорганічні та органічні. За походженням їх поділяють на природні (мінеральні) і синтетичні. За формою частинок розрізняють зернисті, лускунчасті, пластинчасті, голчасті і волокнисті наповнювачі [63].

Розповсюдженою є класифікація за хімічним складом (рис. 1.2), згідно з якою наповнювачі можна поділити на карбонати, силікати, сульфати, оксиди тощо [81, 82, 88].

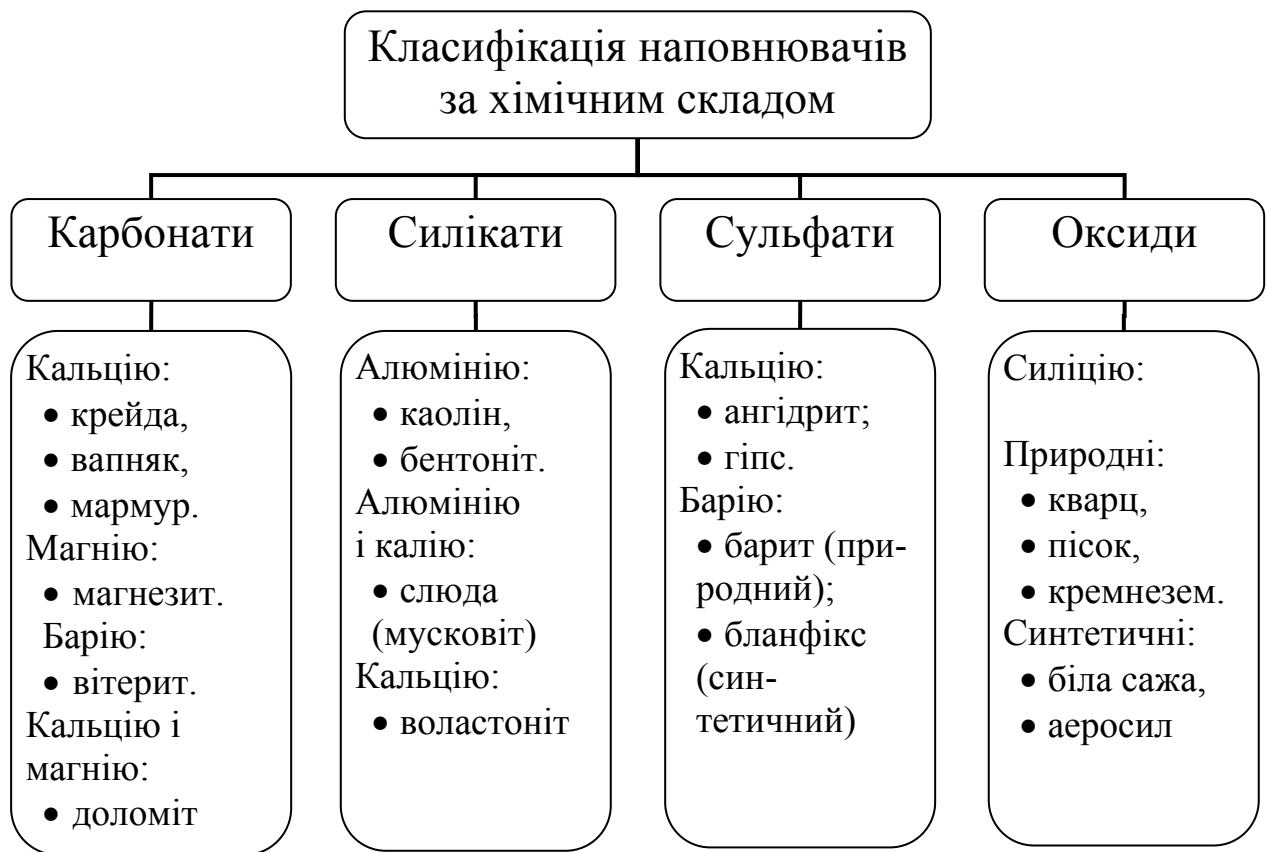


Рис. 1.2. Класифікація наповнювачів за хімічним складом

Джерело: розроблено автором за [81, 82, 88].

Більшість наповнювачів, такі як крейда, вапняк, мармур, доломіт, каолін, тальк, слюда, діатомітова земля, барит, кварц та інші мають природне походження. Але деякі з них отримують реакцією осадження (карбонат кальцію, сульфат барію, силікат алюмінію тощо).

Властивості пігментів і наповнювачів визначаються їх хімічним складом і структурою [87–89]. Оскільки ці матеріали, як правило, не є хімічно чистими сполуками чітко визначеного складу, практично всі властивості, наприклад, кольорні характеристики, покривність тощо залежать від їх структури, а хімічний склад зумовлює лише можливість створення певної структури [38].

Наповнювачі відрізняються від пігментів більшим розміром частинок, який становить 1–100 мкм [82]. Білі пігменти, зокрема діоксид титану, вводять до складу ВДФ для отримання кращої розсіюваності світла і покривності плівки, наповнювачі –

для належного розподілу пігменту та заповнення вільного простору, щоб побудувати разом з плівкоутворювачем компактну стабільну структуру покриття [90].

Основними мінеральними наповнювачами ВДФ є: силікати (тальк, каолін, слюда, воластоніт); карбонати (крейда, вапняк, мармур); діоксид силіцію (кремнієве борошно); кремнієві кислоти (кізельгур, діатомітова земля); сульфати (барити, бланфікс) та інші [20, 84, 91].

Найбільш часто використовуваними наповнювачами є карбонати кальцію. У складі багатьох ЛФМ як наповнювачі застосовують тільки карбонат кальцію. Проте у складі сучасних ВДФ може бути застосовано до шести різних видів наповнювачів, що відрізняються за розміром частинок, кристалічною формою та активністю.

Донедавна наповнювачі вводилися здебільшого для зниження вартості ЛФМ і виконували пасивну функцію заповнення вільного простору або надання покриттям необхідної товщини у випадку застосування органічних пігментів з високою фарбуючою здатністю. За умови реалізації потенційних властивостей наповнювачі можуть бути активними компонентами ВДФ. Крім зниження вартості, наповнювачі виконують модифікуючі функції і використовуються для регулювання реологічних властивостей, зміцнення (армування) покриття, підвищення показників механічних властивостей, регулювання блиску покриття тощо [63, 81].

З виявленням і вивченням особливих властивостей наповнювачів, що сприяють покращенню технологічних властивостей ВДФ і збільшенню довговічності покриттів, значення наповнювачів як функціональних пігментів постійно зростає. Потреба в якісних наповнювачах суттєво перевищує потребу в якісних пігментах [20, 38, 82, 90].

Доведено також, що за допомогою мінеральних наповнювачів можна знизити вміст летких органічних сполук (коалесцентів) у складі ВДФ, тобто підвищити їх екологічність [92].

Наповнювачі можуть бути активною складовою наповнених полімерних композицій і суттєво впливають не тільки на фізико-хімічні та технологічні властивості останніх (твердість, міцність, теплопровідність, теплостійкість, стійкість до дії агресивних середовищ; діелектричні, фрикційні та інші властивості), але й на процеси структуроутворення. Механізм взаємодії полімеру плівкоутворювача з наповнювачем визначається хімічною природою цих матеріалів та характером поверхні наповнювача [93–96].

Показник заломлення світла більшості наповнювачів (1,5–1,6) співвимірний з органічними плівкоутворювачами (1,4–1,6), тому перші у лакофарбовому середовищі є прозорими і практично не мають покривності за низького ступеня наповнення (ОКП<КОКП). У високонаповнених ВДФ (ОКП>КОКП) після випаровування води і заміщення пор повітрям наповнювачі мають достатню покривність і можуть застосовуватися самостійно як пігменти [33, 63, 65].

Перелік найбільш поширених наповнювачів різних кристалічних форм і значення коефіцієнтів заломлення світла порівняно з іншими компонентами ВДФ наведені в табл. 1.5.

Таблиця 1.5

Показник заломлення світла найбільш поширених наповнювачів і пігментів ВДФ [20, 82]

Компонент / речовина	Коефіцієнт заломлення світла	Кристалічна структура
Полімерні плівкоутворювачі	1,40–1,65	
Наповнювачі		
Мармур	1,55	Кубічна (ромбоедрична)
Крейда	1,55	Аморфна (мікрокристалічна)
Доломіт	1,60	Кубічна
Кварц	1,55	Аморфна
Каолін	1,56	Пластинчаста
Слюда	1,58	– « –
Тальк	1,57	– « –
Діатомітова земля	1,45	Тригональна
Барит	1,64	Ромбічна

Закінчення табл. 1.5

Компонент / речовина	Коефіцієнт заломлення світла	Кристалічна структура
Воластоніт	–	Волокниста
Пігменти		
Оксид цинку	2,06	Гексагональна
Сульфід цинку	2,37	Кубічна
Діоксид титану (анатаз)	2,55	Кубічна
Діоксид титану (рутил)	2,70–2,75	Гексагональна

Пігментація ВДФ здійснюється обмеженою кількістю пігментів і наповнювачів, що характеризуються підвищеною нерозчинністю і хімічною інертністю у водному середовищі, мінімальним вмістом водорозчинних домішок, стійкістю в слабокислих або лужних середовищах [84, 90].

Вибір наповнювачів визначається призначенням покриття, а також видом і властивостями плівкоутворювача. До складу ґрунтувальних ВДФ можуть вводитися більш грубодисперсні наповнювачі з нижчою білизною, оскільки у цьому випадку не йдеться про отримання покриття з високими естетичними властивостями. Водночас для зовнішніх шарів покриття останні є важливими, що вимагає підбору наповнювачів з відповідними властивостями [97].

Необхідною умовою при виборі наповнювачів є їх хімічна сумісність з плівкоутворювачем та іншими компонентами ВДФ. У системі повинна бути якісна і кількісна відповідність між активними центрами поверхні наповнювачів і пігментів та функціональними групами диспергаторів і плівкоутворювача.

Суттєвий вплив на вибір наповнювачів чинять їх властивості. Аналіз літературних джерел дозволив виділити 4 основні групи властивостей мінеральних наповнювачів: хімічні, фізичні, естетичні, оптичні, властивості поверхні (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Класифікація властивостей мінеральних наповнювачів

Джерело: розроблено автором за [20, 55, 98].

До наповнювачів ВДФ висувають вимоги залежно від того, які властивості покриття необхідно отримати [99, 100]. На сьогодні для оцінки властивостей наповнювачів використовують понад 40 різних показників: фізико-механічні, теплофізичні, електричні та інші. Проте немає необхідності визначати всі показники властивостей наповнювачів. Зважаючи на умови експлуатації конкретного виробу, потрібно вибрати найважливіші характеристики наповнювача, визначити їх допустимий вміст і розрахувати на основі модельної системи властивості матеріалу, що прогнозуються [101–104].

В усіх випадках, крім основних експлуатаційних властивостей наповнювачів, для правильної розробки складу ВДФ необхідно визначити розмір та форму частинок наповнювача,

їх питому поверхню, пористість, хімічний склад і твердість [105–108].

Густина є важливою властивістю наповнювачів, оскільки значною мірою визначає економічний ефект від їх використання і необхідна для правильного визначення КОКП фарб. Пористі наповнювачі мають найнижчу густину [84]. Наповнювачі з невеликою густиною (2660–2900 кг/м³) менш здатні до утворення густих, нерозчинних осадів [86].

Твердість – це один з важливих показників фізико-хімічних властивостей наповнювачів. Твердість кристалів залежить від напрямку і типу поверхні, на якій вона визначається, при цьому обидва фактори залежать від орієнтації кристалічної решітки і розміщення атомів. Наповнювачі з порівняно низькою твердістю такі, як крейда, збагачений каолін, легше подрібнюються, швидше диспергуються у середовищі плівкоутворювача [63, 81].

Розмір і форма частинок разом з твердістю визначають абразивну здатність наповнювачів. Висока абразивна здатність, що притаманна інколи «м'яким» наповнювачам, як правило, зумовлена наявністю домішок у матеріалі. Наприклад, висока абразивна здатність незбагаченого каоліну [108, 109] пояснюється наявністю в його складі кремнезему. Останній має більші за розміром частинки вищої твердості, ніж основний матеріал, що і надає йому високу абразивну здатність.

Форма частинок наповнювачів залежить від будови кристалів хімічної сполуки, способів подрібнення, може бути зернистою, голчастою, пластинчастою. Пластинчасті наповнювачі, наприклад, каолін і слюда [110, 111], покращують здатність ВДФ до нанесення щіткою і їх розлив, оскільки частинки наповнювача мають ніби змочувальну дію. Частинки пластинчастих наповнювачів знижують водопроникність і підвищують механічну міцність покриттів [112].

Диспергування в рідких середовищах сухих порошкоподібних наповнювачів, що передусє їх поєднанню з плівкоутворювачем, полягає у підвищенні дисперсності наповнювача і колоїдно-хімічної стабілізації отриманої суспензії. Під час

виробництва ВДФ ці операції проводяться на спеціальному обладнанні – швидкісних змішувачах (дисольверах) і протікають під дією зовнішніх (механічний вплив) і внутрішніх сил (за рахунок розклинюючого впливу в агрегатах пігментних частинок при змочуванні й адсорбції ПАР).

Тому актуальним залишається модифікування мінеральних наповнювачів з метою створення на їх поверхні адсорбційного шару ПАР, що полегшить їх змочування плівкоутворювачами і спільну роботу у наповненій полімерній матриці покриття.

Адсорбційні властивості наповнювачів і пігментів значно відрізняються у водному середовищі та органічних розчинниках. У більшості випадків неорганічні наповнювачі та пігменти в органічних розчинниках і лаках мають негативний поверхневий заряд. У водному середовищі знак заряду підпорядковується відомому правилу Фаянса [65].

Переважно заряд частинок одного і того ж пігменту або наповнювача у водних суспензіях може бути або позитивним, або негативним залежно від рН, вмісту домішок електроліту, температури тощо. Так, додавання солей алюмінію призводить до зміни знака заряду частинок діоксиду титану у водному середовищі з негативного на позитивний [59].

Поліпшення диспергування наповнювачів у водних середовищах досягається застосуванням ПАР. Останні виконують три основні функції: покращення змочування, ослаблення контактів між агрегатами і колоїдно-хімічну стабілізацію диспергованої пігментної суспензії (змочувачі, диспергатори та стабілізатори) [113, 114].

Важливим є забезпечення підбору ефективних ПАР, що дасть змогу максимально інтенсифікувати процес диспергування і реалізувати потенційні можливості наповнювачів у складі водно-полімерних систем. Аналіз показав, що на сьогодні на ринку представлена велика кількість ПАР (диспергатори, змочувачі тощо) для ВДФ. Проте відсутні комплексні дослідження ефективності різних ПАР щодо вітчизняних мінеральних наповнювачів різного хімічного складу під час їх диспергування у водних дисперсіях полімерів.

У зв'язку з розширенням випуску ВДФ розроблено пігменти-наповнювачі, одержувані шляхом модифікації каоліну, кремнезему та інших мінеральних і синтетичних наповнювачів, а також ультрадисперсні (мікронізовані) наповнювачі (мікротальк, слюда, доломіт і т.д.), введення яких у поєднанні з діоксидом титану зазвичай покращує покривність і атмосферостійкість покриттів. Застосування таких пігментів дозволяє інтенсифікувати процес виготовлення фарб у результаті заміни бісерних машин на більш продуктивні дисольвери [33, 115].

Набуло розвитку виробництво нових типів і модифікацій пігментів-наповнювачів, що дозволяють звести до мінімуму вміст у ВДФ для декоративних покриттів білого пігменту (зокрема, діоксиду титану). До нових типів пігментів-наповнювачів належать переважно алюмосилікати, наприклад, алюмосилікат натрію загального складу $\text{Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2 = 6 : 9 : 71$ (фірмова назва «цеолекс 323») [65].

Високодисперсні полімери як активні наповнювачі ВДФ знаходять застосування у вигляді порошків (наприклад, водонерозчинні сечовиноформальдегіди) або латексів. В останньому випадку вдається отримати малопігментні, а також безпігментні фарби [59, 65]. Проте, зважаючи на їх високу вартість і відсутність виробництва через недостатню забезпеченість полімерною сировиною в Україні, у найближчій перспективі вони не будуть актуальними.

Мінеральні наповнювачі природного походження є найбільш використовуваними у складі ВДФ у світі. У майбутньому ця ситуація принципово не зміниться. Україна володіє величезними покладами каоліну і практично необмеженими покладами крейди, а також потужностями з виробництва наповнювачів з цих матеріалів. Це визначає перспективність застосування каолінів і крейди у складі ВДФ вітчизняного виробництва, надасть змогу розширити сфери застосування цих матеріалів, максимально реалізувати мінерально-сировинний потенціал України [116–118].

Цінними властивостями характеризуються наповнювачі з пластинчастою (лускунчастою) формою частинок: каолін, тальк, слюда, вермикуліт та ін. Вони здатні легко розділятися вздовж листочків-пакетів і з великими труднощами – впоперек. Це зумовлено будовою їх кристалів, що складаються із подвійних силіцій-оксигенових шарів, зв'язаних атомами Алюмінію або Магнію. Всередині пакетів зв'язки ковалентні, а між пакетами діють слабкі сили Ван-дер-Ваальса. Діючи як армуючі елементи, пластинчасті наповнювачі покращують фізико-механічні властивості покриттів і запобігають утворенню тріщин [64, 119].

У кожного із зазначених наповнювачів є свої переваги і недоліки. Тальк завдяки своїм унікальним властивостям (форма частинок, м'якість, висока білизна, хімічна інертність) позитивно впливає на декоративні, технологічні та експлуатаційні властивості ВДФ і покриттів [67]. Проте в Україні відсутні власні родовища тальку, а його вартість у 4–5 разів вища, ніж крейди і 3–4 рази вища, ніж у каолінів. Це суттєво обмежує його використання у складі ВДФ українського виробництва [120].

Оптимальний вміст наповнювачів у ВДФ визначають за мінімальним значенням оліємісткості сумішей з пігментами, що характеризує щільність сумісного упакування частинок [33, 65].

Підбираючи різні наповнювачі, можна регулювати реологічні властивості ВДФ. Мікронізовані каолін, тальк, доломіт, а особливо аеросил і бентоніт, значно підвищують в'язкість і тиксотропність [73]. Малоактивні зернисті наповнювачі такі, як барит і бланфікс, мелений кварц і слюда зменшують в'язкість ВДФ і зумовлюють втрату тиксотропності [121].

Підвищення якості й економічності ВДФ і покриттів вимагає більш повного використання оптичної ефективності наповнювачів на стадії їх отримання, модифікування поверхні, оптимізації дисперсного складу суспензій у процесі виготовлення фарб, регулювання взаємодії наповнювачів з плівкоутворювачем і попередження флокуляції після диспергування [122].

Зважаючи на високу вартість білих пігментів (особливо діоксиду титану) і сталу тенденцію до її зростання, актуальною є їх заміна білими наповнювачами у складі ВДФ [123–125]. Введення наповнювачів у поєднанні з білими пігментами у ВДФ є основним методом регулювання декоративних властивостей покриттів (кольору, білизни тощо), покривності та інших [126].

Важливість застосування наповнювачів у складі ВДФ, крім пасивної функції заповнення вільного простору і зниження вартості, пояснюється можливістю виконання активної функції у покритті. За допомогою раціонального використання наповнювачів можна регулювати важливі властивості покриттів: деформаційно-міцнісні, ізолюючі, протикорозійні, адгезію, твердість, еластичність тощо [55].

Однією з основних умов для створення композиційних матеріалів є наявність міцного фізичного та/або хімічного, а також гідролітично стійкого зв'язку між поверхнею наповнювача і полімерною матрицею. Важливе значення при цьому має реакційна здатність наповнювачів, яка є властивістю поверхні і безпосередньо пов'язана з їхнім хімічним складом [127–131].

Характерною особливістю поверхні багатьох мінеральних наповнювачів є наявність гідроксильних груп, які можуть дуже відрізнитися за своєю поведінкою і хімічною активністю. Їх кількість може бути досить значною. Також слід мати на увазі, що поверхня навіть кристалічних оксидів досить неоднорідна і, крім груп ОН, на ній містяться й інші центри, які мають підвищену адсорбційну і каталітичну активність [132–135].

На сьогодні уже відомі і застосовуються в промисловості полімери, наповнені дисперсними мінералами, в тому числі глинистими або синтетичними силкатами, які набувають необхідні для експлуатації механічну міцність, еластичність та інші цінні властивості.

Механізм підсилення полімерних покриттів наповнювачами неможливо пояснити з будь-якої однієї точки зору. Для

його розуміння необхідно враховувати хімічну природу полімеру і наповнювача, тип наповнювача (дисперсний, волокнистий тощо), фазовий стан і адгезію полімеру до поверхні, умови формування наповненого полімеру [136, 137].

Вважають, що підсилення наповнювачами полімерів є наслідком гальмування розвитку мікротріщин у наповненій полімерній матриці та утворення орієнтованих тонких плівок на поверхні наповнювача. Останнє призводить до зміни фізичних властивостей полімеру під впливом субстрату (наповнювача і пігменту) та до зміни щільності упакування макромолекул [138].

Наявність визначеної орієнтації макромолекул у поверхневому шарі полімеру, що контактує з наповнювачем, сприяє підвищенню його механічної міцності в тонких плівках, якими є покриття [139].

Складність процесів взаємодії полімерів з наповнювачами зумовлює той факт, що залежність властивостей міцності наповнених полімерів визначається багатьма чинниками [140].

Передусім зміцнення полімерів введенням дисперсних наповнювачів відбувається завдяки утворенню безперервно армуючого каркаса в результаті взаємодії частинок наповнювача одна з одною [141, 142]. Накладання різноманітних чинників, які впливають на міцність, призводить до того, що в ряді випадків спостерігається екстремальна залежність міцності від ступеня наповнення, що характеризується наявністю концентраційного оптимуму [143]. Він розглядається як межа насичення макромолекулами адсорбційних центрів на поверхні наповнювача. Коли вміст наповнювача перевищує цей оптимум, порушується безперервність сітчастої структури.

У ВДФ таке зростання спостерігається до певної межі – КОКП. Після значного перевищення цього показника знижуються фізико-механічні властивості, стійкість до вологого стирання, підвищується пористість покриттів. Водночас підвищується білизна і покривність [131, 144].

Сильна взаємодія між полімером і наповнювачем, що, як правило, вважається необхідною умовою підсилюючої дії, може призводити як до підвищення, так і до зниження характеристик міцності залежно від ступеня зміни молекулярної рухомості ланцюгів у поверхневих шарах.

Суттєву роль у зміні деформаційних властивостей та міцності наповнених покриттів відіграє адгезійна міцність на міжфазовій межі. Як правило, введення наповнювачів зумовлює зростання адгезійної міцності покриттів. Останнє залежить від природи наповнювачів, товщини покриття, характеру поверхні, яку фарбують [145, 146].

Хімічно діючи, карбонатні та силікатні наповнювачі можуть впливати і на фізико-механічні властивості наповнених ними полімерів. Уведення активних наповнювачів збільшує твердість, сприяє зростанню міцності на розрив та зменшенню видовження під час розтягування. Активність наповнювачів значною мірою залежить від природи самого полімеру плівкоутворювача [147–149].

Оскільки один наповнювач, як правило, не може задовольнити всі вимоги, то використовують суміш наповнювачів. Для досягнення максимального позитивного ефекту від введення наповнювача дуже важливо встановити оптимальне співвідношення тонких, середніх і грубих частинок наповнювача [94–96].

Ефективним є використання суміші, яка складається з двох наповнювачів, що мають різну форму і розмір частинок. За правильного вибору розміру частинок наповнювачів дрібні частинки розподіляються всередині збагачених плівкоутворювачем ділянок, утворених більшими частинками, і витісняють плівкоутворювач (рис. 1.4). Це покращує змочування частинок плівкоутворювачем та підвищує експлуатаційні властивості покриття. Таким чином, забезпечується формування щільної структури покриття [61, 150].

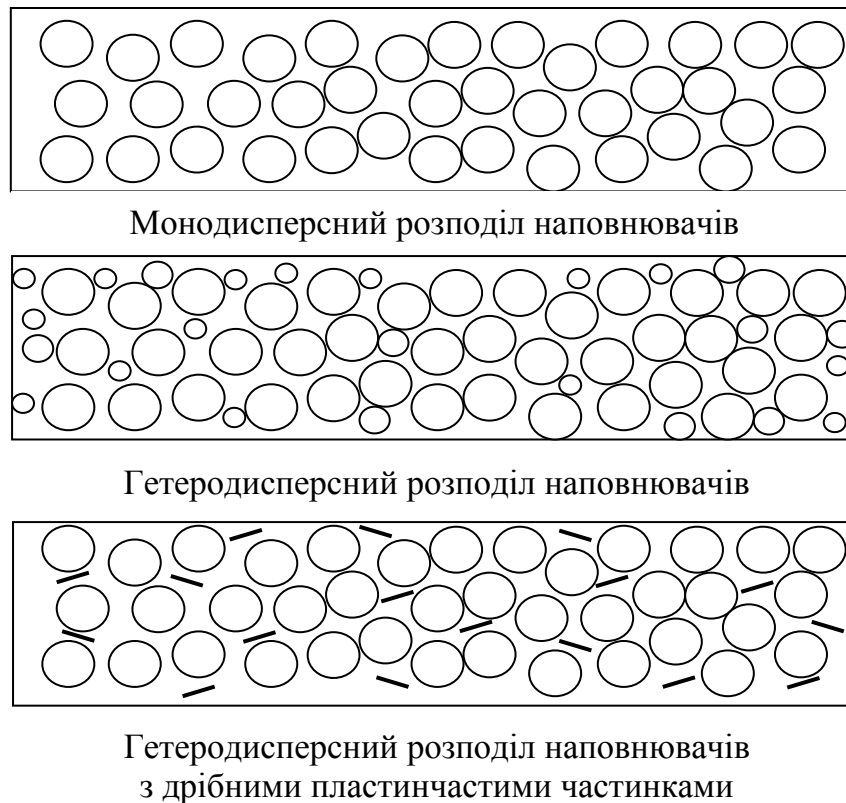


Рис. 1.4. Щільність структури покриття з різним упакуванням наповнювачів [20, 61]

Значний науковий і практичний інтерес становить моделювання і визначення математичних залежностей, які дозволяють розрахувати співвідношення наповнювачів з різним розміром частинок для забезпечення максимально щільного упакування наповнювачів у покритті. Це дозволить підвищити КОКП, фізико-механічні та експлуатаційні властивості покриттів.

Розмір та форма частинок наповнювачів також впливають на внутрішні напруги в покриттях. Збільшення розміру частинок та використання пластинчастих і лускоподібних наповнювачів (каоліну, слюди, тальку) сприяє зниженню внутрішніх напруг [151–153].

Взаємодія на межі поділу полімер–наповнювач і ступінь її завершеності є головними чинниками виникнення внутрішніх напруг, які призводять до втрати міцності наповнених

покриттів. Відомо, що внутрішні напруги є виміром незавершеності релаксаційних процесів і залежать від будови макромолекул та їх конформації, характеру утворюваних ними надмолекулярних структур, числа, природи і розподілу між ними локальних зв'язків, умов нанесення, затвердіння і експлуатації, товщини плівки, природи твердої поверхні тощо [154, 155].

Модифікація поверхні наповнювача дає можливість знизити внутрішні напруги. Стосовно до кожного виду полімерного плівкоутворювача необхідна специфічно спрямована зміна фізико-хімічних властивостей поверхні силікатів і карбонатів з метою отримання оптимального ліофільно-ліофобного балансу [156, 157].

Зміну адгезійної міцності пов'язують зі зміною внутрішніх напруг після введення наповнювачів, тобто зміною зусиль зсуву на межі покриття – поверхня, яку фарбують. Наявність силікатів у складі захисних покриттів сприяє підвищенню стійкості останніх до впливу механічних навантажень (адгезійне, ударне і вібраційне), атмосферних і експлуатаційних факторів [151, 158].

Наявність у складі покриття мінеральних наповнювачів і пігментів суттєво впливає і на його експлуатаційні властивості. При цьому змінюються волого- і паропроникність покриття, стійкість до вологого стирання тощо. Максимальний рівень експлуатаційних властивостей досягається за рівномірного розподілу частинок наповнювача у полімерній матриці, об'ємної концентрації наповнювачів та їх хімічного складу; розміру частинок, форми і щільності упакування у покритті; характеру і величини адгезійного зв'язку між полімером і поверхнею наповнювача [74, 75].

Наповнені покриття все ширше використовують для захисту виробів від дії атмосферних впливів, води, надання поверхні необхідних механічних та експлуатаційних властивостей. Мінеральні наповнювачі у складі ВДФ сприяють зростанню стійкості полімерних покриттів до різних видів випромінювання (сонячного, теплового, електромагнітного та ін.). Введення наповнювачів у полімерні покриття може суттєво підвищити їхню довговічність, перешкоджаючи старінню [159, 160].

Механізм впливу захисної дії наповнювачів у процесах, що протікають при світло- і термостарінні покриттів, зводиться до двох протилежних ефектів. З одного боку, частинки наповнювачів завдають екрануючої дії стосовно УФ- та ІЧ-випромінювання, поглинають або відбивають енергію падаючих квантів і, тим самим, захищають внутрішній об'єм покриття від руйнування. Найбільш ефективно світло- і термоекрануюча дія виявляється у випадку лускоподібних наповнювачів. Також встановлено, що лускоподібні наповнювачі підвищують термостійкість покриттів на 50–100° С [161–163].

Від структури та властивостей наповнювача значною мірою залежить твердість покриття, а також його стійкість до стирання. Твердість полімерних матеріалів при використанні більшості розроблених для них методів випробувань характеризує їхній модуль пружності. Твердість наповнених композицій залежить, головним чином, від відносної щільності упакування частинок наповнювача. Іншими чинниками, що визначають твердість наповнених композицій, є дисперсність наповнювача, адсорбційна взаємодія плівкоутворювача на поверхні наповнювачів, характер розподілу наповнювача у полімерній матриці [63, 164].

Каолін, бентоніт та деякі інші наповнювачі виявляють структуруючу дію, яка спричиняє підвищення в'язкості і надання тиксотропних властивостей ВДФ, тому можуть використовуватися як загущувачі. Такі наповнювачі, як барит і слюда, навпаки, при заміні ними частини пігменту знижують в'язкість фарб [33, 65].

Таким чином, за рахунок цілеспрямованого підбору карбонатів і силікатів як мінеральних наповнювачів, зміни властивостей їх поверхні шляхом адсорбційного модифікування, вибору ефективних методів поєднання з водними дисперсіями полімерів можливе створення захисно-декоративних покриттів, що мають комплекс бажаних фізико-хімічних і експлуатаційних властивостей.

Необхідною умовою виконання своїх функцій полімерним композиційним покриттям є наявність комплексу

механічних і деформаційних властивостей, які визначаються міцністю зв'язків міжфазових шарів. Останні залежать від хімічної природи поверхні наповнювача або нанесеного поверхневого шару, жорсткості поверхні і пористості наповнювача [99, 165, 166].

Наукове обґрунтування та експериментальне дослідження і впровадження у виробництво ефективного наповнення ВДФ дозволить більш повно використовувати потенціал вітчизняної сировинної бази мінеральних наповнювачів, знизити собівартість фарб і підвищити ефективність покриттів [105, 106].

Передумовою вибору наповнювачів для створення нових вітчизняних ВДФ є наявність достатньої кількості сировини для їх виробництва та властивості отриманих наповнювачів. Найбільшого поширення серед мінеральних наповнювачів ЛФМ у світі отримали карбонати, зокрема карбонати кальцію [41, 63, 65, 80, 90, 167]. Кристалічний мармур й аморфна крейда природного походження займають за різними даними від 75 до 90% загального обсягу всіх наповнювачів, які використовуються у виробництві ЛФМ. Силікати (каолін, тальк, слюда) – 10–15% [20, 168].

Зважаючи на зростання обсягів виробництва ВДФ за останні роки в Україні, актуальним є максимальне використання сировини вітчизняного походження у їх складі. Це особливо важливо, враховуючи суттєве підвищення курсу іноземної валюти стосовно до гривні, що зумовило зростання вартості практично всієї імпоротної сировини на внутрішньому ринку України у 2014–2015 рр.

Україна володіє потужною сировинною базою силікатів і карбонатів, що підтверджується великою кількістю кар'єрів, значними запасами та обсягами видобування. Тому найбільш перспективними для вітчизняних виробників ВДФ є крейда осадового походження та первинні збагачені каоліни як перспективні карбонатні і силікатні наповнювачі [97, 168, 169].

Незважаючи на значні запаси сировини та обсяги виробництва мінеральних наповнювачів, на сьогодні лише незначна їх кількість використовується українськими виробниками у складі

водно-полімерних систем. Така ситуація зумовлена відсутністю комплексних досліджень властивостей цих матеріалів та досвіду їх застосування у складі ВДФ. Це робить особливо актуальними дослідження у цьому напрямі.

Пігменти в рецептурах ВДФ використовують переважно для забезпечення необхідної покривності і кольору, а також підвищення атмосферостійкості покриттів і стійкості до дії УФ-випромінювання.

Пігментами називають барвні речовини зазвичай у формі дрібнодисперсних частинок, що практично не розчиняються у лакофарбовому середовищі та які використовують завдяки їх оптичним, захисним та/або декоративним властивостям [38, 44, 63, 74].

Як кольорові пігменти використовують органічні та неорганічні сполуки. Кольорові пігменти для ВДФ, як правило, застосовують у вигляді пігментних паст для колерування базових білих фарб. Завдяки більш високій світлостійкості, хімічній стабільності, кращій диспергованості в рецептурах ВДФ переважають неорганічні пігменти.

Основними ознаками класифікації неорганічних пігментів є:

- колір (ахроматичні і хроматичні);
- хімічний склад (елементи, оксиди, солі);
- походження (природні та синтетичні);
- призначення (декоративні, протикорозійні, спеціальні);
- спосіб виробництва та інші [90].

Зважаючи на те, що в роботі акцент зроблено на створенні базових білих ВДФ, як пігмент використано діоксид титану. На сьогодні останній завдяки більш високому коефіцієнту заломлення (для рутилу 2,70–2,75) порівняно з більшістю наповнювачів (1,5–1,6) є широко застосовуваним білим пігментом у складі ВДФ [80, 90].

Високе значення показника заломлення світла у діоксиду титану в поєднанні з відсутністю поглинання у видимій частині спектра за довжини хвиль 380–700 нм визначають можливість його використання як білого пігменту.

Діоксид титану у природі зустрічається в трьох модифікаціях: рутил, анатаз і брукіт. Технічне значення мають тільки рутил і анатаз, які відрізняються деякими фізичними властивостями. Завдяки більш щільному упакуванню йонів у кристалі рутилу збільшується їх взаємне притягнення, знижується фотохімічна активність, підвищуються твердість, показник заломлення і діелектрична стала.

Модифікації відрізняються формою кристалічних решіток і мають різні коефіцієнти заломлення: рутил – 2,70–2,75, анатаз – 2,55. Більший коефіцієнт заломлення забезпечує пігменту рутильної модифікації високу покривність, що є основною перевагою порівняно з анатазом. Крім того, застосування рутильної модифікації діоксиду титану дозволяє підвищити стійкість покриттів до дії УФ-випромінювання, що робить його незамінним у складі ВДФ для зовнішніх робіт.

Враховуючи високу вартість діоксиду титану та постійне її зростання, актуальним є його заміна наповнювачами за умови збереження експлуатаційних і декоративних властивостей покриттів [123–125].

Відоме застосування дрібнодисперсного літопону для заміни діоксиду титану, що дозволяє знизити на 60% вміст білого пігменту у складі ВДФ [170].

Останнім часом застосовують так звані білі органічні пігменти – непрозорі частинки неплівкоутворюючих полімерних дисперсій розміром 300–400 нм, що мають велику кількість стирольних і карбоксильних груп. Частинки полімеру мають порожнини, заповнені повітрям, що залишаються у висушеному покритті. Через відмінності коефіцієнтів заломлення полімеру і повітря світло розсіюється і покриття стає непрозорим. Крім того, завдяки оптимальним розмірам непрозорі частинки забезпечують кращий розподіл діоксиду титану у сформованому покритті [33].

Органічні білі пігменти обмежено застосовуються у складі оздоблювальних ВДФ через неявні переваги в ціні і неможливість отримувати глянцеві покриття.

Основними підприємствами-виробниками діоксиду титану в Україні є ПрАТ «Кримський титан» і ПАТ «Суміхімпром». Пігментування ВДФ здійснюється переважно такими марками: Crimea TiO_x-230, Crimea TiO_x-280, Crimea TiO_x-271 [171], SumTITAN R-204, SumTITAN R-206 [172].

У складі ВДФ нами використано Crimea TiO_x-230, який ефективно диспергується у водному середовищі, має високу розбілюючу здатність та атмосферостійкість, може використовуватися у складі ВДФ для внутрішніх та зовнішніх покриттів.

Кольорові пігменти, що застосовуються в рецептурах ВДФ, можуть бути неорганічними (оксиди чи сульфіді феруму, кадмію, хрому, плюмбуму, кобальт синій, газова сажа та інші) і органічними (фталоціанінові, азопігменти, хінокрідони, перилени, карбазоли та інші). Неорганічні пігменти забезпечують високу стійкість покриттів до УФ-випромінювання, але не дозволяють отримувати фарби яскравих кольорів. Для зовнішніх покриттів доцільно застосовувати тільки оксиди металів. У багатьох випадках це сприяє підвищенню стійкості покриттів до дії лугів. З екологічних причин на сьогодні оксиди феруму є основними використовуваними кольоровими неорганічними пігментами. Токсичні сполуки плюмбуму і кадмію в деяких випадках можна замінити ванадатом вісмуту [90, 173].

Усунення небажаного жовтуватого відтінку базових білих ВДФ забезпечено пігментом ультрамарином синім. Оптимальний вміст у складі ВДФ для отримання максимальної білизни покриттів визначають експериментально у кожному конкретному випадку.

Сучасний підхід передбачає створення рецептур базових білих ВДФ [41, 58]. Отримання необхідного кольору та відтінку забезпечується додаванням пігментних паст до базових ВДФ. Застосування сучасних систем колерування забезпечує точність і відтворюваність кольору, розширення асортименту ВДФ, економію фінансових ресурсів, зниження виробничих і складських витрат [55, 174].

Змочувачі і диспергатори є функціональними добавками, що полегшують процес диспергування пігментів і наповнювачів у середовищі плівкоутворювача за рахунок поліпшення змочування пігментів, руйнування агломератів, стеричної або електростатичної стабілізації первинних частинок, що утворюються в процесі диспергування [55, 175, 176].

Виробники цих добавок, як правило, не дають інформації про хімічний склад і будову та чітко не розрізняють поняття «змочувач» і «диспергатор», що ускладнює пояснення їх функціональної поведінки.

Згідно з ДСТУ ISO 4618:2014 «Фарби та лаки. Терміни та визначення понять» ці поняття диференційовані.

Змочувач – це добавка, яка підсилює контакт між лакофарбовим середовищем і частинками пігменту/наповнювача чи між лакофарбовим матеріалом і поверхнею, яку фарбують, переважно внаслідок зменшення поверхневого натягу [44].

Диспергатор – це добавка, яка полегшує диспергування твердих речовин (пігментів, наповнювачів та інших) у лакофарбовому середовищі у процесі виробництва і збільшує стабільність суміші [44].

У [55] запропоновано поділ за величиною молекулярної маси:

- змочувачі – низькомолекулярні амфифільні речовини;
- диспергатори – олігомери або полімери, здатні стабілізувати пігменти і наповнювачі, зменшуючи флокуляцію.

Процес наповнення ВДФ має ряд особливостей порівняно з розчинами плівкоутворювачів. У випадку гідрофільних пігментів і наповнювачів забезпечують максимальне зниження натягу на межі поділу вода–повітря, зважаючи на високий поверхневий натяг води. Змочування органічних пігментів з гідрофобною поверхнею під час диспергування практично не можливе без застосування ПАР. За рахунок адсорбції останні здатні надавати пігментній поверхні гідрофільний характер, забезпечуючи тим самим ефективно змочування [63, 65, 81].

В обох випадках наповнювачі та пігменти не змочуються безпосередньо частинками плівкоутворювача, оскільки вони розділені водним середовищем і ПАР, якими оточені частинки емульгованого плівкоутворювача. Повне змочування мінеральної фази плівкоутворювачем відбувається тільки на завершальних стадіях плівкоутворення, коли частинки полімеру починають контактувати одна з одною і частинками наповнювачів та пігментів [33].

Змочування поверхні пігментів і наповнювачів, що відбувається у присутності ПАР (змочувачів і диспергаторів), є необхідною передумовою для легкого та ефективного диспергування і подальшої стабілізації утвореної дисперсії. Наслідками незадовільного змочування частинок мінеральної фази плівкоутворювачем у складі ВДФ є висока проникність наповнених покриттів, низький блиск, низькі фізико-механічні властивості [41, 177].

Особливості будови змочувачів і диспергаторів полягають у тому, що, з одного боку, вони повинні містити у своїй структурі групи, які забезпечують оптимальну сумісність із плівкоутворювачем ВДФ, а з іншого – групи, які будуть ефективно адсорбуватися на поверхні пігментів і наповнювачів, забезпечуючи стабілізацію їх дисперсій [178, 179].

Особливо важливий правильний підбір диспергаторів і стабілізаторів для отримання композицій на основі водних дисперсій полімерів, оскільки плівкоутворювач у цьому випадку не може створювати адсорбційно-сольватні шари на поверхні частинок пігментів і наповнювачів, як це відбувається при диспергуванні у розчинах плівкоутворювачів [41, 59, 148].

До найбільш поширених низькомолекулярних **змочувачів** належать ПАР, що знижують поверхневий натяг на межі розділу фаз або різнорідних поверхонь і поліпшують їхнє змочування [80, 180].

Першими змочувачами були солі жирних кислот (мила). Типовим прикладом є стеарат натрію ($C_{17}H_{35}COONa$), що містить гідрофільну (карбоксылну COO^-) і гідрофобну

(довголанцюгову алкільну $C_{17}H_{35}^+$) групи. Такі сполуки через наявність в одній молекулі одночасно гідрофільних і гідрофобних властивостей (структура «голова–хвіст») називають амфіфільними [76, 181].

Максимальна довжина молекули стеаринової кислоти становить близько 2,2 нм, тому вона не може забезпечити стеричну стабілізацію. Повну стеричну стабілізацію дисперсії наповнювачів забезпечують сполуки з довжиною ланцюга за одними даними не менше 5 нм [33], за іншими – не менше 10 нм [183].

Останні дослідження показали, що для стабілізації диспергованих частинок з діаметром 10 мкм достатній стеричний бар'єр (шар полімеру або ПАР) у 1000 разів меншої товщини, тобто всього 10 нм [182, 183]. Такого ефекту можна досягнути тільки при адсорбції полімерів, оскільки низькомолекулярні сполуки не можуть забезпечити необхідну товщину шару через малі розміри молекул.

Змочувачі і диспергатори, адсорбуючись на поверхнях розділу (мінеральна фаза/дисперсійне середовище), знижують вільну поверхневу енергію рідини або твердого тіла і, тим самим, полегшують процес утворення нової поверхні, зокрема в процесі диспергування. Змочувачами можуть бути будь-які ПАР, що адсорбуються на поверхні частинок дисперсного середовища і стабілізують високодисперсну суспензію. У водних середовищах змочувачами є гідрофілізуючі ПАР, частіше поверхнево-активні полімери [184, 185].

Залежно від заряду гідрофільної групи змочувачі поділяють на аніонні, катіонні, амфотерні та нейонні. Їх класифікують також за хімічною будовою гідрофобної групи («хвоста») на вуглеводневі, кремнійорганічні, перфторовані. Після додавання змочувача у воду її поверхневий натяг знижується тим більше, чим вища гідрофобність вуглеводневого радикала ПАР. За цим показником можна спрогнозувати ефективність дії змочувача (табл. 1.6).

Таблиця 1.6

**Вплив гідрофобних груп ПАР
на поверхневий натяг води [52, 65]**

Вид ПАР	Поверхневий натяг, мН / м
Вода	73
Вода + вуглеводневі ПАР	40–25
Вода + кремнійорганічні ПАР	30–20
Вода + перфторовані ПАР	25–15

Проведені дослідження показали, що зі збільшенням концентрації поверхневий натяг водних розчинів знижується, тобто ефективність дії змочувачів підвищується зі збільшенням концентрації до певної межі, яка вважається оптимальною. Подальше підвищення концентрації дає незначний або навіть зворотний ефект.

Таким чином, для змочувачів (як і для всіх інших добавок, що застосовуються у ВДФ) існує оптимальна концентрація, яку не слід перевищувати, оскільки це призводить до небажаних побічних ефектів, наприклад, збільшення гідрофільності покриттів, піноутворення у водних розчинах, зниження фізико-механічних властивостей, водостійкості тощо.

Вважають, що змочувачі тим ефективніші, чим більш гідрофобний «хвіст» і менш гідрофільна «голова» молекули ПАР. Однак можуть виникнути обмеження щодо розчинності змочувача у воді, якщо «голова» виявиться недостатньо гідрофільною.

Змочувачі адсорбуються на поверхні твердих частинок, в результаті чого змінюється її полярність і, відповідно, змочуваність. Наприклад, катіонний змочувач може гідрофобізувати гідрофільну негативно заряджену поверхню оксиду металу (рис. 1.5).

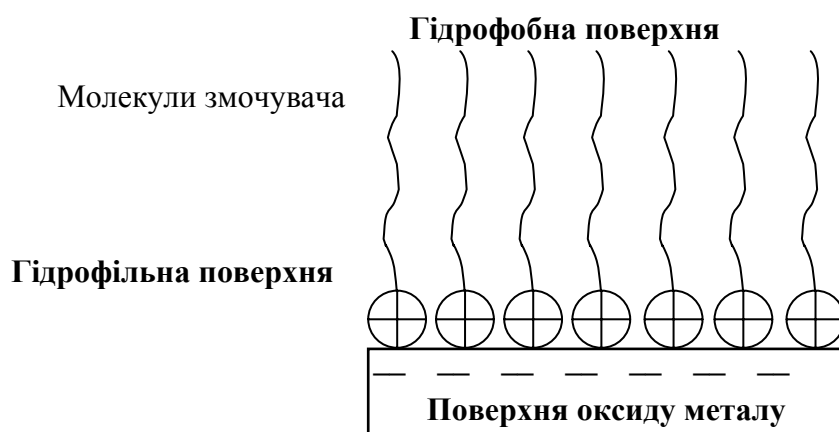


Рис. 1.5. Адсорбція катіонного змочувача на негативно зарядженій поверхні оксиду металу [55]

Змочування наповнювача є першочерговою умовою його ефективного диспергування у водній дисперсії полімеру. Властивості покриття такі, як блиск та інтенсивність кольору, можуть бути поліпшені за рахунок застосування змочувачів. При цьому також скорочується тривалість процесу диспергування, отже, технологічні витрати, що знижує собівартість ВДФ [41, 177, 186].

У ВДФ нерідко потрібно гідрофілізувати і, таким чином, покращити змочування гідрофобних органічних пігментів водою, для чого застосовують відповідні змочувачі. При адсорбції аніонного змочувача поверхня органічного пігменту заряджається негативно, що сприяє досягненню електростатичної стабілізації пігменту у воді (рис. 1.6).

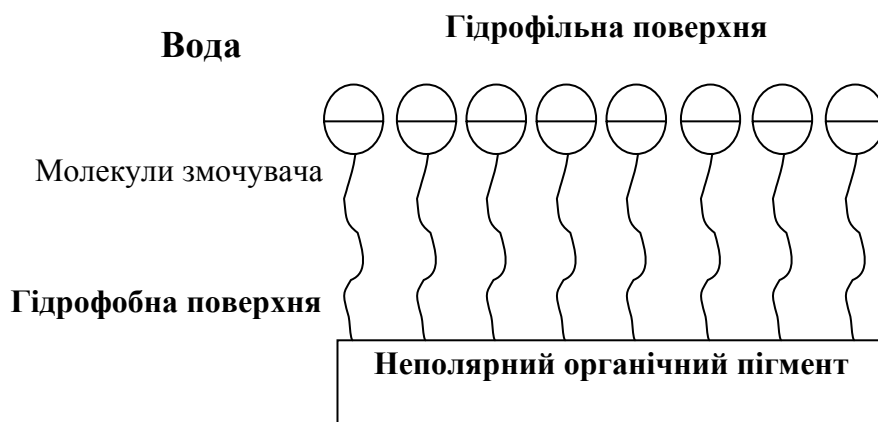


Рис. 1.6. Адсорбція аніонного змочувача на неполярній поверхні органічного пігменту [55]

У складі ВДФ деякі змочувачі можуть виконувати функції агентів розливу. Вони значно знижують поверхневий натяг фарб, за рахунок чого покращуються розлив, змочування поверхні, яку фарбують. Це зумовлює позитивний вплив як на захисні властивості покриттів (зниження внутрішніх напруг, підвищення адгезії, фізико-механічних властивостей, ковзання – стійкість до подряпин тощо), так і на декоративні властивості (знижується утворення кратерів та інших дефектів покриття, підвищується глянець) [178, 179, 187].

Як агенти розливу на сьогодні широко застосовують кремнійорганічні ПАР, структуру яких наведено на рис. 1.7.

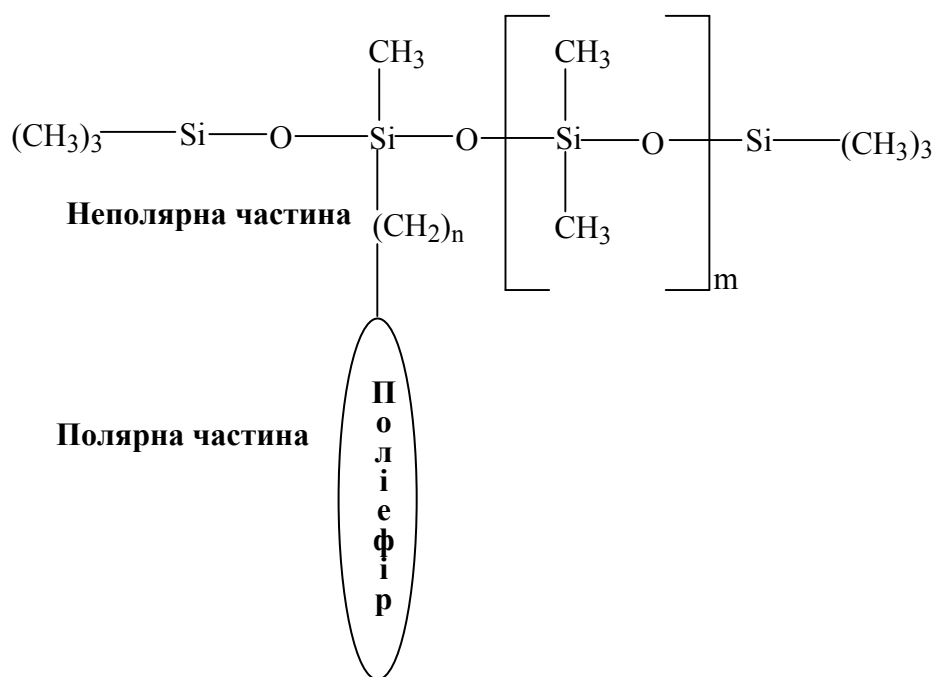


Рис. 1.7. Загальна хімічна будова кремнійорганічних ПАР [188]

На ринку України широко представлені кремнійорганічні агенти розливу та поверхневі добавки для ВДФ різних фірм-виробників: ВУК-301, ВУК-302, ВУК-333, ВУК-345, ВУК-347, ВУК-380, ВУК-381 [189]; Ciba-EFKA-3030, Ciba-EFKA-3288, Ciba-EFKA-3522, Ciba-EFKA-3580 та інших [190].

Залежно від механізму стабілізації дисперсій розрізняють дві основні групи **диспергаторів**:

- поліаніонні – застосовують для електростатичної стабілізації;
- полімерні (на основі блок- і прищеплених співполімерів) – для стеричної стабілізації.

Поліаніонні диспергатори можуть адсорбуватися на поверхні неорганічних пігментів і наповнювачів і передавати їй власний заряд. Такі поліаніонні диспергатори підвищують потенціал відштовхування, чим покращують електростатичну стабільність дисперсій за рахунок декількох факторів:

- посилення однойменного заряду;
- зміни заряду протилежно заряджених частинок пігментів;
- утворення комплексів з багатовалентними катіонами (наприклад, Ca^{2+}), що збільшує радіус дії електростатичних сил.

У виробництві ВДФ як поліаніонні диспергатори широко застосовують поліфосфати і полікарбоксилати.

Поліфосфати – це лінійні зшиті полі- або олігофосфати (довжина ланцюга 2–6 фосфатних ланок), що утворюють комплекси з йонами лужноземельних металів або важчими йонами і, таким чином, протидіють несприятливому впливу жорсткості води в процесі змочування.

У виробництві ВДФ переважно використовують поліфосфати натрію: лінійні $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ (Calgon); пірофосфат ($\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$), $n=2$; трифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), $n=3$; тетрафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_4\text{O}_{13}$), $n=4$; циклічні метафосфати – $(\text{NaPO}_3)_n$, наприклад, гексаметафосфат натрію ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) [33].

Заряд і пов'язана з ним диспергуюча дія зростають зі збільшенням значення n . Найбільш широкого застосування набули триполіфосфат і гексаметафосфат натрію [55].

Перевагами поліфосфатів є низька вартість, достатня здатність до комплексоутворення з багатовалентними катіонами (наприклад, Ca^{2+} , Mg^{2+}) невеликі витрати (концентрація 0,2–0,5%).

До недоліків поліфосфатів слід віднести гідроліз до монофосфату в процесі диспергування або при зберіганні, внаслідок чого втрачається їх стабілізуюча дія. Солі поліфосфатів через їх розчинність та кристалізацію на поверхні можуть вимиватися із покриття. Деякі фосфати, наприклад, фосфат кальцію, в процесі зберігання фарб можуть осідати, утворюючи кристаліти.

Через зазначені недоліки використання поліфосфатів більш виправдане у виробництві недорогих ВДФ для внутрішніх робіт, в яких ОКП > КОКП. Поліфосфати не рекомендується використовувати у фарбах для отримання покриттів, стійких до вологого стирання і призначених для зовнішніх робіт. Часто у складі ВДФ використовують поєднання полікарбоксилатів і поліфосфатів [33].

Полікарбоксилати є найбільш розповсюдженими диспергаторами при виробництві ВДФ. Спорідненими до поверхні наповнювачів у цих диспергаторів є групи кислого характеру, наприклад, карбоксильні. За рахунок останніх полікарбоксилати легко адсорбуються на поверхні карбонатів кальцію, що має основний характер, забезпечуючи високу ефективність диспергування цих наповнювачів [180, 191].

Типовими представниками цього класу диспергаторів є співполімери акрилової і метакрилової кислот та їх солей. На сьогодні для диспергування мінеральних наповнювачів і пігментів при виробництві ВДФ найбільш широко застосовують натрієві та амонієві солі гомо- або співполімерів акрилової, метакрилової чи малеїнової кислот або співполімери цих кислот з акриловими мономерами (стирол, олефіни) [178, 179].

Широко використовують акрилові співполімери, що містять (мет)акрилову кислоту, як правило, нейтралізовану аміаком або лугом [55, 193].

Перевагами цих диспергаторів є висока ефективність при порівняно низькій вартості, забезпечення гідролітичної стабільності та контролю реологічних властивостей утворених дисперсій, спорідненість до плівкоутворювачів, високий блиск покриттів [194].

Представленими на ринку України диспергаторами цього типу є ВУК-154 та Disprex A40 (розчини амонієвої солі співполімеру акрилової кислоти), Axilat 32S (розчин натрієвої солі поліакрилової кислоти), ВУК-155/35 та Disprex N40 (розчини натрієвої солі співполімеру акрилової кислоти), Disperbyk (розчин алкіл амонієвої солі низькомолекулярного полімеру, що містить полікарбонову кислоту) та інші [179, 189, 190].

Технічні характеристики найбільш розповсюджених на ринку України диспергаторів для наповнювачів ВДФ наведені в дод. 3.

Для стеричної стабілізації більш ефективні блок- або прищеплені співполімери, ніж лінійні гомо- чи співполімери. Останні можна отримати вільнорадикальною полімеризацією [192].

Блок- та прищеплені співполімери мають більш складну розгалужену будову. Перевагами таких диспергаторів є надзвичайно висока стабілізація пігментів, покращення блиску, прозорості і насиченості кольору, а їх отримання можливе тільки у процесі контрольованої полімеризації. Прикладами є Disperbyk-190 (розчин високомолекулярного блок-співполімеру зі спорідненими до пігментів групами), Disperbyk-194, Disperbyk-2010 (співполімер акрилової кислоти зі спорідненими до пігментів групами) та інші. Проте такі диспергатори значно дорожчі від звичайних полікарбоксилатів, тому їх застосовують переважно у виробництві пігментних концентратів [179, 195].

Використання малих концентрацій полімерів з високою молекулярною масою може призвести до перехресної флокуляції (рис. 1.8). Оборотну перехресну флокуляцію із застосуванням спеціальних диспергаторів часто називають контрольованою флокуляцією. Вона позитивно впливає на поведінку дисперсій.

ВДФ, як правило, містять декілька пігментів з різною густиною і розмірами частинок. Це може призвести до їх розшарування при зберіганні або у незатверділій плівці одразу після нанесення на поверхню, яку фарбують. Розрізняють розшарування двох типів [41]:

- вертикальне розшарування (флотація) виникає, коли в рідкій плівці спостерігається локальна різниця концентрації

пігментів. У сформованому покритті це проявляється у вигляді дефектів: комірок Бенарда, плям, смуг, неоднорідності кольору;

- горизонтальне розшарування обумовлено різною схильністю пігментів до осідання, яке можна виявити, оглядаючи зразки дисперсії тільки у вертикальній площині. При цьому плівка має однорідний колір, будь-які дефекти в покритті не виявляються.

Перешкоджати виникненню обох типів розшарування можна шляхом контрольованої флокуляції або співфлокуляції (рис. 1.9).

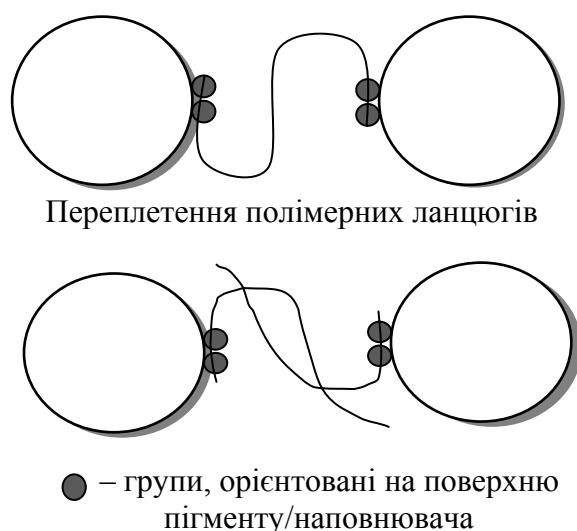


Рис. 1.8. Можливі способи перехресної флокуляції диспергатора

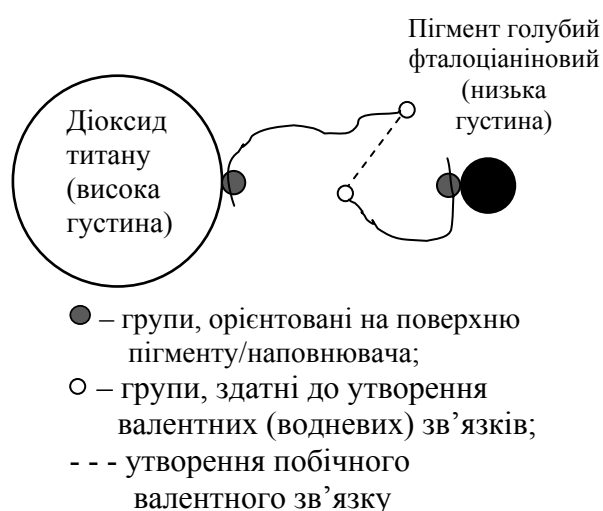


Рис. 1.9. Схематичне зображення контрольованої флокуляції

Перевагами контрольованої флокуляції є [196]:

- відсутність розшарування пігментів різної густини;
- відсутність або слабкий прояв комірок Бенарда, смуг, плям та інших дефектів покриття;
- відсутність прямого контакту частинок пігментів, що приводить до флокуляції;

- полегшення диспергування і змочування (однорідність системи зазвичай досягається при легкому перемішуванні).

Вплив наповнювачів на структуру покриття та зміну його властивостей зумовлений дією двох факторів:

- 1) наповненням полімерної органічної фази дисперсною мінеральною та характером її розподілу в полімерній матриці (механічний або реологічний фактори);

- 2) взаємодією дисперсних частинок мінеральної фази з плівкоутворювачем (фізико-хімічний чи хімічний).

Крім форми і розміру частинок, їх питомої поверхні, є низка характеристик наповнювачів, що визначають характер поверхні і впливають на взаємодію наповнювачів з плівкоутворювачами. Основними такими характеристиками є полярність, властивості поверхні, гідрофільність/гідрофобність, змочуваність (поверхневий натяг), кількість і тип функціональних груп на поверхні, здатність молекул до поляризації та інші властивості поверхні [197].

Ступінь полярності поверхні наповнювача залежить від його хімічного складу. Якщо молекула наповнювача характеризується дипольним моментом, поверхня має сильно полярний характер, то такий наповнювач є гідрофільним. У протилежному випадку поверхня має неполярний характер і наповнювач виявляє гідрофобні (органofільні) властивості [198].

Крім енергетичних, суттєву роль у змочуванні пігментів відіграють ентропійні параметри, що визначаються рухливістю макромолекул плівкоутворювача.

Ефективність змочування плівкоутворювачем частинок наповнювача визначає структурні параметри покриття, зокрема ОКП, що відповідає оптимальній структурі і властивостям покриття і, відповідно, ступінь оптимізуючої дії пігментів і наповнювачів на властивості покриття [199, 200].

Функціональні добавки застосовуються для поліпшення процесів плівкоутворення і нанесення ВДФ, підвищення стабільності і довговічності ВДФ і покриттів, а також для надання їм спеціальних властивостей. Більшість добавок за призначенням можна класифікувати на [192]:

- змочувачі та диспергатори (розглянуті раніше);
- коалесценти (плівкоутворювальні добавки);
- загущувачі;
- піногасники;
- нейтралізуючі агенти;
- консерванти тарні і плівкові (біоциди) та інші.

Коалесценти, як відомо, дозволяють знижувати температуру плівкоутворення водних дисперсій. Оскільки МТП найбільш поширених дисперсій становить 13–18° С, а нанесення ВДФ може відбуватися за температури принаймні 5° С, тому у складі всіх ВДФ необхідно використовувати добавки, що знижують МТП. Придатними для цих цілей є розчинники, які протягом часу їх випаровування пластифікують полімер [201].

Крім зниження МТП, коалесценти впливають на час висихання і твердість покриття. Використання розчинників з високою температурою кипіння через їх високу пластифікуючу активність може призводити до підвищення брудотримання покриття.

У практичній діяльності слід пам'ятати, що найчастіше при додаванні коалесцентів дисперсії і фарби втрачають колоїдну стабільність. Швидке додавання цих речовин може призвести до утворення мікрогелів або повної коагуляції. Цьому явищу (так званій «шок від дії розчинника») можна запобігти шляхом повільного введення коалесцента чи попереднього розбавлення його водою і / або розчинником [202].

Висококиплячі розчинники, що змішуються з водою, наприклад, пропіленгліколь, уповільнюють випаровування води, забезпечуючи покращення технологічних властивостей ВДФ при їх нанесенні.

Найбільш поширеними коалесцентами для акрилових і стирол-акрилових плівкоутворювачів є: уайт-спірит, бутилгліколь, бутилдигліколь, 2,2,4-триметил-1, 3-пентадіолмоноізобутират (Texanol), дізобутилові ефіри довголанцюгових дикарбонових кислот (Lusolvan FBH), метиловий ефір дипропіленгліколю (Dowanol DPM), пропіловий ефір дипропіленгліколю (Dowanol DPnP), *n*-бутиловий ефір дипропіленгліколю

(Dowanol DPnB), *n*-бутиловий ефір трипропіленгліколю (Dowanol TPnB) та інші [25, 33].

При створенні ВДФ як коалесцент нами використано *n*-бутиловий ефір дипропіленгліколю Dowanol DPnB. Встановлено, що додавання Dowanol DPnB у кількості 2% від маси представлених на ринку стирол-акрилових дисперсій дозволяє знизити МТП полімеру до 3–6° С.

Загущувачі – специфічні реологічні добавки, які застосовують для досягнення реологічних властивостей ВДФ, оптимальних для їх отримання, зберігання і нанесення. Загущувачі можуть бути як органічної, так і неорганічної природи (табл. 1.7).

До традиційних і найбільш розповсюджених загущувачів належать ефіри целюлози або поліакрилові дисперсії, які набрякають у лужному середовищі, підвищуючи в'язкість ВДФ.

Таблиця 1.7

Асортимент та властивості найбільш поширених загущувачів ВДФ [33, 80, 176]

Клас сполук	Загущувачі та їх характеристика
Органічні	
Полісахариди	Ксантанові
	Гуарові
Ефіри целюлози	Карбоксиметилцелюлоза (аніонний)
	Гідроксіетилцелюлоза (нейонний)
	Етилгідроксіетилцелюлоза (нейонний)
	Метилцелюлоза (нейонний)
	Гідрофобізовані (нейонний, асоціативний)
Акрилові	Емульсії або дисперсії, які набрякають у лугах (аніонний)
	Гідрофобізовані емульсії або дисперсії, які набрякають у лугах (аніонний, асоціативний)
Поліуретанові	Гідрофобізований поліефірполіуретан (нейонний, асоціативний)
Неорганічні	
Бентони	Бентоніт, монтморилоніт, гекторит, смектит, титанати

З використанням полісахаридів і поліакрилових загущувачів в'язкість збільшується як в результаті утворення водневих зв'язків між молекулами загущувача, так і в результаті гідратації і укладання полімерних ланцюгів у петлі і кільця. Загальним результатом цього процесу є досягнення певної структурної в'язкості ВДФ (псевдопластичності).

Реологічні властивості водних розчинів ефірів целюлози залежать від молекулярної маси, наявності гідрофільних замісників, ступеня заміщення і концентрації. В'язкість і ступінь псевдопластичності ВДФ зростають зі збільшенням молекулярної маси і концентрації у розчині. У цьому випадку, як правило, підвищується седиментаційна стійкість фарб, що запобігає стіканню і розбризкуванню при нанесенні, але погіршується розтікання. Ефіри целюлози є найбільш розповсюдженими загущувачами ВДФ і широко представлені на ринку України.

Дія неорганічних загущувачів на основі різних мінеральних глин (силікатів алюмінію і магнію) полягає в утворенні просторових гелів з частинок пластинчастої форми або що мають форму ланцюжків. Просторова орієнтація виникає внаслідок протилежних зарядів поверхні частинок, що забезпечує тісний контакт між ними, таким чином, виникає структура «карткового будиночка».

Асоціативні загущувачі – це гідрофобізовані полімери з розташованими поруч гідрофільними і гідрофобними структурними ланками. Представниками цього класу загущувачів є поліуретанові (гідрофобізовані – ГУ та етоксильовані – ЕУ) і акрилові загущувачі (гідрофобізовані, які набрякають у лужному середовищі). Асоціативні загущувачі містять у молекулі гідрофобні групи і тому можуть адсорбуватися на поверхні частинок плівкоутворювача, утворюючи у водній фазі міцелярні, асоціативні комплекси (рис. 1.10). У результаті можна домогтися підвищення в'язкості фарб з високим вмістом плівкоутворювача при середніх і високих швидкостях зсуву [33, 80].

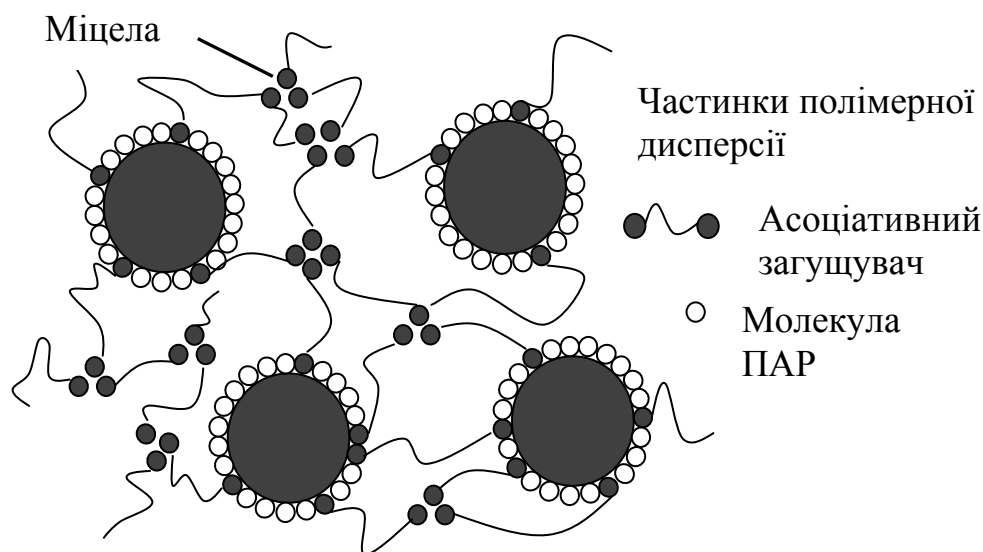


Рис. 1.10. Схема дії асоціативного загущувача [33, 212]

З ефірів целюлози, які згущують за асоціативним механізмом, найчастіше застосовують гідрофобізовані похідні етилцелюлози (гідроксietил- або етилгідроксietилцелюлоза). Такий спосіб загущення є більш традиційним. Використанням ефірів целюлози вдається досягти дуже невисокого рівня асоціативної взаємодії з частинками плівкоутворювача, тому їх застосовують для запобігання розбризкуванню під час нанесення ВДФ валиком.

Як загущувач нами використано гідроксietилцелюлозу Cellosize QR 30000H виробництва компанії Dow з молекулярною масою середньовисокого діапазону. Застосування останнього у ВДФ дозволяє досягти оптимального поєднання високої ефективності загущення, розтікання, зменшення розбризкування та збільшення часу знаходження у відкритому стані, а також кращого збереження блиску. Типовий вміст Cellosize QR 30000H у ВДФ становить 0,2–0,4 мас. %. Основні технічні характеристики загущувача наведено в табл. 1.8.

Таблиця 1.8

**Технічні показники гідроксіетилцелюлози
Cellosize QP 30000H [212]**

Показник	Значення
В'язкість 1%-ного розчину (за Брукфільдом), мПа · с	1500–2400
Нерозчинний у воді залишок, % не більше	1,0
Вміст нелетких сполук, % не більше	5,0
pH 2%-ного розчину	6,0–7,0
Час гідратації буферного розчину pH 7,2, хв	5–15
Частка матеріалу, що проходить через сито з комірками № 20, % не менше	98,0

Поява на ринку 20 років тому поліуретанових загущувачів дозволила суттєво покращувати властивості ВДФ. При поєднанні основних і асоціативних загущувачів стало можливим отримання глянцевого покриття з ВДФ, а також покриттів по деревині з реологічними характеристиками, аналогічними алкідним органорозчинним ЛФМ [41].

Поліуретанові загущувачі, як правило, представляють собою полімери на основі поліетиленгліколів, діізоціанатів і гідрофобних довголанцюгових спиртів. Центральним є поліуретановий гідрофільний «блок», бічні ланцюги полімеру складаються з гідрофобних довголанцюгових спиртів. Використання асоціативних загущувачів обмежене значною залежністю їх активності від інших компонентів рецептури [33, 176].

На вибір загущувача впливають не лише стабілізуюча система водної дисперсії і загальна поверхня її частинок, але і диспергатори, змочувачі, коалесценти тощо. Навіть заміна або виключення з рецептури розчинника може викликати повну втрату активності асоціативного загущувача.

Акрилові асоціативні загущувачі – це поліакрилові дисперсії з високим вмістом кислотних груп, дуже набухають у лужному середовищі (pH>7). Ступінь набухання і, відповідно, ефективність загущення залежать від таких чинників:

тип, вміст і розподіл кислоти в дисперсії; ступінь нейтралізації; МТП і полярність основного полімеру; щільність зшивання та інших. Особливості механізму загущення та регулювання в'язкості за допомогою акрилових загущувачів детально описані в літературі [192].

На українському ринку найширше представлені асоціативні акрилові і поліуретанові загущувачі марок RHEOTECH™, COAPUR (Akrema), VISCOATEX, Rohagit SD (Synthomer), Collacral, Latekol D (BASF) Акрісол (Rohm&Haas), DSX (Cognis), Nuvis (Servo) та інших [203].

Вибираючи загущувач для конкретної ВДФ, необхідно мати на увазі, що він включається в структуру покриття і впливає на властивості останнього, зокрема водо- і атмосферостійкість фасадних покриттів. Тому у складі фасадних ВДФ як загущувач застосовують не більше 1% (на суху речовину) ефірів целюлози від нелетких компонентів фарби. Ще більше обмеження існує на використання акрилових загущувачів. Через негативний вплив на водостійкість покриттів їх можна застосовувати лише у рецептурах інтер'єрних фарб. Завдяки хімічній структурі всі загущувачі підвищують вологопоглинання полімерних плівок. Цей чинник також слід враховувати, вибираючи тип і кількість загущувача у складі ВДФ [33].

Піногасники. У виробництві ВДФ використовуються емульгатори, змочувачі, диспергатори та інші ПАР, асоціативні загущувачі та інші компоненти, які, накопичуючись на поверхні рідкої фази (межа розподілу рідина – повітря), знижують поверхневий натяг системи [175]. Це призводить до стабілізації повітряних бульбашок, що утворилися в процесі диспергування, перемішування і транспортування. Зовні цей ефект виявляється у вигляді піни або мікропіни. Повітряні бульбашки піднімаються до поверхні або у високов'язких системах залишаються усередині рідкої фази у вигляді стабільної мікропіни. Бульбашки повітря, що піднялися до поверхні, оточені щільним еластичним подвійним шаром ПАР. Стабілізовані таким чином бульбашки збираються на поверхні фарби

і утворюють шар піни. Нанесення фарби у такому вигляді призводить до утворення дефектів покриття, таких як: кратери, проколи, «риб'яче око» та інші, що погіршують декоративні та захисні властивості покриттів [176].

Для запобігання цьому небажаному явищу необхідно використовувати піногасники, які є рідинами з низьким поверхневим натягом і можуть руйнувати поверхневу плівку або стабілізуючий подвійний шар, дозволяючи повітрю виходити з маси фарби.

На сьогодні найбільш поширені піногасники на основі мінеральних і кремнійорганічних масел. Піногасники на основі мінеральних масел недорогі, але їх активність нижча, ніж дорожчих речовин на основі кремнійорганічних масел [204].

Піногасники, що погано емульгуються у фарбах (наприклад, високоактивні кремнійорганічні піногасники), можна вводити у ВДФ на стадії диспергування. Піногасники на основі мінеральних масел або суміші піногасників з емульгаторами або захисними колоїдами (полігліколевіми ефірами) більш сумісні з ВДФ, тому їх можна додавати на стадії змішування пігментної пасти з дисперсією плівкоутворювача. Як правило, вміст піногасника становить 0,1–0,6% загальної маси ВДФ: 2/3 загальної кількості піногасника вводять у процесі диспергування наповнювачів і пігментів, 1/3 – перед додаванням дисперсії плівкоутворювача [192].

Універсального піногасника, який може повністю усунути піноутворення у ВДФ, не існує, тому для кожного визначеного складу необхідно експериментальним шляхом підбирати тип і кількість піногасника, а також умови його введення у композицію.

Консерванти. Водне середовище сприятливе для розмноження різних мікроорганізмів і бактерій. Основними джерелами забруднення ВДФ мікроорганізмами є вода, природні загущувачі (ефіри целюлози), наповнювачі і пігменти та інші компоненти. Зберігання в тарі забруднених мікроорганізмами ВДФ може призводити до утворення розшарування або до зміни в'язкості. Далі через виділення газу може підвищуватися тиск

у тарі, виникати неприємний запах. На сформованому покритті, що експлуатується в атмосферних умовах, можуть також розвиватися мікроорганізми, бактерії, гриби, лишайники, які пошкоджують або навіть руйнують його. Тому розрізняють консерванти, які захищають ВДФ у тарі та покритті (плівкові) [77].

Першим консервантом у тарі був формальдегід у вигляді 37%-ного розчину у воді (формалін), використання якого у більшості країн заборонене або дуже обмежене через шкідливість і канцерогенність. На сьогодні найбільш поширеними консервантами в тарі є суміші 5-хлор-2-метилізотіазоліну (СМІТ) та 2-метилізотіазоліну (МІТ) у різному співвідношенні, які мають високу ефективність для антимікробного захисту ВДФ [78, 205].

На ринку України широко розповсюдженими консервантами в тарі для ВДФ є Mergal K14, Mergal K9N, Mergal K10N компанії TROY; Preventol, Biochek компанії Lanxess та інші [206].

Консерванти плівкові призначені для запобігання мікробному зараженню і руйнуванню покриття під дією біокорозії. З цією метою використовують сполуки з альгіцидною або фунгіцидною активністю. Несприятливим чинником їх використання є низька розчинність у воді активної речовини. Активна речовина плівкових консервантів – карбамати, а також ізотіазолінони, похідні сечовини і тریазинові сполуки. На сьогодні не застосовують органічні сполуки олова (оксид трибутилолова, нафтенат трибутилолова) і сполуки ртуті через їх токсичність [205].

Іншими функціональними добавками для ВДФ, які використовують для регулювання поверхневих властивостей покриттів, є матуючі агенти, воски, агенти розливу та інші [175, 207].

Дисперсії мікронізованих восків мають властивості ПАР, розташовуються на поверхні розділу фаз і виконують певні функції після формування покриття. Так, воскові дисперсії AQUACER (ВУК) та Loxanol (BASF) підвищують гідрофобність покриттів, брудовідштовхування та знижують схильність до подряпин. Дисперсії AQUMAT (ВУК) надають

матового ефекту, тому рекомендуються для отримання покриттів з відповідним ефектом [208]. Для підвищення атмосферостійкості застосовують УФ-абсорбери і речовини-акцептори вільних радикалів [176].

1.3. Особливості формування складу та структури водно-дисперсійних фарб і покриттів

Основним рецептурним параметром ВДФ є співвідношення полімерної (плівкоутворювач) та мінеральної (наповнювачі та пігменти) складових. Цей параметр характеризується показником об'ємної концентрації пігментів/наповнювачів (ОКП), який надзвичайно важливий для ВДФ й у більшості випадків зумовлює зовнішній вигляд, властивості та сферу застосування покриттів.

ОКП визначається як відношення загального об'єму пігментів і/або наповнювачів, і/або інших твердих речовин, які не мають плівкоутворювальних властивостей, до загального об'єму нелетких речовин, подане у відсотках [20, 44]:

$$\text{ОКП} = \frac{\sum V_{\text{пігментів}} + \sum V_{\text{наповнювачів}}}{\sum V_{\text{пігментів}} + \sum V_{\text{наповнювачів}} + \sum V_{\text{плівкоутворювачів}}} \cdot 100\%. \quad (1.1)$$

Критична об'ємна концентрація пігментів/наповнювачів (КОКП) – це значення ОКП, за якого плівкоутворювач у покритті ще повністю змочує частинки мінеральної фази і повністю заповнює всі проміжки між ними [33, 41, 55].

КОКП визначає максимальний рівень наповнення будь-яких дисперсій, вище якого покриття різко змінюють свої властивості. Якщо ОКП < КОКП в рецептурі ВДФ, утворюється суцільна плівка, а за ОКП > КОКП – плівка з відкритими порами.

На величину КОКП впливають практично всі компоненти ВДФ, але найбільшою мірою – дисперсія плівкоутворювача,

пігменти і наповнювачі [54, 55, 59]. Основним фактором впливу полімерної дисперсії на КОКП є розмір частинок: з його зменшенням КОКП підвищується. Проведені на модельних сполуках дослідження показали, що для співполімеру одного хімічного складу заміна дисперсій з крупними частинками на дисперсії з дрібними призводить до підвищення КОКП на 5 об. %. У випадку використання дисперсій різного хімічного складу з однаковим розміром частинок КОКП становить близько 63 об. % – для співполімерів вінілацетату, 66 об. % – для співполімерів вінілацетату з етиленом і 68 об. % – для стирол-акрилових співполімерів. Тобто значення КОКП може змінюватися на 5–15 об. % залежно від хімічного типу полімерної дисперсії [65].

Чим вище КОКП фарби, обумовлена властивостями дисперсії плівкоутворювача, тим меншу її кількість потрібно для досягнення бажаних експлуатаційних властивостей. Таким чином, КОКП визначає економічність застосування плівкоутворювача. Наведені вище дані показують, що використання стирол-акрилових дисперсій дозволяє досягти значення КОКП у складі ВДФ при більш високих значеннях ОКП, що визначає економічність цього співполімеру як плівкоутворювача. КОКП акрилових дисперсій для найбільш розповсюджених наповнювачів зазвичай становить 45–60% [33].

ОКП фарб впливає на властивості отриманих покриттів (табл. 1.9). ВДФ з ОКП < КОКП утворюють суцільні непористі покриття, властивості яких визначаються переважно плівкоутворювачем. У цьому випадку наповнювачі і пігменти рівномірно розподілені у сформованій полімерній плівці і властивості покриття зумовлюються переважно плівкоутворювачем. Тому полімерна плівка повинна володіти високими фізико-механічними властивостями, блиском, водо- і атмосферостійкістю.

Таблиця 1.9

**Залежність деяких властивостей покриття
від ОКП ВДФ [20, 33]**

Властивість покриття	ОКП<КОКП	ОКП>КОКП
Блиск	Високий	Низький
Пористість	Низька	Висока
Водопоглинання	Низьке	Високе
Паропроникність	Низька	Висока
Еластичність	Висока (залежить від Тс)	Низька
Покривність	Низька	Висока
Стійкість до вологого стирання	Висока	Низька

Значна кількість властивостей покриттів погіршується після перевищення КОКП у складі ВДФ. Наприклад, різко зростають водопоглинання, проникність щодо парів води і діоксиду карбону, крихкість, знижуються блиск і стійкість покриттів до вологого стирання, але при цьому зростає покривність.

Застосування стирол-акрилових дисперсій із середнім ступенем наповнення у складі ВДФ для зовнішніх робіт дозволяє отримати покриття із високими захисними і декоративними властивостями та достатньою довговічністю.

Композиції з ОКП>КОКП утворюють плівки і покриття з відкритими порами. Таким чином, на їх властивості в основному впливають пігменти і наповнювачі. Для високонаповнених ВДФ (матеріалів для внутрішніх робіт) принциповими вимогами є сумісність з пігментами і наповнювачами, висока «пігментна ємність» плівкоутворювача і гідрофобізуючі властивості дисперсії. Такі властивості забезпечують стирол-акрилові дисперсії [41, 56, 64].

Результати дослідження впливу типу дисперсії і наповнювача на КОКП показали, що останній змінюється на 10–15 об. % залежно від типу плівкоутворювача і наповнювача (табл. 1.10). У рецептурі ВДФ як наповнювачі використовували Socal® 2b, Microdol®1, як пігмент – діоксид титану Kronos® 2043b. Співвідношення пігмент: наповнювач становить 40:60 [65].

Правильний вибір хімічного складу і розміру частинок дисперсії плівкоутворювача може істотно підвищити КОКП і, таким чином, зробити більш економічною ВДФ. Застосування стирол-акрилових дисперсій з дрібними частинками дозволяє досягти високої КОКП, що не вдається при використанні співполімерів інших типів.

Таблиця 1.10

Залежність КОКП від типу полімерної дисперсії і наповнювача ВДФ [65]

Полімерна дисперсія		Значення КОКП, об. %*	
		Наповнювач	
Мономерний склад	Розмір частинок, мкм	Socal P2	Microdol®1
Стирол, ефір акрилової кислоти	0,1	52	64
Етилен, вінілацетат, вінілхлорид	0,1	50	57
Вінілацетат, вініловий ефір	0,1–1,5	46	59
Вінілпропіонат, ефір акрилової кислоти	0,2–3,0	38	49
Вінілацетат, ефір малеїнової кислоти	0,3–5,0	42	57

На КОКП впливає також вибір пігментів і наповнювачів, що входять до складу ВДФ. Кількість плівкоутворювача, необхідна для найкращого змочування конкретних пігментів і наповнювачів, обумовлена оліємісткістю останніх, яка збільшується при зменшенні розміру частинок і залежить також від хімічної природи і кристалічної структури пігменту/наповнювача. Встановлено, що при зменшенні розміру частинок наповнювача КОКП знижується. Чим дрібніший наповнювач і вища його оліємісткість, тим нижча КОКП. Одним із способів підвищення КОКП є поєднання декількох наповнювачів з різними розмірами частинок [121, 197, 198, 200].

* Визначено за допомогою GILSONITE-тесту.

Відомо декілька підходів до теоретичного розрахунку КОКП. Запропонована у [20] формула дозволяє розрахувати КОКП, виходячи з оліємісткості (ОМ) пігменту/наповнювача, його густини ($\rho_{\text{н/п}}$) та густини плівкоутворювача ($\rho_{\text{пу}}$):

$$\text{КОКП} = \frac{100\%}{1 + \frac{\rho_{\text{н/п}} \cdot \text{ОМ}}{\rho_{\text{пу}} \cdot 100}} \quad (1.2)$$

Із формули (1.2) випливає, що КОКП буде знижуватися зі зростанням оліємісткості пігменту / наповнювача і відношення густини пігменту/наповнювача до густини плівкоутворювача.

Запропонована у [41] формула дозволяє визначити КОКП, враховуючи геометричні параметри упакування двох типів частинок (пігменту/наповнювача та плівкоутворювача):

$$\text{КОКП} = \frac{0,74}{\left[1 + 0,91 \cdot \frac{D_{\text{пу}}}{D_{\text{н/п}}} \right]^3}, \quad (1.3)$$

де $D_{\text{пу}}$ та $D_{\text{н/п}}$ – діаметри частинок плівкоутворювача і пігменту/наповнювача.

Із формули (1.3) видно, що чим більший розмір частинок плівкоутворювача ($D_{\text{пу}}$) і менший розмір частинок пігменту/наповнювача ($D_{\text{н/п}}$), тим нижче значення КОКП.

Проте формули (1.2, 1.3) дають змогу визначити лише приблизне значення КОКП. Реальне значення цього показника, як правило, відрізняється від теоретичного і може бути встановлене експериментальним шляхом.

Визначення КОКП конкретних наповнювачів і пігментів у поєднанні з водними дисперсіями плівкоутворювачів певного хімічного складу становить значний науковий і практичний інтерес. Аналіз літературних джерел показав відсутність експе-

риментальних досліджень КОКП наповнювачів і пігментів українського виробництва у поєднанні з представленими на вітчизняному ринку плівкоутворювачами.

Тому актуальним є встановлення середнього розміру частинок наповнювачів вітчизняного виробництва та розроблення математичних моделей створення максимально щільного упакування наповнювачів у структурі покриття з метою підвищення КОКП [105, 106]. Це дозволить більш ефективно використати потенціал мінеральних наповнювачів у поєднанні з плівкоутворювачами у складі ВДФ, підвищити експлуатаційні властивості покриттів.

Основні відмінності рецептур інтер'єрних фарб для стін і високоякісних фасадних фарб полягають у використанні різних плівкоутворювачів, різних марок діоксиду титану і наповнювачів, а також співвідношення цих компонентів. Для забезпечення високих вимог до водостійкості і еластичності фасадних покриттів ВДФ для зовнішніх робіт повинні містити більшу кількість плівкоутворювача, менше наповнювачів і більше діоксиду титану, ніж інтер'єрні (табл. 1.11).

Таблиця 1.11

Загальний компонентний склад ВДФ для зовнішніх та внутрішніх робіт, що утворюють матові покриття [55]

Компонент	Вид сировини	ВДФ для внутрішніх водостійких покриттів		ВДФ для зовнішніх покриттів, стійких до вологого стирання	
		Загальна кількість, мас. %	Кількість на сухий залишок, мас. %	Загальна кількість, мас. %	Кількість на сухий залишок, мас. %
Плівкоутворювач	50%-на водна дисперсія	7–10	3,5–5	20–40	10–20
Пігменти	Діоксид титану, неорганічні кольорові пігменти	5–15	5–15	15–20	15–20

Закінчення табл. 1.11

Компонент	Вид сировини	ВДФ для внутрішніх водостійких покриттів		ВДФ для зовнішніх покриттів, стійких до вологого стирання	
		Загальна кількість, мас. %	Кількість на сухий залишок, мас. %	Загальна кількість, мас. %	Кількість на сухий залишок, мас. %
Наповнювачі	Крейда (мелений мармур), тальк, каолін, барит, слюда	35–50	35–50	20–30	20–30
Функціональні добавки (сумарно)	Диспергатори, коалесценти, піногасники, загущувачі, консерванти та інші	1–3	0,5–1,5	1–4	0,5–2
Інші	Вода,	30–40	–	15–20	–
	пропілен- (етилен) гліколь	0–3	–	2–4	–
Усього		100	55–60	100	55–60
ОКП			75–85		40–60

Крім співвідношення компонентів, для отримання якісних ВДФ важливим є рівномірний розподіл мінеральної фази у середовищі плівкоутворювача, що забезпечується під час диспергування [33].

Диспергування наповнювачів і пігментів є складним фізико-хімічним процесом, що залежить як від властивостей і складу системи, яку диспергують (концентрації, в'язкості, ступеня наповнення, дисперсності та поверхневих властивостей твердої фази), так і від молекулярної маси та поведінки молекул плівкоутворювача (або їх агрегатів) у розчині, наявності полярних груп, їх здатності взаємодіяти з активними центрами на поверхні пігментів і наповнювачів тощо [63, 81]. Диспергування є основною і найбільш трудомісткою операцією технологічного процесу виготовлення ВДФ.

Диспергування потребує тим більшої затрати роботи, чим більша знову утворювана поверхня і поверхнева енергія на межі диспергованого тіла з навколишнім середовищем. Тому умови диспергування визначаються не тільки структурою і складом дисперсного середовища, але і фізико-хімічними особливостями дисперсійного середовища [82, 83].

Враховуючи викладене, стає очевидним, що правильний підбір наповнювачів і пігментів, регулювання властивостей їх поверхні та введення до складу водно-полімерних систем вимагає особливого наукового підходу та досліджень.

Диспергування дозволяє забезпечити ефективну реалізацію основних потенційних властивостей пігментів і наповнювачів. Відомо, що білизна, покривність, формування щільного упакування тощо, а також експлуатаційні властивості наповнених покриттів суттєво залежать від їх дисперсності. Найбільший позитивний ефект виявляється, коли у складі ВДФ наповнювачі і пігменти знаходяться у вигляді первинних частинок або невеликих агрегатів [84, 90].

Метою диспергування пігментів і наповнювачів є руйнування агломератів на більш дрібні частинки, а також досягнення і забезпечення збереження у часі їх рівномірного розподілу у плівкоутворювачі впродовж зберігання ВДФ та під час формування покриття. В ідеальному випадку після диспергування отримують дисперсію, що складається з первинних частинок та невеликих агрегатів [150, 175].

Руйнування крупних агломератів і агрегатів дозволяє полегшити процес змочування плівкоутворювачем частинок наповнювачів і пігментів та їх сумісну роботу у забезпеченні експлуатаційних властивостей покриття. Крім цього, відсутність крупних агломератів дозволяє отримати рівномірне суцільне покриття з щільною структурою, що підвищує його експлуатаційні властивості. Тому диспергування пігментів і наповнювачів у лакофарбовому середовищі є найважливішою технологічною операцією виробництва будь-яких ЛФМ, у тому числі ВДФ [209, 210].

Диспергування включає не тільки руйнування крупних агломератів та агрегатів пігментів і наповнювачів до дрібних агрегатів і первинних частинок, але і створення умов для дифузії молекул плівкоутворювача, змочування частинок мінеральної фази та встановлення адсорбційної рівноваги між поверхнею наповнювача і плівкоутворювача [59, 81].

Здійснення диспергування у присутності оптимально підібраних змочувачів і диспергаторів сприяє прискоренню і підвищенню ефективності цього процесу [211].

Наповнювачі і пігменти на практиці включають різні за агрегованістю частинки. Як правило, це суміш первинних частинок, їх агрегатів і агломератів (рис. 1.11).



Рис. 1.11. Схематичне зображення первинних частинок, агрегатів і агломератів пігментів та наповнювачів [212]

Первинні частинки – найменші утворення, що виявляються за допомогою фізичних методів, наприклад, електронної мікроскопії. Вони є одиничними кристалами, частіше кристалітами різної форми.

Агрегати складаються із груп первинних частинок, що поверхнево пов'язані одна з одною. Загальна поверхня агрегатів суттєво менша, ніж сума площ поверхонь первинних частинок внаслідок високих адгезійних сил, що діють між кристалітами. Агрегати не руйнуються під час подрібнення і не мають внутрішньої поверхні, що здатна до адсорбції.

Дія Ван-дер-Ваальсових і кулонівських сил призводить до коалесценції первинних частинок і агрегатів з утворенням агломератів. Поверхня агломератів мало чим відрізняється від суми поверхонь їх компонентів і має більш високу адсорбуючу здатність. Під час диспергування агломерати можна зруйнувати до більш дрібних агломератів і агрегатів.

Від агломератів необхідно відрізнити флокулянти, що утворюються внаслідок злипання агломератів і кристалітів, які частково адсорбували розчин плівкоутворювача. Це явище, як правило, спостерігається в композиціях із низькою в'язкістю, а флокулянти можуть бути розділені під впливом низьких напруг зсуву. Дія поверхневої енергії, що викликає флокуляцію частинок, тим сильніша, чим менший розмір частинок. При цьому утворюються більш стабільні агломерати. Тому чим більший розмір частинок пігменту чи наповнювача, тим краще вони диспергуються [63, 55].

Процес отримання наповнених ЛФМ на основі водних дисперсій полімерів має ряд особливостей. Вода, на відміну від органічних розчинників, характеризується високим поверхневим натягом. Тому навіть у випадку гідрофільних пігментів і наповнювачів необхідно забезпечити максимально можливе зниження натягу на межі поділу вода–повітря. При диспергуванні органічних пігментів з гідрофобною поверхнею ефективно змочування практично не можливе без застосування ПАР, які здатні за рахунок адсорбції надавати поверхні пігменту гідрофільний характер [65].

Крім того, особливостями процесу диспергування пігментів і наповнювачів під час виробництва ВДФ порівняно з ЛФМ на органічних розчинниках є [41]:

• порівняна легкість проведення процесу диспергування у водному середовищі, оскільки більшість мінеральних пігментів і наповнювачів мають гідрофільну поверхню, що сприяє більш ефективному змочуванню поверхні і внутрішньої структури агломератів і забезпечує можливість використання менш енергоємного обладнання для диспергування при забезпеченні зниження натягу на межі поділу вода–повітря;

• необхідність здійснення диспергування без присутності плівкоутворювача, оскільки більшість синтетичних латексів не витримують гідромеханічного впливу, який виникає в диспергуючому обладнанні, і можуть втратити стійкість, внаслідок чого частково або повністю коагулювати.

Неналежне диспергування може призвести до таких негативних наслідків [175, 176]:

- збільшення тривалості диспергування;
- недостатня глибина кольору фарби і покриття;
- неефективне використання дорогих пігментів;
- схильність до утворення осаду;
- схильність до спливання пігментів;
- зниження покривності;
- погіршення блиску;
- дефекти покриття та інші.

Процес диспергування пігментів і наповнювачів складається з трьох основних етапів (рис. 1.12):



Рис. 1.12. Етапи диспергування пігментів і наповнювачів [179]

- 1) змочування поверхні мінеральної фази розчином ПАР та плівкоутворювачем;
- 2) механічне подрібнення агломератів до більш дрібних частинок (диспергування);
- 3) стабілізація отриманої дисперсії.

На етапі 1 під час змочування, що відбувається на межі поділу фаз тверде тіло – рідина, спочатку відбувається витіснення адсорбованих газів і вологи з поверхні пігментів і наповнювачів та їх заміна ПАР і плівкоутворювачем. Межа твердої і газоподібної фаз (наповнювач/повітря) замінюється межею твердої і рідкої фаз (наповнювач/розчин ПАР). При цьому розчин ПАР повинен проникнути у простір між агломератами, щоб полегшити і прискорити їх руйнування та подальше змочування плівкоутворювачем [65, 81].

Змочування поверхні пігментів і наповнювачів у присутності ПАР є необхідною передумовою для легкого та ефективного диспергування і подальшої стабілізації утвореної дисперсії. Змочування відбувається у дві стадії: розподіл рідкої фази на поверхні агломератів і проникнення її в пори і порожнини за рахунок витіснення повітря.

Термодинамічне змочування відбувається, коли крайовий кут $\Theta < 90^\circ$ (найкраще при $\Theta = 0^\circ$). Однак термодинаміка не дає залежностей, що характеризують швидкість змочування. У практичних умовах велике значення має час цього процесу, що впливає на тривалість процесу диспергування. Рівняннями Вошборна описують залежність висоти підйому рідин у капілярах від часу [55] або залежність об'єму від часу [182].

Аналіз рівнянь Вошборна дозволяє зробити такі висновки:

- швидкість змочування зростає зі збільшенням радіуса капілярних пор, тобто наповнювачі з крупними частинками змочуються швидше, ніж з дрібними;
- чим нижча в'язкість дисперсійного середовища, тим вища швидкість змочування;
- чим більша довжина пор, тобто чим більші агломерати, тим менша швидкість змочування.

Радіус і довжина пор визначаються типом пігменту або наповнювача. В'язкість рідкої фази може бути знижена лише до певного ступеня. Змінними параметрами в процесі змочування пігментів переважно є поверхневий натяг рідкої фази γ_L і крайовий кут змочування Θ . На обидва чинники впливають тип змочувача або диспергатора, що дозволяють знизити поверхневий натяг рідкої фази.

Враховуючи викладене, можна зробити висновок, що в разі дрібнодисперсного наповнювача рідка фаза проникає в пори не так глибоко, але процес протікає швидше. Змочувачі завдяки зменшенню крайового кута Θ позитивно впливають на проникнення рідкої фази у пори агрегатів.

Етап 2 є власне етапом диспергування, тобто подрібнення пігментів і наповнювачів. Під дією механічної енергії фрези дисольвера або іншого диспергуючого обладнання відбувається руйнування агломератів і агрегатів до більш дрібних частинок, а присутність змочувачів і диспергаторів полегшує цей процес.

Під час диспергування забезпечується механохімічна активація поверхні наповнювачів, спрямована на рівномірний розподіл мінеральної фази у водній дисперсії полімеру, що забезпечує краще поєднання з плівкоутворювачем, а в подальшому – кращий взаємозв'язок з полімерною матрицею покриття. Це дозволяє підвищити фізико-механічні властивості покриттів, стійкість до стирання, твердість та інші показники.

На етапі 3 необхідно стабілізувати дисперсію пігментів і наповнювачів для запобігання утворенню неконтрольованих флокулянтів.

Стабілізація відбувається за допомогою спеціальних добавок, які адсорбуються на поверхні пігментів і наповнювачів та формують адсорбційно-гідратні шари, що запобігають агрегації частинок мінеральної фази після завершення процесу диспергування. До певної міри функцію стабілізаторів можуть виконувати диспергатори.

Адсорбція ПАР на поверхні первинних частинок пігментів і наповнювачів не допускає подальшу флокуляцію (злипання) частинок, що сприяє покращенню реології ВДФ, запобігає утворенню щільного осаду під час зберігання. Спеціальні механізми дозволяють утримувати частинки пігментів і наповнювачів на необхідній відстані одна від одної таким чином, що їх контакт стає неможливим або мінімальним [213].

Стабілізацію диспергованих наповнювачів і пігментів у водному середовищі можна забезпечити, використовуючи сполуки, здатні протидіяти процесу флокуляції за рахунок створення на поверхні мінеральної фази йонно-електростатичного або стеричного бар'єрів. Правильний підбір диспергаторів і стабілізаторів особливо важливий для ВДФ, оскільки плівкоутворювач у цьому випадку не може створювати адсорбційно-сольватні шари на поверхні частинок пігментів і наповнювачів, як це відбувається у розчині плівкоутворювача [33, 178].

На сьогодні найбільшого розповсюдження набули 3 основних механізми стабілізації пігментних дисперсій [90, 179]:

- електростатична;
- стерична (структурна);
- контрольована флокуляція.

Диспергуючі добавки адсорбуються на поверхні наповнювачів і утримують частинки на необхідній одна від одної відстані за рахунок електростатичного відштовхування та/або стеричного перешкоджання, знижуючи тим самим неконтрольовану флокуляцію.

Електростатичну стабілізацію забезпечують йонні сили однорідного розподілу електричних зарядів. Цей механізм стабілізації може досягатися, наприклад, за допомогою адсорбції поліелектроліту на поверхні пігменту. При адсорбції електролітів, що утворюють йони, на частинках виникають або однойменні електричні заряди, що викликає дію сил відштовхування, або різнойменні, що призводить до утворення навколо частинок подвійного електричного шару (рис. 1.13), який характеризується певним значенням електрокінетичного дзета-потенціалу [214].

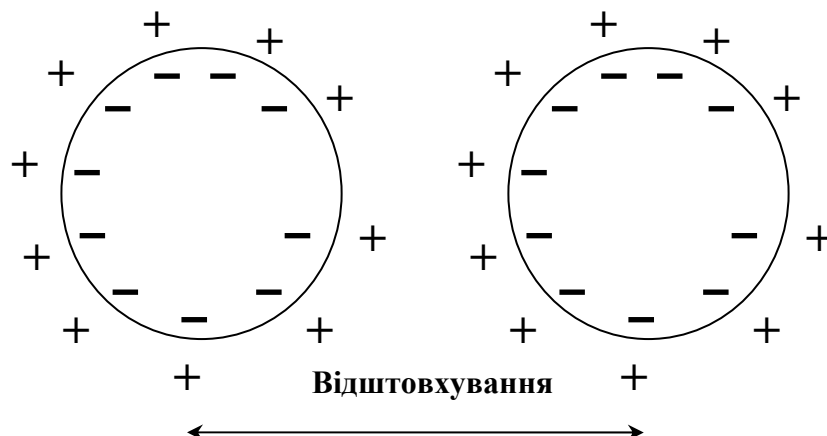


Рис. 1.13. Схематичне зображення механізму електростатичної стабілізації наповнювачів [176, 214]

Електростатична стабілізація дисперсій найбільш чітко виявляється у полярних середовищах, якими є ВДФ. У них сили відштовхування створюють бар'єр, ефективність якого залежить від товщини дифузійних йонних сфер. Експериментально показано, що при збільшенні полярності середовища підвищується агрегативна стійкість системи і знижується седиментація [175, 176].

Стеричну стабілізацію забезпечують стеричні фактори за рахунок адсорбованих полімерних шарів [55].

Диспергатори, принцип яких полягає у стеричній стабілізації, мають дві відмінні особливості. По-перше, такі ПАР містять одну або більше так званих «споріднених до пігментів/наповнювачів» груп (анкерних, якірних, адгезійних), які разом забезпечують сильну і тривалу адсорбцію на поверхні дисперсної фази. По-друге, такі ПАР містять сумісні з плівкоутворювачем зв'язуючі ланки (вуглеводневі ланки), які після адсорбції на поверхні пігменту максимально глибоко проникають в оточуючий розчин плівкоутворювача. Цей шар адсорбованих молекул диспергатора з виступаючими ланцюгами називають стеричними перешкодами (рис. 1.14).

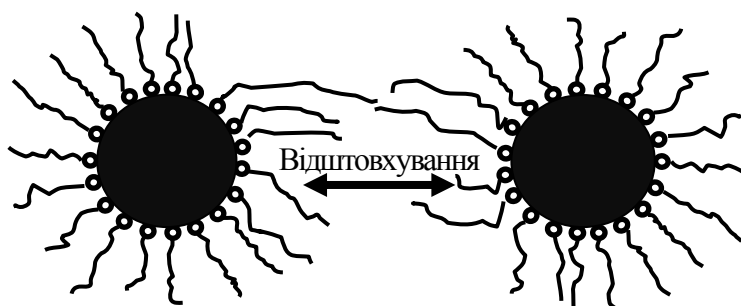


Рис. 1.14. Схематичне зображення механізму стеричної стабілізації наповнювачів [55, 176]

Для забезпечення необхідної стеричної стабілізації товщина адсорбційного шару на поверхні частинки пігменту за одними даними повинна бути не менше 5 нм [33], за іншими – не менше 10 нм [183].

Контрольована флокуляція є новітнім механізмом і застосовується, як правило, для стабілізації органічних пігментів у концентратах або при одночасному застосуванні наповнювачів і пігментів, які значно відрізняються за середнім розміром частинок [65, 174, 179]. Досягається за рахунок того, що молекули диспергатора містять декілька різних якірних (анкерних) груп, які мають спорідненість з поверхнею пігменту. Завдяки цьому молекули можуть утворювати так звані «місточки» між окремими пігментними частинками й одночасно утримуватися на певній відстані одна від одної (рис. 1.15).

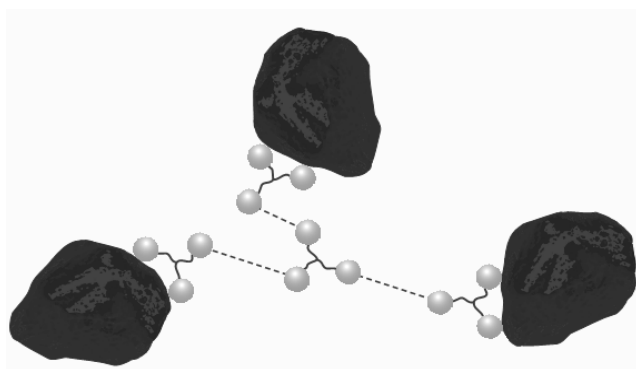


Рис. 1.15. Схематичне зображення механізму стабілізації пігментів і наповнювачів за рахунок контрольованої флокуляції [176, 179]

Якщо за звичайної флокуляції частинки пігментів і наповнювачів вступають у контакт безпосередньо одна з одною, то за контрольованої флокуляції між частинками знаходиться адсорбований диспергатор. ВДФ, що стабілізовані за рахунок контрольованої флокуляції, мають тиксотропний характер течії і схильні до утворення м'якого і легко перемішуваного осаду [196]. Неорганічні наповнювачі і пігменти у складі ВДФ переважно стабілізують за рахунок електростатичних сил.

Модифікування наповнювачів у середовищі плівкоутворювач – вода. Відповідно до сучасних уявлень ефективно диспергування пігментів і наповнювачів у середовищі плівкоутворювача досягається спрямованим регулюванням фізико-хімічної взаємодії компонентів на поверхні розділу фаз, раціональним використанням поверхневої активності дисперсійного середовища. Дія всіх внутрішніх і зовнішніх сил у наповнених ВДФ, починаючи з процесів змочування й утворення адсорбованого шару модифікатора на поверхні частинок наповнювачів, має важливий вплив на технологічні властивості ВДФ та експлуатаційні властивості покриттів [211].

Підвищення якості й економічності ВДФ і покриттів вимагає більш повного використання оптичної ефективності пігментів і наповнювачів, особливо на стадії їх диспергування та регулювання взаємодії мінеральної фази з плівкоутворювачем та забезпечення стабільності системи.

Наукове обґрунтування, експериментальне дослідження та впровадження у виробництво ефективного наповнення водних дисперсій полімерів дозволить більш повно використовувати потенціал сировинної бази мінеральних наповнювачів і пігментів українського виробництва, знизити собівартість ВДФ і підвищити експлуатаційні властивості покриттів.

Модифікування поверхні наповнювачів є одним з основних методів надання їм специфічних властивостей. Під час модифікування має здійснюватися регулювання фізико-хімічних властивостей поверхні як гідрофільних, так і гідрофобних частинок, що забезпечує максимальну сумісність їх із полімерним середовищем [215, 216].

Серед різних методів модифікування наповнювачів хімічного [217, 218], механохімічного [219] та радіаційно-хімічного [220] значне місце посідає адсорбційне модифікування за допомогою ПАР. Цей метод особливо ефективний, тому що відповідним підбором складу і структури ПАР (змочувачів і диспергаторів) можна регулювати зміну властивостей модифікованих поверхонь. Він найбільш зручний та легко здійснений і в технологічному розумінні завдяки високій ефективності дії малих добавок ПАР і простоті процесу модифікації [211].

Адсорбційне модифікування здійснюється за рахунок адсорбції аніонактивних ПАР на пігментах і наповнювачах з основним характером поверхні (оксид цинку, карбонати кальцію тощо), катіонактивних ПАР на поверхні матеріалів з кислотним характером (каоліни, діатоміт тощо) та обох видів ПАР на поверхні, яка має амфотерні властивості (діоксид титану). Чисто фізичний характер адсорбції ПАР спостерігається при протилежному поєднанні твердої фази і модифікатора [221].

Залежно від типу сил, що виникають у процесі адсорбції, розрізняють фізичну і хімічну адсорбцію (хемосорбцію). Фізична адсорбція визначається силами Ван-дер-Ваальса (індукційними, орієнтаційними, дисперсійними), а також гідрогеновими зв'язками. Енергія сили, що виникає при фізичній адсорбції, незначна, тому вона є зворотною, а енергетичний стан адсорбованих молекул порівнюваний зі станом вільних.

Хемосорбція може відбуватися в результаті хімічної взаємодії між поверхнею пігменту або наповнювача і молекулами плівкоутворювача і вимагає певної енергії активації. Хемосорбція може бути зворотною та незворотною і, на відміну від фізичної адсорбції, не залежить від тиску. Проте чітко розмежувати і відрізнити ці два процеси на практиці не завжди можливо [176, 214].

На сьогодні відомі й описані декілька теорій, що пояснюють виникнення і сутність адсорбції й описують процеси, які відбуваються при ній. Найбільш відомими є теорії

адсорбції Фрейдліха, Ленгмюра, Брунауера–Еммета–Теллера. Остання є найбільш визнаною, теоретично і практично обґрунтованою [61, 63].

Відомі дані свідчать про вплив ПАР на структуру полімеру як в об'ємі, так і на модифікованій поверхні, що відображається і на фізико-механічних властивостях плівок. При цьому встановлено різко виражену залежність дії ПАР від молекулярної природи вуглеводневого радикала. Конформаційні зміни в полімерах проявляються тільки при використанні близьких до полімеру за молекулярним складом ПАР. Така залежність може бути використана для раціонального регулювання властивостей наповнених покриттів.

Досліджено й детально описано механізм формування адсорбційних шарів на поверхні пігментів і наповнювачів при їх диспергуванні у розчинах полімерів при виготовленні ЛФМ на органічних розчинниках або у розплавах полімерів при отриманні виробів з пластичних мас [93–96, 98, 211].

Використовувати ПАР рекомендують у середовищах, які адсорбційно не взаємодіють з наповнювачем, а також із тих, що містять плівкоутворювачі, які адсорбуються на поверхні пігментів і наповнювачів та сприяють стабілізації дисперсій [222, 223].

Диспергування і стабілізацію диспергованих наповнювачів і пігментів у водному середовищі можна забезпечити, використовуючи сполуки, здатні протидіяти процесу флокуляції за рахунок створення на поверхні мінеральної фази йонно-електростатичного або стеричного бар'єрів [33, 55].

Диспергатори і стабілізатори здатні, адсорбуючись на поверхні наповнювачів і пігментів, бути зв'язуючою ланкою між частинками мінеральної фази та молекулами плівкоутворювача. Правильний підбір диспергаторів і стабілізаторів важливий під час розроблення і виробництва ЛФМ на основі водних дисперсій полімерів, оскільки плівкоутворювач у цьому випадку не може створювати адсорбційно-сольватні шари (оболонки) на поверхні пігментів і наповнювачів, як це відбувається при диспергуванні в розчині плівкоутворювача в органічних розчинниках [41, 54, 148].

Диспергування у середовищі ПАР дозволяє створити адсорбційний шар на поверхні мінеральних наповнювачів. Адсорбуючись на активних центрах наповнювачів, ПАР розташовуються у лакофарбове середовище, забезпечуючи формування проміжного зв'язуючого шару між мінеральною фазою і полімерним середовищем.

Проте, зважаючи на високу розчинність у воді більшості диспергаторів для ВДФ (поліфосфати, полікарбоксилати), перевищення їх концентрації може призвести до підвищення водопоглинання, внаслідок чого – до зниження водостійкості покриттів, стійкості до вологого стирання, погіршення інших властивостей.

Таким чином, повинен бути визначений оптимум концентрації ПАР, який дозволить забезпечити ефективне диспергування наповнювачів і пігментів, стабілізацію утвореної дисперсії та забезпечення високих експлуатаційних властивостей покриттів.

Зважаючи на викладене, актуальним науковим і практичним завданням є підбір диспергаторів (ПАР), визначення їх оптимальної концентрації для конкретних наповнювачів і пігментів та забезпечення поєднання з водними дисперсіями полімерів для ефективної їх сумісної роботи у покритті.

Як відомо, оптимальна концентрація ПАР залежить від багатьох факторів, основними з яких є властивості поверхні наповнювачів, а саме: фізико-хімічні, розмір та форма частинок, питома поверхня тощо.

Широко розповсюдженим способом визначення оптимальної концентрації змочувачів і диспергаторів є знаходження мінімальної в'язкості та/або седиментації водної дисперсії пігменту чи наповнювача з різним вмістом ПАР [33, 224].

Одним із способів модифікування наповнювачів є нанесення апретів на їх поверхню для створення перехідного шару між ним і полімерною матрицею. Навіть невелика кількість апрету (близько 0,1–0,5 мас. %), нанесена на поверхню наповнювача, покращує технологічні властивості матеріалів [211, 168].

Велика група апретів – це кремнійорганічні сполуки, у складі яких є вільні силанольні групи $R\equiv Si - OH$ або групи, в яких гідроген заміщений лужним металом $R\equiv Si - OM$ ($M=Na, K$). Використання цих сполук дає можливість значно покращити властивості наповнених полімерних матеріалів і особливо їхню стабільність у процесі експлуатації у вологих умовах [86, 87] завдяки утворенню термічно та гідролітично стійких зв'язків між наповнювачем і полімерною матрицею.

Відомі такі кремнійорганічні апрети для модифікування наповнювачів:

- пари летких кремнійорганічних мономерів;
- водорозчинні кремнійорганічні модифікатори;
- водні емульсії кремнійорганічних олігомерів і полімерів та інші [84, 85].

Перспективним для модифікації наповнювачів у складі ВДФ є застосування гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини (водний розчин метилсиліконату калію – ГКЖ-11к). Так, при введенні ГКЖ-11к у систему каолін–вода змінюються гідрофільні, йоннообмінні та адсорбційні властивості твердої фази. При цьому змінюються дзета-потенціал, загальна обмінна ємність, теплота змочування, набухання та відбувається гідрофобізація частинок каоліну [168].

Встановлено, що при введенні ГКЖ-11к до складу ВДФ підвищується гідрофобність отриманих із них покриттів, покращується адгезія [187].

Особливості формування покриттів з ВДФ. Плівкоутворення з водних дисперсій полімерів протікає значно складніше, ніж для розчинів, і розглядається як процес ліквідації міжфазової межі полімер–середовище на пофарбованій поверхні при одночасному видаленні дисперсійного середовища. Зовнішніми ознаками цього процесу є зменшення об'єму і оптичної щільності плівок (для непігментованих матеріалів) і збільшення їх об'ємного електричного опору [41, 65]. Розрізняють три фази плівкоутворення з водних дисперсій, що схематично зображені на рис. 1.16.

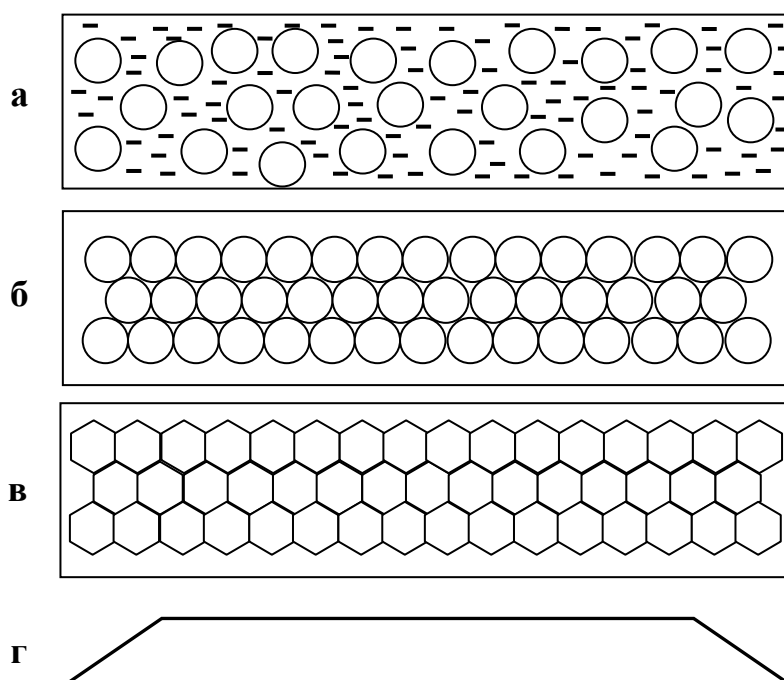


Рис. 1.16. Схема процесу плівкоутворення
з водних дисперсій полімерів [55, 61]

У процесі висихання полімерні частинки дисперсії зближуються (рис. 1.16 а) і по мірі випаровування води, контактуючи одна з одною, утворюють гель (перша фаза – рис. 1.16 б). На цій стадії різко підвищується в'язкість матеріалу, вміст рідкої фази не перевищує 30%, а процес має зворотний характер, оскільки швидкість випаровування води приблизно постійна і близька до швидкості її випаровування з вільної поверхні. Подальше випаровування води призводить до руйнування адсорбційно-гідратних оболонок на поверхні глобул. Під впливом капілярного тиску і поверхневого натягу частинки притискаються одна до одної, сильно деформуючись. Останні втрачають кулясту форму і набувають вигляду щільно укладених ромбічних додекаедрів. Утворюється так звана «несправжня плівка» (рис. 1.16 в – друга фаза плівкоутворення). До цієї точки добре видно межі деформованих частинок. На останній стадії полімерні ланцюги дифундують через межі зіткнення частинок, у результаті чого міжфазова межа ліквідується. Відбувається коалесценція,

за якої полімерні частинки зливаються в точках дотику, утворюючи суцільну плівку (рис. 1.16 г – третя фаза плівкоутворення) [55, 61].

Під час плівкоутворення водорозчинні компоненти (емульгатори і солі) осідають на межах розділу частинок, утворюючи так звану проміжну фазу, тому отримана плівка ніколи повністю не втрачає минулого стану полімерних частинок. На електронних мікрофотографіях покриттів із водних дисперсій можна побачити гексагональну мережу, що нагадує соти [79].

Коалесценція частинок під час формування плівки із полімерних дисперсій відбувається лише за температури, що перевищує МТП, нижче якої полімер знаходиться у склоподібному стані і не здатен утворювати плівку. МТП полімерних дисперсій, як правило, знаходиться в межах від -5 до 25°C . Для водних дисперсій, що застосовуються у складі ВДФ, МТП значно вище. Низьке значення останньої вказує на еластичність полімеру. Вони формують покриття зі зниженими фізико-механічними властивостями. Дисперсії, у яких T_c полімеру вища кімнатної, умовно називають такими, що не піддаються коалесценції. Такі дисперсії потребують зовнішньої пластифікації або додавання допоміжних речовин – коалесцентів (органічних розчинників з високою температурою випаровування), які дозволяють знизити температуру плівкоутворення [33].

Критерієм оцінки температури формування покриття орієнтовно може служити T_c полімеру, тобто плівкоутворення можливо за температур, близьких або вище T_c .

Плівкоутворення дисперсій з малим розміром частинок протікає більш рівномірно, ніж грубих дисперсій аналогічного хімічного складу. Крім того, дисперсії з дрібними частинками мають більш низьку МТП, утворюють покриття кращої якості, з більш високою водостійкістю і блиском. Тому дисперсії акрилових співполімерів для ВДФ повинні мати частинки діаметром 100–200 нм.

Значення МТП звичайно нижче T_c полімеру. Різниця між ними найбільш помітна для дисперсій полярних співполімерів. У цьому випадку спостерігається явище гідропластифікації – пластифікації полімеру за рахунок розм'якшення поверхні частинок водою. Внаслідок цього полярні дисперсії мають МТП приблизно на 15°C нижче, ніж неполярні за однакової T_c .

Для отримання міцних плівок високої якості за кімнатної температури на основі дисперсій «твердих» співполімерів з $T_c > 20^\circ\text{C}$ зазвичай використовують тимчасові пластифікатори – коалесценти, які випаровуються після завершення плівкоутворення. На відміну від справжніх пластифікаторів, які також застосовуються для зниження МТП, коалесценти не залишаються у плівці.

Важливу роль у процесі плівкоутворення відіграє сумісність коалесцентів з частинками дисперсії і їх розчинююча здатність. Гідрофобні коалесценти (уайт-спірит, Texanol, Dowanol та інші) добре взаємодіють з полімерами, розм'якшуючи і пластифікуючи їх у більшій мірі, ніж гідрофільні розчинники, які спочатку присутні у водній фазі. Гідрофільні розчинники, такі як етилен- або пропіленгліколь не мають пластифікуючої дії і майже не впливають на зниження МТП плівкоутворювача, але уповільнюють процес випаровування води, що призводить до зниження швидкості плівкоутворення і збільшення так званого «відкритого часу». Останній параметр особливо важливий для ВДФ для зовнішніх робіт [202].

Розчинники з високою температурою кипіння залишаються в плівці протягом декількох тижнів або місяців. Недоліком їх застосування є тривале повне затвердіння покриття: кінцеві властивості покриття, такі як твердість і ударостійкість досягаються через 28–30 діб після нанесення.

Процес плівкоутворення з ВДФ повинен протікати протягом тривалого часу за температури, що перевищує МТП, оскільки у таких умовах формується суцільне прозоре покриття, здатне витримувати механічні навантаження. Якщо процес випаровування води протікає за температури, нижчої МТП, то утворюється каламутна плівка, яка розтріскується або навіть обсипається.

Розділ 2

СУЧАСНІ АСПЕКТИ ЗАСТОСУВАННЯ ВІТЧИЗНЯНИХ МІНЕРАЛЬНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

2.1. Склад, будова та властивості карбонатів кальцію і каолінів

Властивості наповнювачів у складі ВДФ і покриттів визначаються їх структурою, яка впливає на колір, покривність та інші характеристики [38, 80].

Карбонатні наповнювачі, зокрема карбонат кальцію, є найбільш часто застосовуваним наповнювачем ВДФ. У країнах ЄС карбонат кальцію у формі кристалічного мармуру й аморфної крейди становить 80–90% всіх використовуваних наповнювачів [20, 116]. В Україні близько 55% всієї тонкодисперсної крейди застосовується для наповнення пластичних мас [167].

У природі карбонат кальцію (CaCO_3) переважно складається з мінералу кальциту – безкольорових кристалів гексагональної сингонії, стійких до температури плавлення. Зустрічаються також ромбічна (арагоніт) та несправжня гексагональна модифікації, які, відповідно, за температури 327–427° С і 567° С переходять у кальцит. Кальцит широко розповсюджений у природі та є головним породоутворюючим мінералом карбонатних порід (крейди, вапняку, мармуру). Арагоніт зустрічається рідше [232].

Головним призначенням карбонатів кальцію на перших етапах їх використання як наповнювачів було зниження вартості ВДФ. По мірі виявлення і вивчення особливих властивостей наповнювачів, що сприяють покращенню технологічних властивостей фарб і збільшенню довговічності покриттів, значення наповнювачів як функціональних пігментів постійно зростає [33].

Найбільш перспективними в Україні для застосування у складі ВДФ є природна осадова крейда, зважаючи на велику кількість крейדיх кар'єрів, практично необмежені запаси, значні обсяги видобування. Поклади мармуру метаморфічного походження в Україні досить обмежені [118].

На сьогодні у виробництві ВДФ застосовуються дві основні форми карбонату кальцію, ідентичні за своїм хімічним складом, але різні за способом отримання – природний і хімічно осаджений.

Природний карбонат кальцію (англ. Ground Calcium Carbonate – GCC) має найбільше застосування практично у всіх галузях промисловості. У свою чергу поділяється на три види: природна крейда, вапняк, мармур [20, 233].

Природна крейда – мінеральна осадова порода біогенного походження (складається з мушлей молюсків і скелетних частин мікроорганізмів). Вік приблизно 80–110 млн років. Вапняк – більш ущільнена мінеральна осадова порода, що складається з мушлей молюсків та інших безхребетних (вік приблизно 110–150 млн років). Мармур – щільно зцементована перекристалізована крейда і вапняк, сформований під дією високого тиску і температури [105, 232].

Карбонат кальцію у природній крейді має мікрокристалічну будову, а у мармурі – крупнокристалічну. Наповнювач, отриманий розмелюванням мармуру, характеризується високою чистотою і, на відміну від інших природних карбонатів кальцію, не містить карбонату магнію.

Кристалічна решітка природної крейди (арагоніту) ромбічна; вапнякового шпату – тригональна; ХОК – кубічна; гідратованого карбонату кальцію $\text{CaCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – моноклинна. Тип кристалічної решітки може впливати на коефіцієнт заломлення світла, активність стосовно до плівкоутворювача та інших компонентів ВДФ [20].

Найбільш широкого розповсюдження в Україні набуло видобування крейди осадового походження з кар'єрів. Це пов'язано з великою поширеністю відкладень крейдяного періоду в геологічній будові нашої країни [116, 228].

Основними перевагами карбонатних наповнювачів на основі природної осадової крейди вітчизняного виробництва є стабільність хімічного складу, висока дисперсність, форма частинок, наближена до сферичної, достатньо легко диспергування у воді та водних дисперсіях полімерів, низька твердість початкової сировини (1 за шкалою Мооса). До недоліків слід віднести вміст більшої кількості домішок (оксиди заліза, карбонат магнію тощо), відносно низьку білизну (до 87%) порівняно з карбонатами метаморфічного походження. Проте цей недолік усувається шляхом використання оптичних відбілювачів та білих пігментів, зокрема діоксиду титану [117, 234].

Основною властивістю, яка зумовлює сферу застосування крейди, є дисперсність або характеристика гранулометричного складу (particle size distribution), що визначає розподіл частинок за розмірами. На важливість цього параметра вказує його використання у назвах вітчизняних і закордонних марок наповнювачів (ACF-5Н, КН-5, КН-10, Omyacarb 3-КА, Turcarb 3, Nigcal 20, Normcal 2 тощо) [20, 235].

Хімічний склад є також дуже важливою характеристикою карбонатних наповнювачів. Основний вплив відіграє вміст у сировині карбонату кальцію, карбонату магнію, оксидів феруму і кількість речовин, не розчинних у соляній кислоті. Чим вищий вміст CaCO_3 , тим вища якість наповнювача. Ідеальним за хімічним складом можна назвати карбонатний наповнювач, в якому оксиди феруму відсутні, а вміст карбонату магнію не перевищує 0,1% [197].

Крейда має значні перспективи для застосування як наповнювач і білий пігмент у ВДФ. Головною перевагою крейди як наповнювача є висока світлостійкість, здатність знижувати внутрішні напруги в покриттях та запобігати розтріскуванню покриття в процесі експлуатації [84, 201].

Як наповнювач полімерних матеріалів карбонат кальцію застосовується у вигляді: очищеного меленого карбонату кальцію, який отримується сухим способом з неочищеного меленого карбонату кальцію, та неочищеного крупнозернистого карбонату кальцію; карбонату натрію; осажденного в процесі отримання гідроксиду натрію; отриманого методом рекарбонізації карбонату кальцію з поверхневою обробкою частинок; диспергованого у рідких середовищах [231].

Очищений мелений карбонат кальцію – це білий порошок з низьким показником заломлення світла, що дає змогу отримувати на його основі матеріали практично будь-якого кольору: від білого – у випадку використання як пігменту діоксиду титану, до чорного – у випадку використання технічного карбону [80, 99].

У технології отримання наповнювачів з природної осадової крейди можна виділити такі стадії: подрібнення великих шматків

до частинок розміром до 75 мкм у дробарках або на вальцях; подрібнення в шаровому або бігунковому млині до частинок, які проходять через сито з діаметром отворів 147 мкм; флотація для видалення домішок; мокре чи сухе розмелювання без домішування або з домішуванням речовин, які сприяють більш швидкому подрібненню; фракціонування, яке ретельно контролюється, видалення твердих домішок, сушіння, операції тонкого помелу з отриманням порошоків з середнім розміром частинок близько 1–10 мкм [63, 104].

Хімічно осаджену крейду (ХОК, англ. Precipitated Calcium Carbonate) отримують штучно. За даними Calcium Carbonate Association ХОК має менше застосування, ніж природна, однак за рахунок зростання якісних показників (підвищений вміст CaCO_3 , зростання білизни, підвищення дисперсності, зниження вмісту домішок тощо) її частка в світовому споживанні постійно збільшується, особливо за останні десять років. Найбільший приріст ХОК спостерігається у виробництві паперу, пластмас, ЛФМ [237].

ХОК містить мало або зовсім не містить сполук силіцію та домішок інших металів. У процесі виробництва ХОК можна отримувати наповнювачі різної форми і розмірів частинок. За недостатнього промивання ХОК може мати підвищений вміст водорозчинних солей [238].

Дрібнодисперсна ХОК дає змогу регулювати стікання фарб з вертикальних поверхонь, запобігає осіданню пігментів, сприяє збереженню блиску покриття [147, 236]. Суттєвими недоліками ХОК є висока оліємісткість, що зумовлює підвищену адсорбційну здатність до плівкоутворювача, отже, низьке значення КОКП [200, 234]. Наповнені ХОК покриття мають нижчу атмосферостійкість порівняно з природними карбонатами кальцію [160].

Виробником ХОК в Україні є ТОВ «Реактив» (м. Слов'янськ, Донецька обл.). Застосування ХОК як наповнювача ВДФ обмежується високою вартістю, яка на ринку України у 3–5 разів перевищує вартість природної крейди осадового походження [116].

Відомі розробки нанофункціональних карбонатів кальцію для ВДФ. Вихідною сировиною для його виробництва є природний карбонат кальцію. За допомогою хімічної модифікації тверді частинки перетворюються в аморфні, які мають абсолютно іншу морфологію, включаючи структуру пор. Такі мінеральні наповнювачі називають модифікованим карбонатом кальцію. За рахунок нанорозмірних частинок та специфічної морфології поверхні модифікований карбонат кальцію підсилює розсіювання світла, в результаті чого підвищується покривність і матовість покриттів [239, 240].

Природна осадова крейда знаходить широке застосування як наповнювач композиційних матеріалів завдяки цінному поєднанню таких властивостей, як нетоксичність, безпечність, відсутність запаху, низька твердість за шкалою Мооса, простота регулювання розподілу частинок за розмірами, можливість нанесення покриттів на поверхню частинок, легкість розподілення частинок наповнювача в більшості полімерів, здатність очищувати поверхню технологічного оснащення в процесі переробки, здатність зменшувати усадку під час формування, відносно низька жорсткість композицій навіть за високого ступеня наповнення та інші [20, 82, 84, 86].

Проте на сьогодні наповнювачі з природної крейди практично не використовуються у виробництві ВДФ в Україні, незважаючи на зазначені переваги [116, 241].

Завдяки гідрофільній поверхні карбонати добре змочуються та диспергуються, мають порівняно низьку оліємісткість, високу атмосферостійкість, характеризуються достатнім ступенем білизни, мають невисоку густину. Найбільше застосування знаходить карбонат кальцію як наповнювач ВДФ у вигляді природних матеріалів (крейда, вапняк, мармур) та хімічно осадженої крейди [147].

Розмір частинок карбонату кальцію залежно від родовища та способів подрібнення може коливатися від 0,05 до 75 мкм, для осаджених сортів крейди – 0,05–0,35 мкм, оліємісткість у межах від 5 до 70 г/100 г; показник заломлення світла від 1,48 до 1,65; густина приблизно 2700 кг/м³.

З кристалічного світлого мармуру отримують спеціальні марки карбонату кальцію (кальцити), які мають високий коефіцієнт відбиття, низьку оліємісткість, значно меншу гідрофільність та хімічну активність порівняно з крейдою (білизна – 92%, оліємісткість – 15 г/100 г) [150, 242].

Головною перевагою крейди як наповнювача є висока світлостійкість, здатність знижувати внутрішні напруги в покриттях та запобігати розтріскуванню в процесі експлуатації. Мелений мармур (мікрокальцит) використовується для отримання світлих атмосферостійких покриттів, особливо в тих випадках, де необхідна підвищена міцність та твердість (фарби для маркування, дорожні тощо) [243].

Карбонатні наповнювачі мають протикорозійну дію, яка ґрунтується на тому, що в корозійній комірці під лакофарбовим покриттям утворюється концентрація гідроксильних йонів, достатня для переведення заліза в пасивний стан, але не перевищує концентрацію, за якої стає можливим гідроліз плівкоутворювачів. Важливу роль в атмосферостійкості покриттів відіграє висока змочуваність та диспергування карбонатів, що забезпечує добре обволікання частинок наповнювача плівкоутворювачем. Карбонати забезпечують більш високий ступінь диспергування лакофарбових композицій, покращують декоративний вигляд покриттів на їхній основі, підвищують продуктивність диспергуючого обладнання [244].

Понад 400 природних представників силікатів утворюють надзвичайно широке коло природних мінералів, а також штучно синтезованих речовин неорганічної природи. До складу силікатів обов'язково входять атоми Силіцію та Оксигену, які з'єднуються з атомами інших елементів, переважно Калію, Алюмінію, Натрію, Титану, Цирконію, Феруму, Хрому, Мангану та інших [245, 246].

До природних силікатів належать силікат магнію – тальк; алюмінію – каолін, бентоніт; алюмінію і калію – слюда; силікат кальцію – воластоніт та інші. Каолін є найбільш поширеним силікатним наповнювачем в Україні [247].

Каолін – це глина, яка складається переважно з чистого каолініту або споріднених глинистих мінералів аналогічного складу, що має в природному або збагаченому стані білий колір і придатна для подальшого використання у виробництві кераміки, паперу, ЛФМ тощо. Розрізняють два основних типи каолінів: первинні і вторинні [168].

Первинні каоліни (елювіальні, залишкові) залягають на місці виникнення. Вони є кінцевим продуктом вивітрювання польовошпатових порід, вихідних кристалічних порід магматичних і метаморфічних, перш за все кислого і середнього складів, а також більшої частини порід основного складу. Рідше зустрічаються як продукт вивітрювання з різного ступеня розкристалізованих вулканічних порід, у тому числі вулканічних стекел подібного хімічного складу або осадових порід.

Первинні каоліни здебільшого переважають в Україні, їх основні запаси пов'язані з каоліновою провінцією Українського щита, де відомо більше 1000 родовищ і проявів різного масштабу.

Генетичний поділ первинних елювіальних каолінів обумовлений виникненням, мінеральним та хімічним складом вивітрюваних порід, які в значній мірі впливають на вміст та властивості каолінів. Виділяють три основні типи каолінів за вивітрюванням материнських порід – магматичних, метаморфічних і осадових.

Серед первинних найбільш поширені і мають промислове значення каоліни, утворені з гранітів і метаморфічних гнейсів (причому дуже часто вони залягають спільно). Як приклад можна назвати каоліни відомих промислових родовищ: Просянівського, Глуховецького, Турбівського, Єленинського, Полетаєвського, Олексіївського.

Для багатьох первинних каолінів, що утворилися за добре розкристалізованих порід, характерна успадкована структура материнських порід, що збереглася завдяки каолінітовим псевдоморфозам перетворення і залишковим мінералам [168].

Каолін повністю або частково складається з мінералу каолініту. Основний структурний елемент каолініту (двоповерховий каолінітовий шар) складається з двох сіток: силіцій-оксигенової тетраедричної та алюмогідроксидоксигенової октаедричної, поєднаних в єдиний шар (пакет) таким чином, що вершини тетраедрів дотичні до вершин октаедрів, маючи загальні атоми Оксигену. Структурна формула каолініту $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, або $Al_4Si_4O_{10}(OH)_8$ [232]. Схематично структура каолініту зображена на рис. 2.1.

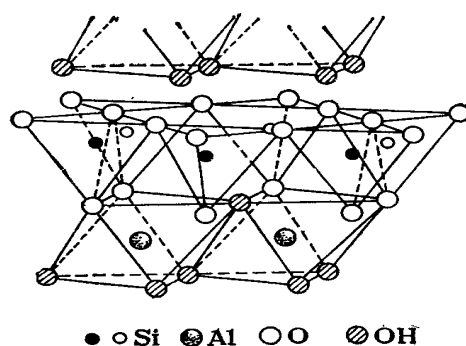


Рис. 2.1. Схематичне зображення структури каолініту [168, 248]

Добре сформовані частинки каолініту мають вигляд гексагональних пластинок. У природі ці пластинки складаються в «стопки» або «книжки». Оскільки індивідуальна частинка каолініту має кисневмісну поверхню, з одного боку, і гідроксильну поверхню – з іншого, вона міцно з'єднана з частинками вище і нижче за неї. Це робить розщеплення про шарків більш складним процесом, ніж для інших плоских силікатних наповнювачів – тальку і слюди.

Найважливішою структурною одиницею каоліну як представника силікатів є силіцій-оксигеновий тетраедр SiO_4 , в центрі якого знаходиться атом Силіцію, оточений чотирма атомами Оксигену на вершинах тетраедра. Внутрішня структура силікатів залежить від поєднання тетраедрів один з одним і визначається типом (способом) їх об'єднання у більш складні структури [248].

Аналіз будови пакетів каоліну показує, що зовнішні площини складаються із атомів Оксигену, що надає їм жирності на дотик, здатності до ковзання і укладання паралельно один до одного. Таке упакування частинок у покритті є найбільш щільним і створює черепичне перекриття зазорів (тріщин) між шарами, що знижує газо-, водо- і світлопроникність покриттів, підвищує їх твердість і атмосферостійкість, попереджає утворення наскрізних тріщин [249].

Силікати відрізняються за властивостями, але усі мають добру стійкість до дії кислот (виняток – воластоніт) і погану або добру стійкість до дії лугів залежно від місця розташування атома Силіцію у кристалічній решітці [20, 93, 250].

Йони Si^{4+} , Al^{3+} , Mg^{2+} , K^+ , OH^- та інші, що знаходяться на бокових частинах пластин – зламах пакетів, активно взаємодіють як з функціональними групами плівкоутворювачів і модифікаторів, так і сусідніми частинками, утворюючи коагуляційні ланцюгові і сітчасті структури, що надають лакофарбовим системам підвищену в'язкість і тиксотропність [63, 251, 251].

Кислотність силікатів, як правило, пов'язують з наявністю Si-OH -груп на їхній поверхні. Катіоннообмінна здатність шаруватих силікатів у нейтральному середовищі викликана нестехіометричним та ізоморфним заміщенням в окта- і тетраедричних шарах їхніх структур, а також розірваними зв'язками на бокових гранях кристалів. Силанольні групи мінералів мають слабкі кислотні властивості і в лужному середовищі підвищують катіоннообмінну здатність. Гідроксильні групи основного характеру (Al/Fe-OH) спричиняють аніонний обмін. При дегідратації шаруватих дисперсних силікатів на їхніх гранях виникають координаційно-ненасичені Al^{3+} , Fe^{3+} та Mg^{+2} –йони, які є кислотними центрами Льюїса [252, 253].

Важливими критеріями відбору природних силікатів для їх використання у складі ВДФ є відносна доступність і поширеність, низький вміст домішок (кварцу, оксидів феруму, магнію тощо), білизна, здатність до диспергування у водному середовищі, сумісність з плівкоутворювачем та іншими компонентами фарби [106, 113, 254].

Як природні силікатні наповнювачі ЛФМ широко застосовуються каолін, тальк, слюда [20, 255]. Найбільш перспективним силікатним наповнювачем ВДФ українського походження є каолін, зважаючи на значні поклади родовищ та наявність потужностей з виробництва наповнювачів відповідної якості [198, 199].

Переважає більшість вироблених в Україні каолінів використовується у керамічній, косметичній, гумово-технічній, целюлозно-паперовій та інших галузях промисловості. Зважаючи на перспективність каолінів як наповнювачів композиційних матеріалів, актуальним є застосування цих матеріалів у виробництві ВДФ [247].

Мелені і класифіковані марки каоліну можуть містити незначну кількість родинних пластинчастих силікатів (слюди, іліту, хлориту, смектиту) і кварц. Більшість каолінів, які використовуються в лакофарбовій промисловості, є збагаченими для видалення цих мінеральних домішок. Каолін має плоску структуру, і його роль у покриттях визначається впливом на фізико-механічні та оптичні властивості покриттів.

Лакофарбові марки каолінів поділяються на звичайні (гідратовані, повітряно-фракціоновані) і кальциновані. Звичайні каоліни структурно немодифіковані і зберігають свої гідрофільні поверхневі гідроксили, тобто кристалізаційну воду. Більшість звичайних каолінів, що використовуються в ЛФМ у США і Європі, є відмитими [169, 256].

Популярність каоліну як наповнювача ВДФ зростає завдяки його здатності підвищувати фізико-механічні властивості, стійкість до утворення тріщин, покращувати оптичні властивості та покривність покриттів, тим самим знижувати вміст діоксиду титану [257].

Аналіз літератури показав, що у складі ВДФ можна використовувати лише збагачені каоліни [131, 247]. Розрізняють два основні способи збагачення каолінів: сухий і мокрий [168].

В основу технології сухого збагачення покладена класифікація (сепарація) зерен каоліну за розмірами у повітряному потоці для зниження кількості домішок та отримання

потрібного розподілу за розмірами. Недоліками сухого збагачення є часткова дегідратація і втрата пластичності каоліну у зв'язку з високою температурою сушіння та тонкодисперсного каоліну з повітряним потоком, значна кількість домішок та інші [258].

Мокре збагачення відбувається у водному середовищі шляхом диспергування глини у воді з наступним центрифугуванням або гідроциклонуванням для видалення домішок і отримання необхідного розподілу частинок за розмірами. Відмиті марки каоліну часто обробляють для поліпшення їх білизни, що включає хімічне відбілювання та/або високоінтенсивну магнітну сепарацію для видалення залізних, титанових та інших фарбувальних домішок [259].

В Україні каоліни збагачують сухим і мокрим способом. ТОВ «АКВ «Українське каолінове товариство» (смт. Глухівці Вінницької обл.) виготовляє каолін сухого збагачення марок П-1, П-2 та П-3 згідно з ГОСТ 21285-75 та марки ЛКС (ТУ У 00282027.004.200); каолін мокрого збагачення марок КС-1 (ГОСТ 21286-82), КН-77, КН-80, КН-83, КП-85 (ГОСТ 19285-73) та інші. ТОВ «Проско Ресурси» (смт. Просяна Дніпропетровської обл.) виготовляє каолін сухого збагачення марок П-2 та П-3 (ТУУ 14.2-00282033-003-2001), КВФ-90, КНФ-86 (ТУУ 14.2-24228943-001:2007) та інші; каолін мокрого збагачення КС-1, КЭ-2, КФ-2, КФ-3, КН-83 та інші.

Деламінований каолін одержують шляхом перетирання грубих фракцій, отриманих під час відмивання м'яких глин. При цьому каолінітові стопки розшаровуються на тонкі, широкі індивідуальні пластинки, за рахунок чого поліпшується яскравість, світлорозсіюючі та бар'єрні властивості.

Асортимент наповнювачів на основі каолінів може бути розширеним за рахунок їх модифікації. Наприклад, отримано марки з покриттям для легкості диспергування у воді [214].

Гідрофільні, йоннообмінні та адсорбційні властивості каоліну змінюються під час введення в систему каолін–вода тих чи інших компонентів або через зовнішні впливи. Так, введення кремнійорганічних полімерів, наприклад, ГКЖ-11к, призводить

до гідрофобізації частинок твердої фази, що зумовлює підвищення водовідштовхувальних властивостей покриттів з ВДФ. При цьому змінюються дзета-потенціал, загальна обмінна ємність, теплота змочування, набухання [168, 187].

Проте, незважаючи на зазначені переваги, природна осадова крейда та каоліни практично не використовуються вітчизняними підприємствами як наповнювачі сучасних ВДФ через відсутність комплексних досліджень властивостей цих матеріалів [120, 227].

Дослідження властивостей карбонатів і силікатів найбільших родовищ України дозволить максимально реалізувати потенційні можливості цих матеріалів як мінеральних наповнювачів у складі ВДФ.

Хімічний склад є однією з найважливіших характеристик мінеральних наповнювачів ВДФ, що визначається співвідношенням основних породоутворюючих мінералів і наявністю домішок [247].

Карбонати кальцію різних родовищ відрізняються за хімічним складом залежно від походження, родовища, способу отримання тощо. Шкідливими домішками у карбонатах є оксиди феруму і титану, які знижують білизну, а також оксиди мангану, сульфур тощо [197].

За хімічним складом карбонатні породи є однорідними в межах родовища і відрізняються за основними елементами в незначних межах. Некарбонатна частина найчастіше представлена кварцом, польовими шпатами, опалом, халцедоном та іншими. Вміст некарбонатних порід невеликий, але вони значно ускладнюють отримання високоякісного наповнювача. Головним показником крейди і наповнювачів на її основі є високий вміст карбонату кальцію і низька кількість домішок оксидів феруму, силіцію та інших елементів.

З метою оцінки придатності карбонатів кальцію для використання як наповнювачів ВДФ з використанням незалежних методів комплексного фізико-хімічного аналізу проведено порівняльні дослідження природної крейди основних вітчизняних виробників та ХОК із меленими мармурами закордонного виробництва, які представлені на ринку України і традиційно використовуються у виробництві ВДФ.

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу осадової крейди українських родовищ (табл. 2.1) свідчать, що найвищий вміст кальцію становить 98,3% у гідрофобної крейди АСФ-5Н виробництва АПП «Надра». Високим вмістом Кальцію (більше 98%) також характеризуються крейди марок МТД та гідрофобна виробництва Сумиагропромбуд (САПБ), марок ММС-1 та ММС-2 виробництва Вовчоярівського крейдяного кар'єру (ВКК) та СІС «Сода». Найнижчий вміст Кальцію у крейди Н.-Сіверського ЗБМ – 96,8%.

Вміст Феруму та його оксидів є важливим для карбонатів, оскільки впливає на їх білизну. За результатами проведених досліджень (табл. 2.1), найвищий вміст Феруму (0,6%) було виявлено в карбонатах Вовчоярівського крейдяного кар'єру марок КН-5 та ММ, а найнижчий (0,2%) – у гідрофобної крейди виробництва САПБ та АПП «Надра». Низьким вмістом Феруму також характеризуються крейди СІС «Сода», Н.-Сіверського ЗБМ, Слов'янського КВЗ. Дані щодо вмісту Феруму в крейдах корелюють з даними стосовно білизни цих матеріалів. Крейди з найнижчим вмістом Феруму мають найвищу білизну.

Таблиця 2.1

Хімічний (елементний) склад крейди українських родовищ за результатами рентгенофлуоресцентного аналізу

Виробник, марка	Елементний склад, мас. %					
	Ca	Fe	Si	Mn	S	Sr
Сумиагропромбуд						
МТД	98,2	0,5	1,0	–	0,1	0,3
ММС-1	97,9	0,4	1,2	0,1	0,1	0,4
ММС-2	97,8	0,4	1,3	0,1	0,1	0,3
Гідрофобна	98,0	0,2	1,2	0,1	0,1	0,4
Вовчоярівський крейдяний кар'єр						
ММС-1	98,0	0,4	1,2	0,1	0,1	0,2
ММС-2	98,0	0,3	1,4	0,1	0,1	0,1
КН-5	97,7	0,6	1,2	0,1	0,1	0,2
ММ	97,1	0,6	1,9	0,1	0,1	0,2

Закінчення табл. 2.1

Виробник, марка	Елементний склад, мас. %					
	Ca	Fe	Si	Mn	S	Sr
СІС «Сода», КНН	98,2	0,3	1,2	0,1	0,1	0,2
АПП «Надра», АСФ-5Н	98,3	0,2	1,0	0,1	0,1	0,4
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	96,8	0,3	2,1	0,1	0,1	0,6
Слов'янський КВЗ, ММС-2	97,8	0,4	1,5	–	0,1	0,2
ТОВ «Реактив», ХОК	98,8	0,1	0,9	–	–	–

Примітка: Na, Mg, P, Zn, Sn, V, Zr – сліди.

Джерело: розроблено автором.

Присутність Силіцію є ознакою наявності в досліджених крейдах кварцу (SiO_2), слюди та інших мінералів, що містять цей хімічний елемент. Вміст Силіцію коливається від 1,0% у крейдах виробництва САПБ марки МТД та АПП «Надра» марки АСФ-5Н, до 2,1% у крейди Н.-Сіверського ЗБМ марки ММС-1.

Особливо варто звернути увагу на хімічний склад ХОК виробництва ТОВ «Реактив». Наповнювач характеризується найвищим вмістом карбонату кальцію (98,8% Ca) та найнижчим вмістом домішок Феруму (0,1%) та Силіцію (0,9%), що є найкращим показником серед вітчизняних карбонатних наповнювачів і співвимірним із дослідженими закордонними аналогами.

Характерною особливістю хімічного складу імпортованих карбонатів кальцію (меленого мармуру виробництва компаній Andcarb, Normcal, Nigcal та інших) є підвищений вміст Кальцію (98,7–99,3 мас. %) порівняно з вітчизняною осадовою крейдою. Вміст Силіцію знижується до рівня 0,6–0,1 мас. %. Ферум, Сульфур і Фосфор присутні у складі не всіх імпортованих карбонатів, а їхній вміст становить, відповідно, 0,1–0,2; 0,1 та 0,2–0,3 мас. %, що є нижчим, ніж у вітчизняних аналогів (табл. 2.2).

Таблиця 2.2

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу меленого мармуру виробництва Туреччини (елементний склад)

Виробник, марка	Елементний склад, мас. %				
	Ca	Si	S	Fe	P
Andcarb 1	98,7	1,0	–	–	0,3
Andcarb 3	99,1	0,8	0,1	–	–
Normcal 2	99,2	0,6	–	0,2	–
Normcal 20	99,1	0,8	0,1	–	–
Nigcal 20	99,3	0,6	0,1	–	–

Джерело: розроблено автором.

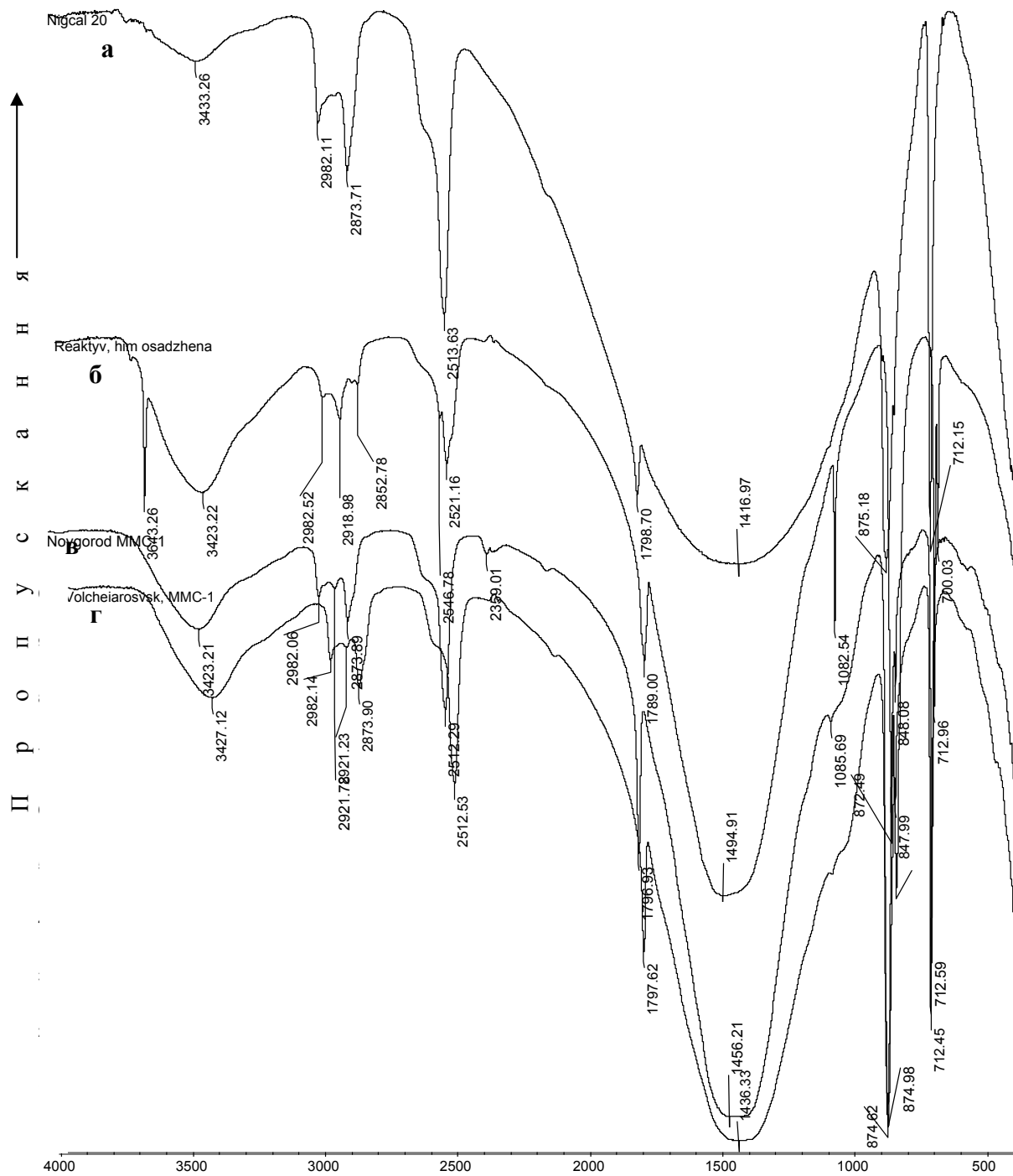
Більш детальне дослідження карбонатних наповнювачів здійснюється з використанням методів ІЧ-спектроскопії. Найбільш типові ІЧ-спектри досліджених карбонатів представлені на рис. 2.2.

Аналіз ІЧ-спектрів карбонатів дозволяє виділити декілька груп характеристичних смуг поглинання. Насамперед це смуги, відповідальні за коливання аніона CO_3^{2-} ($1417\text{--}1456$; $872\text{--}875$; $848\text{--}861$ та $712\text{--}713\text{ cm}^{-1}$), зв'язків C=O ($1789\text{--}1797\text{ cm}^{-1}$), Si-O-Si ($1078\text{--}1087\text{ cm}^{-1}$), C-H ($2340\text{--}2983\text{ cm}^{-1}$) та адсорбованої води ($3422\text{--}3429\text{ cm}^{-1}$) (рис. 2.2).

ІЧ-спектри карбонатів характеризуються наявністю загальних закономірностей, до яких можна віднести присутність чотирьох груп характеристичних смуг поглинання. Передусім це 4–5 інтенсивних піків різної ширини в області $712\text{--}1797\text{ cm}^{-1}$, що відповідають за валентні і деформаційні коливання аніона CO_3^{2-} та деформаційні коливання $1796\text{--}1797\text{ cm}^{-1}$ зв'язку C=O .

Менш інтенсивні смуги поглинання зафіксовані в діапазоні $2512\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$. Вони відповідальні за валентні коливання, а також коливання Гідрогену, зв'язаного з Карбоном та Оксигеном. В цьому випадку виділено переважно три смуги незначної інтенсивності. Слід також вказати на присутність в ІЧ-спектрах карбонатів смуги при 1086 cm^{-1} , характерної для валентних коливань зв'язку Si-O-Si . Інтенсивність їх змінюється в досить широкому діапазоні залежно від марки крейди та родовища (виробника).

Розділ 2. Сучасні аспекти застосування вітчизняних мінеральних наповнювачів водно-дисперсійних фарб



*Рис. 2.2. ІЧ-спектри найбільш типових карбонатів:
 а – Nigcal 20; б – ХОК ТОВ «Реактив»;
 в – ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ; г – ММС-1, ВКК*

Джерело: розроблено автором.

Четвертий вид характеризується досить широкою смугою поглинання відносно невеликої інтенсивності в діапазоні 3426–3442 cm^{-1} . Це деформаційні коливання гідроксильних груп для асоційованих форм. Положення та інтенсивність зазначених смуг поглинання на ІЧ-спектрах вітчизняних природних карбонатів змінюється неоднозначно залежно від виду останніх. Мінімальну їх зміну зафіксовано для смуг поглинання, відповідальних за коливання зв'язків С–Н і частково аніона CO_3^{2-} (діапазон 712–713 та 848–861 cm^{-1}).

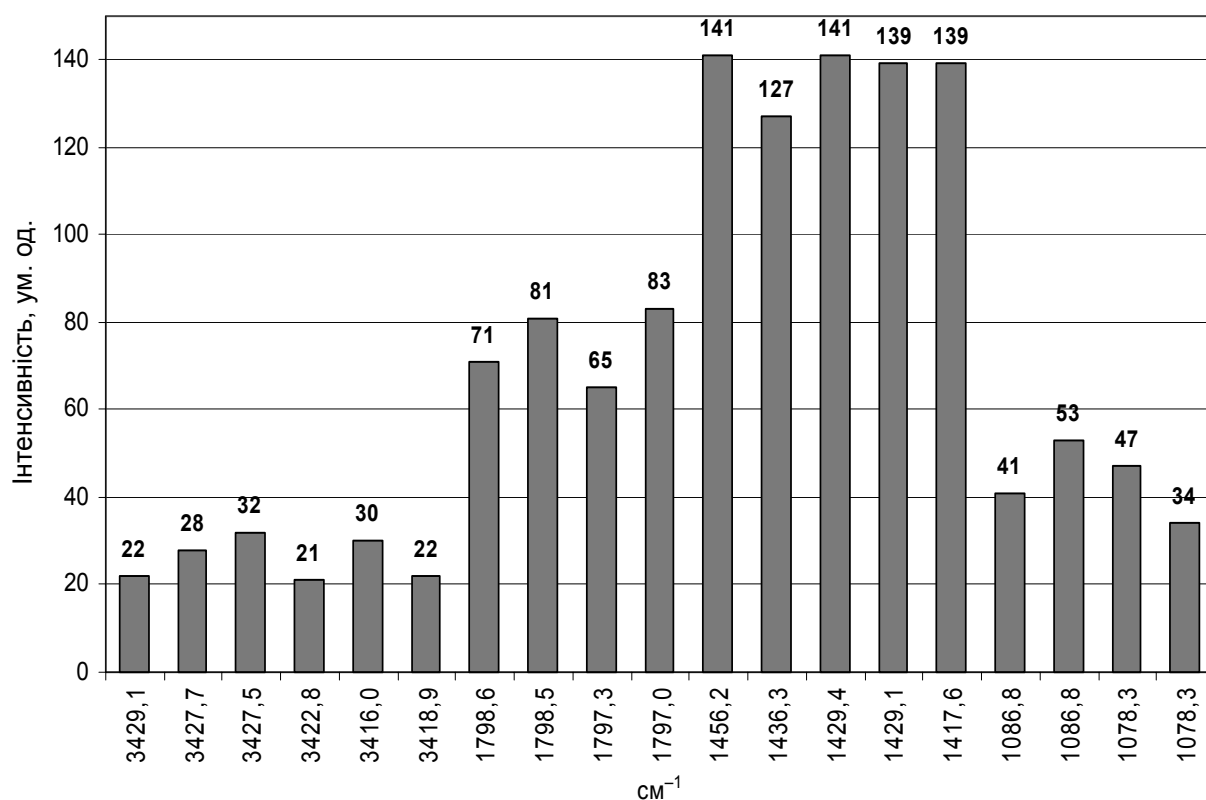
Стосовно смуги поглинання аніона CO_3^{2-} при більших значеннях довжин хвиль, то вони змінюються в діапазоні від 1429,1 cm^{-1} (наповнювач АСФ-5Н АПП «Надра») до 1456,2 cm^{-1} (ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ). Максимальна їх інтенсивність фіксується для останнього, а мінімальна – для крейди ММС-1 виробництва ВКК (рис. 2.2).

Зміщення характеристичної смуги, відповідальної за коливання зв'язку С=О, практично відсутнє, а її максимальна інтенсивність відмічена для Вовчоярівського ММС-2, а мінімальна – для наповнювача виробництва СІС «Сода» (відповідно, 83 та 65 ум. од.).

Про наявність кремнезему у складі вітчизняних карбонатів свідчить присутність в їх ІЧ-спектрах смуги поглинання в діапазоні 1078,3–1086,8 cm^{-1} . Максимальна її інтенсивність відмічена у Вовчоярівського ММС-1 (53 ум. од.), а найменша – у наповнювача АСФ-5Н (34 ум. од.).

Характерною особливістю ІЧ-спектрів турецьких мелених мармурів (рис. 2.3) є відсутність смуг поглинання, відповідальних за валентні коливання зв'язку Si–O–Si. Слід також відмітити стабільну присутність смуг поглинання при 2359 та 2341 cm^{-1} для всіх імпортованих карбонатів, тоді як у вітчизняних перша фіксується тільки в окремих матеріалах. Коливання аніона CO_3^{2-} відбувається у більш вузькому діапазоні частот (1417,6–1429 cm^{-1}), а адсорбованої води останній становить 3416,0–3429,1 cm^{-1} . Зміщення практично відсутні для таких смуг поглинання: 2982,6–2341,0 cm^{-1} ; 1798,6 cm^{-1} ; 875,1 cm^{-1} ; 848,1 cm^{-1} ; 712,6 cm^{-1} .

**Розділ 2. Сучасні аспекти застосування вітчизняних
мінеральних наповнювачів водно-дисперсійних фарб**



*Рис. 2.3. Положення (см⁻¹) та інтенсивність (ум. од.)
характеристичних смуг в ІЧ-спектрах вітчизняних
і закордонних карбонатних наповнювачів:*

- 1 – Омукарб, 5-КА (3429,1 см⁻¹); 2 – ВКК, КН-5 (3427,7 см⁻¹);
 3 – ВКК, ММ (3427,5 см⁻¹); 4 – Слов'янський КВЗ,
 ММС-2 (3422,8 см⁻¹); 5 – Normcal 2 (3416,0 см⁻¹);
 6 – Nigcal 20 (3418,9 см⁻¹); 7 – Normcal 20 (1798,6 см⁻¹);
 8 – Nigcal 20 (1798,5 см⁻¹); 9 – СІС «Сода», КНН (1797,3 см⁻¹);
 10 – ВКК, ММС-2 (1797,0 см⁻¹); 11 – Н.-Сіверський ЗБМ,
 ММС-1 (1456,2 см⁻¹); 12 – ВКК, ММС-1 (1436,3 см⁻¹);
 13 – Nigcal 20 (1429,4 см⁻¹); 14 – АПП «Надра», АСФ-5Н (1429,1 см⁻¹);
 15 – Омукарб 3-КА (1417,6 см⁻¹); 16 – СІС «Сода», КНН (1086,8 см⁻¹);
 17 – ВКК, ММС-1 (1086,8 см⁻¹); 18 – ВКК, ММ (1078,3 см⁻¹);
 19 – АПП «Надра», АСФ-5Н (1078,3 см⁻¹)

Джерело: розроблено автором.

Відмічено зміщення смуги при 3429,2 (Омукарб 5-КА) до 3415,9 (Омукарб 3-КА), а їх інтенсивність мінімальна для Омукарб 5-КА та Nigcal 20 (22), а максимальна для Normcal 2 (30) – для смуги 2873,7, максимальна інтенсивність у Nigcal 20 (20), мінімальна у Normcal 2 (11) (рис. 2.3).

Зафіксовано зміщення смуги при $1429,4 \text{ см}^{-1}$ у Nigcal 20 до $1417,6 \text{ см}^{-1}$ у Отуасарб 3-КА. Мінімальна інтенсивність смуги при $848,1 \text{ см}^{-1}$ відмічена у Normcal 2 (34), а максимальна – у Nigcal 20 (52). Всі інші параметри практично збігаються з вітчизняними карбонатами.

Серед досліджуваних карбонатів за результатами ІЧ-спектрального аналізу дещо відрізняється ХОК виробництва ТОВ «Реактив». Крім описаних вище характеристичних смуг поглинання, на її ІЧ-спектрах з'являється нова смуга при $3643,3 \text{ см}^{-1}$ інтенсивністю 28 ум. од., відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп. Окремі смуги, характерні для коливань зв'язку $\text{C}=\text{O}$ та аніона CO_3^{2-} , зміщуються в бік більших чисел (відповідно, до $1789,0$; $1494,9$ та $861,4 \text{ см}^{-1}$). Інтенсивність їх знаходиться у встановлених раніше межах. Слід також акцентувати увагу на присутність у складі ХОК оксиду силіцію (характеристична смуга поглинання при $1082,5 \text{ см}^{-1}$, 43 ум. од).

На основі даних рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектроскопічного аналізу різних за походженням (природного осадового, метаморфічного та хімічно осажденного) та країною виробництва (Україна і Туреччина) можливо констатувати таке:

1) хімічний елементний склад українських природних крейд осадового походження і ХОК характеризуються меншим (до 2,5 мас. %) вмістом Кальцію порівняно з турецькими меленими мармурами та більшою кількістю домішок (Ферум, Силіцій, Манган, Сульфур, Фосфор тощо) в межах від 0,1 до 1 мас. % залежно від виду елемента та карбонатного наповнювача;

2) ІЧ-спектральний аналіз фіксує наявність у складі досліджуваних карбонатних наповнювачів інтенсивних смуг поглинання, відповідальних за коливання карбонатного аніона і зв'язку $\text{C}=\text{O}$, менш інтенсивні (у 2–3 рази) зв'язку $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, у 3–7 разів адсорбованої води і до 14 разів зв'язків $\text{C}-\text{H}$;

3) у складі ХОК, крім зазначених закономірностей, фіксується достатньо інтенсивна (28 ум. од.) смуга поглинання при $3643,3 \text{ см}^{-1}$, відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп.

Каолін є мінеральною породою, яка повністю або частково складається з каолініту. Мінерали групи каолініту характеризуються таким теоретичним хімічним складом: SiO_2 – 46,5%, Al_2O_3 – 39,6%, H_2O^+ – 13,9%, що виражається формулою $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з ідеальним співвідношенням 1 : 2 : 2 [168].

Каоліни різних родовищ відрізняються за хімічним складом. Проведений рентгенофлуоресцентний аналіз каолінів вітчизняних родовищ (табл. 2.3) показав, що вміст алюмінію є мінімальним у каоліні глуховецькому марок КССК і КС-1 (28,2% і 28,4% відповідно), а максимальним 36,3% – у обознівського КО-1. У каолінах інших родовищ вміст алюмінію коливається в межах від 30,6 до 34,7 мас. %.

Таблиця 2.3

**Хімічний склад (елементний) каолінів
українських родовищ за результатами
рентгенофлуоресцентного аналізу**

Назва каоліну за родовищем, марка	Елементний склад*, мас. %					
	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Глуховецький, КС-1	28,4	55,7	2,4	4,1	3,9	4,8
Глуховецький, КССК	28,2	58,2	6,1	0,7	2,8	3,5
Просянівський, КС-1	34,7	55,8	1,1	3,0	2,1	2,9
Просянівський, КНФ-86	32,0	59,5	2,0	2,4	1,9	1,8
Просянівський, КВФ-90	33,4	58,2	1,8	2,8	2,4	1,2
Просянівський, П-2	32,7	56,7	2,0	3,0	2,3	2,6
Білобалківський, КНВ	32,9	58,8	2,1	1,0	2,4	1,7
Катеринівський, Е-2013	30,6	56,9	5,0	1,6	1,3	3,7
Турбівський каолін-сирець	31,7	61,0	1,0	0,8	2,6	1,8
Великогадоминецький	32,5	60,4	1,0	0,9	2,0	1,9
Обознівський, КО-1	36,3	56,8	0,2	1,2	2,1	2,5

Примітка: Na, Mg, S, P, Mn, Zn, Sn, V, Zr – сліди.

Джерело: розроблено автором.

Важливим для каолінів є вміст оксиду силіцію, уявлення про який дає визначений вміст відповідного елемента. За результатами проведених досліджень вміст Силіцію в каолінах становить від 55,7% – у глуховецького КС-1 до 61,0% – у турбівського.

Співвідношення оксиду алюмінію до оксиду силіцію є мірою впорядкованості структури каолініту. Ідеальним є співвідношення Al_2O_3 до SiO_2 як 1:2. Реальне може бути визначене співвідношенням вмісту Алюмінію до Силіцію відповідно. Проведені розрахунки (табл. 2.3) показали, що найбільш впорядковану структуру мають каоліни Глуховецького марок КС-1 (співвідношення Al до Si становить 1 : 1,96), КССК (1 : 2,06) і Турбівського (1 : 1,92) родовищ. У каолінів інших родовищ це співвідношення становить від 1 : 1,86 у Великогадоминецького і Катеринівського до 1 : 1,56 в Обознівського.

Вміст Феруму вказує на вміст його оксидів, що негативно впливає на білизну каолінів. Вміст цього елемента у досліджених наповнювачах коливається від 1,2 мас. % у каоліні КВФ-90 до 4,8 мас. % у Глуховецького КС-1. Білизна каолінів прямо пропорційно залежить від вмісту Феруму (його оксидів).

Наведені в табл. 2.3 дані елементного складу каолінів дають уявлення про відхилення ідеального від теоретичного вмісту основних компонентів (кремнезему і глинозему). Ці відхилення, а також присутність ряду елементів, що не входять у формулу каолініту (K, Na, Ca, Fe, Mg, Ti), можна пояснити недостатнім очищенням каолінів, мінеральними контамінаціями або ізоморфним заміщенням обмінного комплексу.

З метою оцінки реакційної здатності каолінів, що були обрані для розроблення та виробництва ВДФ, у складі водно-полімерних систем здійснено кількісний ІЧ-аналіз їх основних видів.

Стосовно віднесення смуг поглинання основних структурних зв'язків у каоліні були використані результати дослі-

джень, наведені в роботах стосовно каолінів різного ступеня впорядкованості їх кристалічної структури. Із урахуванням результатів останніх досліджень нами були використані такі віднесення смуг поглинання в ІЧ-спектрах промислових каолінів (за базовий був обраний каолін глуховецький КС-1):

1100, 780 і 453 см^{-1} – смуги поглинання конденсованих тетраедрів SiO_4 ,

1020 і 980 см^{-1} – валентні Si-O-(Si) і Si-O^- коливання;

740 і 680 см^{-1} – змішані Si-O-Al коливання.

Зазначений каолін обраний базовим, оскільки має найвищий індекс впорядкованості за Хінклі (1,26) серед досліджуваних каолінів.

За результатами розрахунків індексу впорядкованості (ІВ) за ступенем дефектності структури каоліни розташовуються в такий ряд (у дужках зазначені ІВ). Каолін КССК глуховецький (0) = каолін Е-2013 катеринівський (0) > каолін-сирець турбівський (0,8) ~ каолін КО-1 обознівський (0,85) > каолін КС-1 просянівський (1,10) > каолін КС-1 глуховецький (1,26).

Отримані закономірності в зміні інтенсивностей та положення смуг, характерних для структурних зв'язків в ІЧ-спектрах каолінів, доцільно розглянути в контексті з їх хімічними та мінералогічними складами. За даними рентгенофазового аналізу (табл. 2.4) вміст каоліну в досліджуваних матеріалах становить від 35,4 до 81,3 мас. %, за винятком катеринівського каоліну (31,6 мас. %).

Кількість β -кварцу коливається в межах від 9,4–14,0 мас. % (просянівські КВФ-90, КНФ-86, П-2, обознівський КО-1, просянівський КС-1, глуховецький КС-1) до 28,6–46,2 мас. % у незбагачених каолінів. Крім того, до складу всіх каолінів входять мікрокліни та слюда. Кількість мікрокліну для першої групи каолінів становить 4,1–8,6 мас. %, для незбагачених каолінів – 10,5–16,6 мас. %, за винятком турбівського (4,4 мас. %). Вміст слюди становить, відповідно, 5,2–12,9 мас. % та 3,6–6,6 мас. %.

Таблиця 2.4

Мінералогічний склад вітчизняних каолінів

Назва каоліну за родовищем, марка	Вміст фаз, мас. %					Вміст неглинистої складової, мас. %
	Каолініт	β-кварц	Слюда	Мікро-клин	Орто-клас	
Глуховецький, КС-1	65,0	17,5	10,3	7,2	–	0,2
Присянівський, КС-1	68,1	15,9	9,9	6,1	–	0,8
Присянівський, КНФ-86	77,4	10,8	6,4	5,4	–	0,6
Присянівський, КВФ-90	81,3	9,4	5,2	4,1	–	0,4
Присянівський, П-2	74,5	11,7	7,8	6,0	–	0,5
Обознівський, КО-1	64,5	14,0	12,9	8,6	–	0,8
Турбівський, каолін-сирець	53,5	35,5	6,6	4,4	–	25,9
Глуховецький, КССК	57,3	28,6	3,6	10,5	–	62,7
Катеринівський, Е-2013	31,6	46,2	3,9	16,5	1,8	66,5
Великогадоминецький	41,4	38,0	5,7	12,6	2,3	52,1
Білобалківський, КНВ	35,4	42,5	6,1	14,8	1,2	58,4

Джерело: розроблено автором.

Незначна кількість ортоклазу (1,2–2,3 мас. %) міститься у білобалківському, катеринівському та великогадоминецькому каолінах. Вміст неглинистої складової у збагачених і обознівському каолінах становить 0,20–0,80 мас. % порівняно з 25,90–66,50 мас. % у інших матеріалів (табл. 2.4).

Крім оцінки особливостей структури каолінів, за допомогою методів ІЧ-спектроскопії можливо здійснити аналіз

хімічного стану їх поверхні. З цією метою були вибрані смуги поглинання, відповідальні за коливання поверхневих і структурних гідроксильних груп, зв'язаних з атомами Силіцію і Алюмінію та води [260]. Саме ці функціональні групи і сполуки, як відомо, визначають разом з хімічним складом та структурно-кристалічною будовою основні фізико-хімічні властивості поверхні каолінів.

Орієнтуючись на базовий каолін (глуховецький КС-1), віднесення досліджуваних смуг поглинання здійснене таким чином:

- смуги 3680 і 3640 cm^{-1} відносяться до валентних коливань внутрішніх поверхневих структурних гідроксильних груп (тобто груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів);

- максимум 3613 cm^{-1} у спектрі каоліну зв'язують в основному з валентними коливаннями внутрішніх ОН-груп каолінітового пакета, розміщених у площині, загальній для тетраедричних і октаедричних шарів;

- максимумами 926 і 900 cm^{-1} відносяться до деформаційних коливань структурних гідроксильних груп каолініту, зв'язаних з октаедричними Al^{+3} катіонами;

- смуги 3440 і 1605 cm^{-1} відносяться до валентних та деформаційних коливань адсорбованої води.

Оцінка інтенсивності і положення в ІЧ-спектрах смуг поглинання, характерних для валентних коливань ОН-груп, які знаходяться на поверхні каолінітових пакетів (3680 і 3640 cm^{-1}), засвідчила про наявність їх певної залежності від складу і структури каолінів. Стосовно базового каоліну (глуховецький КС-1) слід зазначити зміщення вказаних смуг поглинання в бік менших частот коливань на 20–25 cm^{-1} (для класичного каолініту вони фіксуються, відповідно, при 3700 і 3665 cm^{-1}) (табл. 2.5).

Таблиця 2.5

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

Назва каоліну за родовищем, марка	Характеристична смуга поглинання, см ⁻¹									
	3680	3640	3613	3440	1605	926	900			
Глуховецький, КС-1	33 (78,2)	27 (76,1)	27 (80,0)	13 (85,4)	35 (63,2)	14 (69,8)	27 (74,4)			
Проснянівський, КС-1	33 (92,0)	20 (101,5)	27 (98,7)	13 (126,1)	21 (110,5)	14 (73,8)	13 (75,2)			
Обознівський, КО-1	20 (90,8)	26 (86,6)	13 (86,7)	27 (100,0)	35 (89,5)	0 (81,7)	13 (85,0)			
Турбівський каолін-сирець	20 (59,8)	0 (49,2)	7 (57,3)	0 (78,0)	35 (105,3)	31 (69,8)	27 (76,7)			
Глуховецький, КССК	33 (67,8)	0 (58,2)	13 (66,7)	0 (97,6)	35 (89,5)	27 (77,0)	27 (82,7)			
Катеринівський, Е-2013	24 (104,6)	20 (94,0)	14 (93,3)	18 (22,0)	–	14 (58,7)	15 (66,4)			
Білобалківський, КНВ	16 (112,6)	13 (104,5)	9 (104,0)	14 (36,6)	–	7 (58,7)	11 (64,2)			

Примітка: у дужках наведено інтенсивність смуг поглинання у % відносно 100% для глуховецького каоліну КС-1.

Джерело: розроблено автором.

Зміщення смуги поглинання при 3680 см^{-1} у бік більших хвильових чисел для всіх інших досліджуваних каолінів становить від 20 до 33 см^{-1} . Причому його максимальні значення зафіксовані для каолінів з мінімальним вмістом неглинистої складової. Інтенсивність цієї смуги поглинання для цих же каолінів, а також просянівського становить 78–92% від базової. Для інших незбагачених каолінів цей показник знаходиться на рівні 60–68%.

Аналогічні закономірності спостерігаються і в зміні інтенсивності іншої смуги поглинання, відповідальної за валентні коливання поверхневих ОН-груп (3640 см^{-1}). Однак у кількісному відношенні вони відрізняються. А саме, для глуховецького КССК та катеринівського Е-2013 вона становить від 49 до 58%, а для всіх інших – від 76 до 101%. Зміщення вказаної смуги становить, відповідно, 0 та $20\text{--}27\text{ см}^{-1}$.

Стосовно смуги поглинання при 3613 см^{-1} (у каолініту 3625 см^{-1}) слід відмітити, що за інтенсивністю та ступенем зміщення, при наявності закономірностей в їх зміні аналогічних описаним вище, вона займає проміжне положення між смугами при 3680 та 3640 см^{-1} .

Таким чином, на основі результатів аналізу смуг поглинання ІЧ-спектрів, характерних для валентних коливань ОН-груп, зв'язаних з поверхнею каолінітового пакета, можливо констатувати, що кількість останніх зменшується мінімум на 8% у обознівського і максимум до 14% у просянівського КС-1 серед каолінів, що мають індекс впорядкованості більший від 0,8. У складі незбагачених каолінів їх вміст порівняно з глуховецьким КС-1 становить 49–68%.

Стосовно енергетики зв'язків ОН-груп з поверхнею каолініту слід зазначити, що за ступенем зміщення смуг, характеристичних для їх валентних коливань, вони розміщуються в такий ряд: $3680\text{ см}^{-1} > 3613\text{ см}^{-1} > 3640\text{ см}^{-1}$. Причому для останньої смуги у випадку глуховецького КССК та катеринівського каолінів зміщення не зафіксовано. Найменша енергія зв'язку ОН-груп з матрицею за цим критерієм відмічається у просянівського і обознівського каолінів.

Дещо інші закономірності спостерігаються у відповідних структурних гідроксильних групах каолініту, зв'язаних з октаедричними Al^{+3} катіонами. У випадку глуховецького КС-1 смуги поглинання, відповідальні за їх деформаційні коливання, зміщуються, відповідно, з 940 і 915 cm^{-1} до 922 і 900 cm^{-1} .

В свою чергу, максимальне і мінімальне зміщення в бік більших частот відмічених піків відносно базового каоліну спостерігається у незбагачених матеріалів (глуховецького КССК і катеринівського – 27÷31 cm^{-1} та турбівського – до 13 cm^{-1}). У інших каолінів величина такого зміщення коливається в межах 13÷27 cm^{-1} .

Інтенсивність їх поглинання становить 70–81% для ν 926 cm^{-1} та 74–85% для ν 900 cm^{-1} . Найбільш інтенсивні піки характерні для турбівського каоліну-сирцю. Гідроксильні групи, зв'язані з катіонами Al^{+3} , в цьому матеріалі за критерієм зміщення смуг поглинання характеризуються найбільшою, після глуховецького КС-1, енергією зв'язку. А її мінімум спостерігається в інших незбагачених каолінах.

З урахуванням отриманих методом ІЧ-спектроскопії даних можливо передбачити, що внесок такого виду гідроксильних груп буде мати переважаючий вплив на властивості поверхні у випадку незбагачених каолінів.

Стан і кількість адсорбованої води на поверхні каолінів досліджувалися методами ІЧ-спектроскопії (смуги поглинання, характерні для валентних (3440 cm^{-1}) та деформаційних (1605 cm^{-1}) коливань молекул адсорбованої води) в поєднанні з даними комплексного термічного аналізу.

Аналіз валентних і деформаційних коливань на ІЧ-спектрах каолінів засвідчує наявність суттєвих відмінностей. Максимальне зміщення смуги при 3440 cm^{-1} спостерігається у турбівського каоліну (27 cm^{-1} у бік більших значень хвильових чисел). Відсутні зміщення в порівнянні з глуховецьким КС-1 у незбагачених каолінів. А для просянівського і обознівського їх величина становить 13 cm^{-1} .

Інтенсивність цієї смуги найбільша для матеріалу КО-1 (126,1%). Для всіх інших вона змінюється в межах від 78% (КССК) до 100% (турбівський каолін).

Інтенсивність смуги поглинання, відповідальної за деформаційні коливання молекул води, адсорбованих на поверхні каоліну, залежно від складу останніх змінюється у більш вузькому діапазоні (від 89,5% (турбівський) до 110,5% (КО-1)). Винятком є просянівський – 63,2%.

Зміщення смуги поглинання при 1605 см^{-1} досягає 35 см^{-1} при мінімальному значенні 21 см^{-1} у каоліні КО-1. Тобто склад і структура каолінів більшою мірою впливають на деформаційні коливання адсорбованої води (табл. 2.5).

Наявність таких специфічних особливостей у складі і структурі досліджуваних каолінів (хімічний і мінералогічний склад, кристалохімічна будова, концентрація та енергетичний стан функціональних груп (ОН) і адсорбованої води, параметри макроструктури та інші фактори) суттєво ускладнюють трактування кількісних показників, отриманих різними методами під час оцінки енергетичного стану їх поверхні. Останній, як відомо, разом із перерахованими вище особливостями визначають процеси структуроутворення в водних дисперсіях полімерів під час виробництва ВДФ.

Одним із найважливіших показників мінеральних наповнювачів є білизна, що впливає на естетичні властивості покриттів. Аналіз даних табл. 2.6 показує, що серед карбонатних наповнювачів найвищу білизну має ХОК – 92,8%, а серед природних крейд осадового походження – КНН (83,0%), ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ (82,1%) і ММС-2 Слов'янського КВЗ (82,0%). Гідрофобні марки мають приблизно однакову білизну – 80%. Білизна інших марок крейди коливається від 74,7% до 79,7%. Загалом білизна крейди вітчизняних родовищ корелюється з вмістом Феруму та інших забарвлюючих домішок у їх складі.

Таблиця 2.6

**Білизна карбонатних наповнювачів
вітчизняного виробництва**

Виробник, марка	Білизна, %
Суmiaагропромбуд	
МТД	79,3
ММС-1	79,6
ММС-2	79,7
Гідрофобний	80,1
Вовчоярівський крейдяний кар'єр	
ММС-1	75,2
ММС-2	78,1
ММ	74,7
КН-5	77,7
Слов'янський КВЗ, ММС-2	82,0
АПП «Надра», АСФ-5Н	80,0
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	82,1
СІС «Сода», КНН	83,0
ТОВ «Реактив», ХОК	92,8

Джерело: розроблено автором.

Проведені дослідження та аналіз закордонних джерел дозволяє зробити висновок, що білизна кращих зразків вітчизняних карбонатних наповнювачів на основі осадової крейди знаходиться на рівні європейських аналогів, проте є нижчою на 12–15% від меленого мармуру метаморфічного походження [20].

Білизна вітчизняних каолінів коливається в межах від 54,0% до 90,5% (табл. 2.7). Високим значенням білизни характеризуються каоліни просянівського родовища КВФ-90 (90,5%) та КНФ-86 (86,3%), білобалківський КНВ (82,6%). Каолін обознівський має найнижчу білизну (54%), що робить його непридатним для застосування у складі декоративних ВДФ.

Таблиця 2.7

Білизна каолінів вітчизняних родовищ

Назва каоліну за родовищем, марка	Білизна, %
Глуховецький, КС-1	73,5
Глуховецький, КССК	80,5
Присянівський, КС-1	74,6
Присянівський, КНФ-86	86,3
Присянівський, КВФ-90	90,5
Присянівський, П-2	73,8
Білобалківський, КНВ	82,6
Катеринівський, Е-2013	79,5
Турбівський, каолін-сирець	81,3
Великогадоминецький	77,0
Обознівський, КО-1	54,0

Джерело: розроблено автором.

2.2. Порівняльна оцінка дисперсності та морфологія мінеральних наповнювачів

Карбонатні наповнювачі українського виробництва характеризуються широким діапазоном дисперсності та використовуються для виконання специфічних функцій у складі ВДФ і покриттях. За допомогою наповнювачів з різним гранулометричним складом можна впливати на цілий комплекс властивостей ВДФ і покриттів, найважливішими з яких є реологія, стабільність впродовж зберігання, щільність упакування частинок у покритті, блиск, гладкість та яскравість покриття, покривність, стійкість до сухого і вологого стирання тощо.

Аналіз результатів седиментаційного аналізу показав, що карбонатні наповнювачі вітчизняного виробництва відрізняються за дисперсним складом (табл. 2.8). Наповнювачі марок МТД та ММС різних виробників є подібними за вмістом фракцій різного розміру, а наповнювачі виробництва Вовчоярівського крейдяного кар'єру та ТОВ «Реактив» є більш дрібнодисперсними.

Таблиця 2.8

**Розподіл частинок за фракціями досліджуваних
вітчизняних карбонатних наповнювачів
(за результатами седиментаційного аналізу)**

Виробник, марка	Вміст фракцій розміром (мкм), мас. % від загальної кількості					
	Більше 25	20–25	15–20	10–15	5–10	0–5
Суmiaгропромбуд						
МТД	1,5	0,7	2,8	6,8	84,1	4,1
ММС-1	0,1	2,4	7,3	1,4	86,6	2,3
ММС-2	5,1	1,9	0,8	1,1	89,3	1,8
Гідрофобний	7,2	1,3	13,9	45,8	14,0	17,8
Вовчоярівський крейдяний кар'єр						
ММС-1	1,2	3,3	0,7	0,8	32,4	61,5
ММС-2	0,0	6,8	10,7	0,7	19,6	62,2
КН-5	1,5	0,9	5,0	0,8	19,4	72,4
Слов'янський КВЗ, ММС-2	1,0	1,6	3,4	4,2	86,2	3,6
АПП «Надра», АСФ-5Н	0,4	9,1	0,9	83,4	1,1	5,1
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	0,0	0,7	2,1	0,9	87,7	8,6
СІС «Сода», КНН	0,0	0,8	2,7	2,8	88,1	5,7
ТОВ «Реактив», ХОК	0,0	1,1	3,1	5,1	5,4	85,3

Джерело: розроблено автором.

Основною у цих наповнювачів є фракція з розміром частинок від 5 до 10 мкм, вміст якої коливається від 84,1 мас. % у наповнювача марки МТД до 89,3 мас. % у ММС-2 виробництва САПБ. Для наповнювачів інших виробників вміст частинок цієї фракції становить від 86,2 мас. % у марки ММС-2 Слов'янського КВЗ до 88,1 мас. % у КНН СІС «Сода».

Найбільш високодисперсним серед вітчизняних карбонатних наповнювачів є ХОК виробництва ТОВ «Реактив». Основною у цього наповнювача є найдрібніша фракція

частинок розміром 0–5 мкм, вміст якої є найвищим з усіх досліджених наповнювачів і становить 85,3 мас. %. Вміст фракцій з розміром частинок 5–10 мкм та 10–15 мкм становить 5,4 та 5,1 мас. % відповідно.

Високодисперсними також є наповнювачі виробництва ВКК, основною в яких є фракція частинок з розміром 0–5 мкм, вміст якої становить для ММС-1 – 61,5 мас. %, для ММС-2 – 62,2 мас. %, для КН-5 – 72,4 мас. %. Значну частину цих наповнювачів становить також фракція з розміром частинок 5–10 мкм, вміст якої для ММС-1 – 32,4 мас. %, ММС-2 – 19,6 мас. %, КН-5 – 19,4 мас. %. Сумарний вміст двох найдрібніших фракцій у наповнювачів ВКК у межах від 81,8 до 93,9 мас. %.

Високоякісним за гранулометричним складом є наповнювач марки ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ, вміст фракції 0–5 мкм в якому становить 8,6 мас. %, від 5 до 10 мкм – 87,7 мас. %, а сумарний вміст цих фракцій є найвищим серед усіх досліджуваних наповнювачів – 96,3 мас. %.

У гідрофобних марок основною є фракція 10–15 мкм, вміст якої становить від 45,8 мас. % у наповнювача виробництва САПБ до 83,4 мас. % у АСФ-5Н виробництва АПП «Надра», причому останній є більш однорідним за гранулометричним складом.

Позитивним є те, що за даними седиментаційних досліджень карбонатні наповнювачі мають низький вміст крупних фракцій, а матеріали Н.-Сіверського ЗБМ, СІС «Сода» та ВКК (марка ММС-2) – взагалі не містять фракції з розміром частинок більше 25 мкм. Для інших наповнювачів вміст цієї фракції становить від 0,1 мас. % у марки ММС-1 до 7,2 мас. % у гідрофобного виробництва САПБ.

Більш точний аналіз дисперсного складу карбонатних наповнювачів дало змогу провести дослідження за допомогою лазерного аналізу дисперсності на приладі Fritsch Analysette Comfort з діапазоном вимірювання від 0,16 до 1160 мкм. Основним показником, отриманим цим методом (табл. 2.9), є середній розмір частинок – d_{50} , який показує розмір переважної більшості частинок наповнювача.

Таблиця 2.9

**Гранулометричний склад вітчизняних і закордонних
карбонатних наповнювачів
(за результатами лазерного аналізу)**

Виробник, марка	Максимальний розмір частинки (мкм) у фіксованій масі зразка (%)							
	10% d10	20%	40%	50% d50	70%	80%	90% d90	100%
Andcarb 1	0,22	0,44	1,18	1,39	2,65	3,28	4,57	27,86
Andcarb 3	0,29	0,59	1,88	2,79	4,66	5,94	7,92	36,33
ВКК, КН-5	0,22	0,45	0,85	0,94	1,53	2,07	2,99	25,66
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	0,18	0,35	0,71	0,98	2,19	3,13	4,65	25,69
СІС «Сода», КНН	0,24	0,47	1,11	1,77	3,61	4,98	7,32	25,66
САПБ, гідрофобний	0,26	0,51	1,20	1,81	3,47	4,70	6,99	36,41
Слов'янський КВЗ, ММС-2	0,26	0,53	1,29	2,00	4,05	5,73	10,39	56,93

Джерело: розроблено автором.

Параметр d50 означає, що 50 мас. % частинок наповнювача мають більший ніж цей розмір, інші 50 мас. % – менший. Відомо, що цей параметр більшість закордонних виробників включають до складу позначення марок карбонатних наповнювачів.

Середній розмір частинок окремих вітчизняних і закордонних наповнювачів коливається у досить широких межах – від 0,94 до 4,39 мкм (табл. 2.9). Значення d50 вітчизняної осадової крейди складає від 0,94 мкм у наповнювача КН-5 до 2,00 мкм у ММС-2 Слов'янського КВЗ, а закордонних мелених мармурів – від 1,39 до 4,39 мкм.

Аналіз даних показує, що середній розмір частинок досліджених мелених мармурів закордонного виробництва виявився вищим, ніж вказано у позначенні марки. Так, для Andcarb 1 середній розмір частинок (d50) склав 1,39 мкм, а повинен бути не більше 1 мкм.

Важливим параметром є також верхня межа (top-cat, d90) – це найбільший діаметр частинки, 90 мас. % всіх частинок наповнювача мають менший діаметр. Якщо параметр top-cat значно

перевищує середній розмір, сировина практично непридатна для використання. У покриттях це проявляється підвищеною шорсткістю, зниженням блиску та іншими недоліками.

Значення показника d_{90} у закордонних карбонатних наповнювачів коливається в межах від 4,57 до 7,92 мкм, а вітчизняних – від 2,99 до 10,39 мкм, що є свідченням достатньо високої дисперсності вітчизняних наповнювачів.

Нижня межа (d_{10} , d_{20}) означає такий розмір частинок, що 10 мас. % (20 мас. %) всіх частинок наповнювача мають менший розмір. За показником d_{10} закордонні і вітчизняні наповнювачі є подібними, а значення коливається для закордонних від 0,22 до 0,29 мкм, для вітчизняних – від 0,18 до 0,26 мкм. Цей параметр несуттєво впливає на властивості наповнювача, тому багато виробників його не зазначають.

Позитивним є те, що вітчизняні карбонатні наповнювачі за основними гранулометричними показниками (d_{10} , d_{50} , d_{90}) не поступаються закордонним аналогам. А наповнювачі ВКК марки КН-5 та Н.-Сіверського ЗБМ марки ММС-1 є більш високодисперсними.

Важливим показником наповнювачів є морфологія їх частинок – один з визначальних факторів об'ємної структури ВДФ і покриттів.

Загальний аналіз мікроструктури при збільшенні у 4000 разів (рис. 2.4) дозволяє зробити висновок, що карбонатні наповнювачі на основі осадової крейди мають наближену до кубічної форму частинок або форму паралелепіпеда зі співвідношенням довжини до ширини від 1:1 до 1:2–5. Досліджувані матеріали мають частинки із заокругленими краями, що є характерним для наповнювачів на основі природної осадової крейди.

Неагрегованим частинкам властива форма, близька до кубічної, з розміром від 0,3 до 1 мкм. Найбільш агрегованими є крейда Н.-Сіверського ЗБМ, Сумиагропромбуд марок ММС-1 та гідрофобна. Найбільш однорідними за розміром і формою частинок є крейди Слов'янського КВЗ та ВКК марки КН-5.

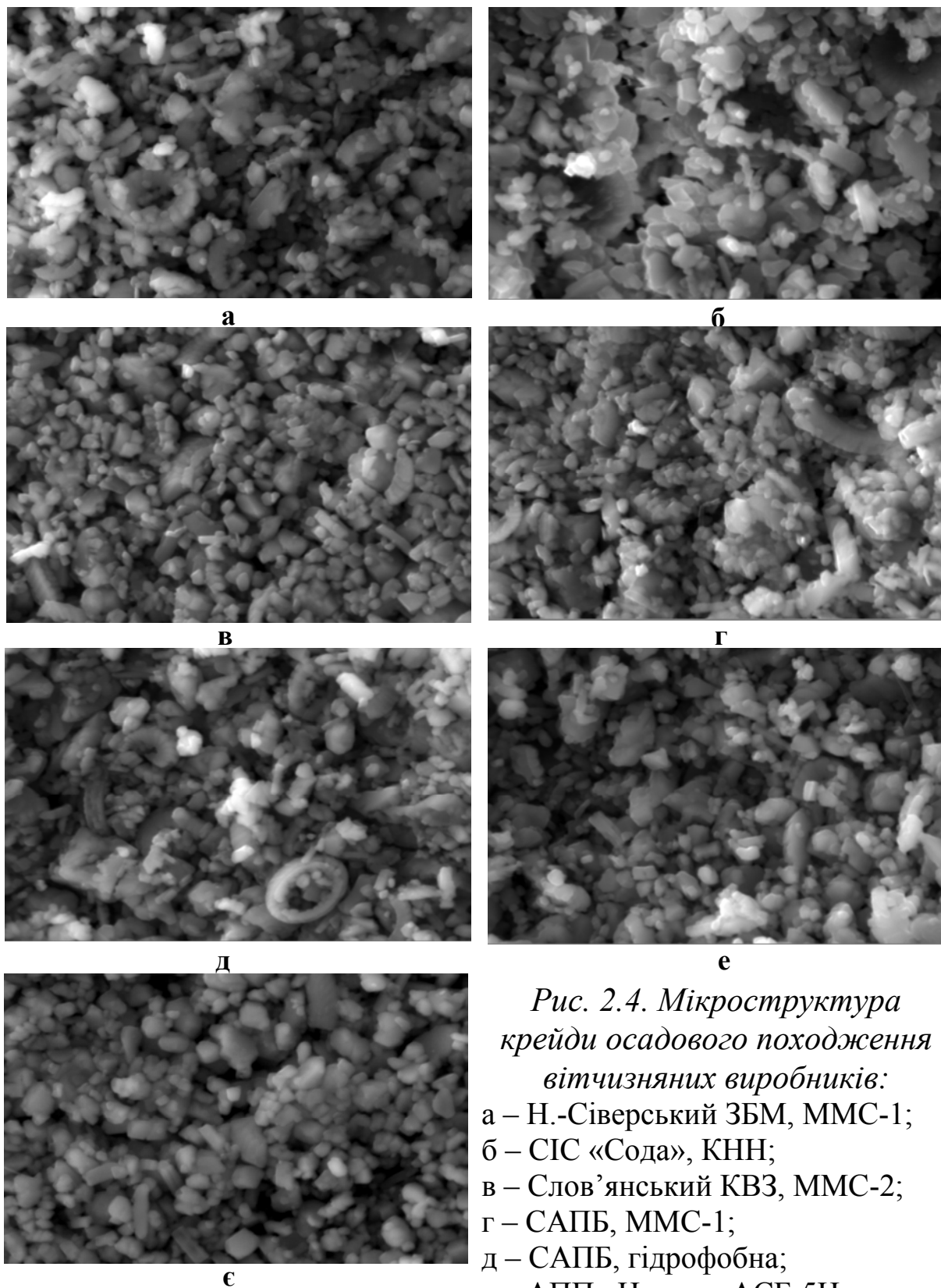


Рис. 2.4. Мікроструктура крейди осадового походження вітчизняних виробників:

- а – Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1;
- б – СІС «Сода», КНН;
- в – Слов'янський КВЗ, ММС-2;
- г – САПБ, ММС-1;
- д – САПБ, гідрофобна;
- є – АПП «Надра», АСФ-5Н;
- є – ВКК, КН-5

Джерело: розроблено автором.

Принципово інша мікроструктура у ХОК виробництва ТОВ «Реактив» (рис. 2.5), частинки якої відрізняються більш видовженою формою порівняно з природною крейдою. Крім того, частинки мають плоску пластинчасту структуру. Така структура ХОК спричинить більш розвинену питому поверхню наповнювача, що зумовить вищу оліємісткість і кращу взаємодію з водною дисперсією полімеру.

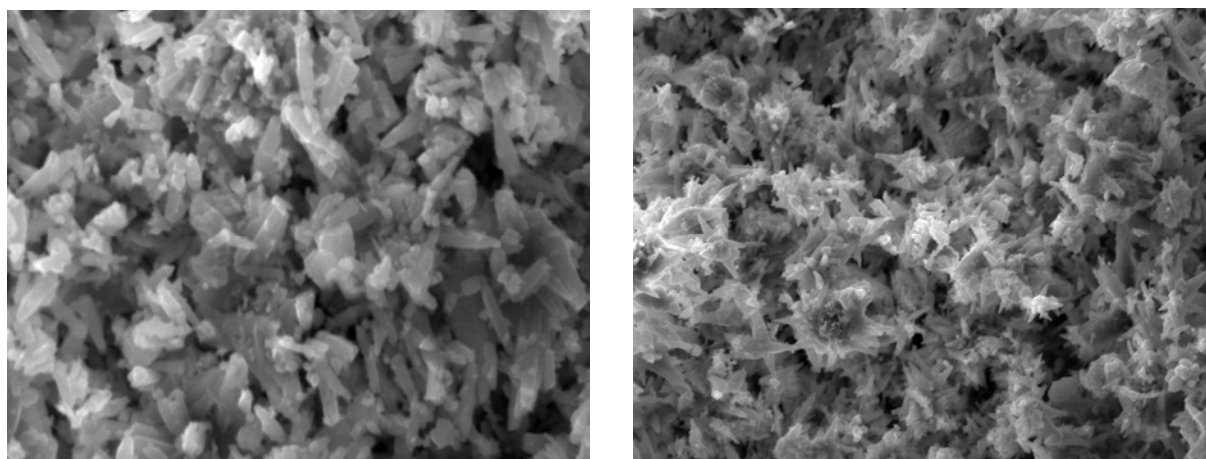


Рис 2.5. Мікроструктура ХОК виробництва ТОВ «Реактив»

Джерело: розроблено автором.

Таким чином, досліджені карбонати мають різний гранулометричний склад, форму і розмір частинок, але в цілому є високодисперсними.

Каоліни характеризуються широким діапазоном дисперсності та використовуються у лакофарбовій промисловості для виконання специфічних функцій у різних композиціях і покриттях, в тому числі ВДФ. За допомогою наповнювачів з різним гранулометричним складом можна впливати на цілий комплекс властивостей лакофарбових композицій і покриттів, найважливішими з яких є реологія, стабільність при зберіганні, щільність упакування частинок у покритті, блиск, гладкість та яскравість покриття, покривність, стійкість до вологого стирання тощо.

Результати седиментаційного аналізу дають змогу констатувати, що вітчизняні каоліни є різними за дисперсним складом (табл. 2.10). Переважна більшість частинок каолінів має розмір до 10 мкм. Найбільш дисперсними є каоліни Ве-

ликогадоминецького та Обознівського родовищ, вміст фракції з розміром частинок 0–2 мкм в яких є найвищим і становить 56,1 та 60,8 мас. % відповідно. Водночас обознівський каолін має значний вміст крупних частинок більше 10 мкм, що вказує на неоднорідність його дисперсного складу.

Таблиця 2.10

Гранулометричний склад каолінів вітчизняних родовищ (за результатами седиментаційного аналізу)

Назва каоліну за родовищем, марка	Вміст фракцій розміром (мкм), % від загальної кількості				
	>20	10–20	5–10	2–5	0–2
Глуховецький, КС-1	1,9	5,3	33,3	58,1	1,4
Глуховецький, КССК	19,6	7,5	56,3	4,9	11,7
Просянівський, КС-1	6,8	11,1	53,4	24,3	4,4
Просянівський, КНФ-86	5,5	13,7	54,7	22,5	3,6
Просянівський, КВФ-90	0,8	4,1	9,1	62,4	23,6
Просянівський, П-2	2,5	10,6	55,4	27,2	4,3
Білобалківський, КНВ	7,1	10,2	34,1	44,5	4,1
Катеринівський, Е-2013	18,5	5,3	17,0	31,7	27,5
Турбівський каолін-сирець	1,7	2,9	26,3	64,1	5,0
Великогадоминецький	11,0	5,6	9,0	18,3	56,1
Обознівський, КО-1	10,4	15,5	6,0	7,3	60,8

Джерело: розроблено автором.

Високу дисперсність також має каолін просянівський марки КВФ-90, у якого сумарний вміст фракцій розміром 0–2 та 2–5 мкм становить 86,0% та який практично не містить частинок розміром більше 20 мкм. Подібними за дисперсним складом є просянівські каоліни марок КС-1, КНФ-86 та П-2.

Найбільш однорідними за дисперсністю є каоліни глуховецький КС-1 (найбільший вміст фракції з розміром частинок 2–5 мкм – 58,1% та фракції 5–10 мкм – 33,3%), а також турбівський – 64,1% і 26,3% відповідно.

Дисперсний склад окремих каолінів також досліджено на лазерному аналізаторі Fritsch Analysette Comfort. Основним показником при цьому є середній розмір частинок – d50 (табл. 2.11).

Таблиця 2.11

**Гранулометричний склад вітчизняних каолінів
(за результатами лазерного аналізу)**

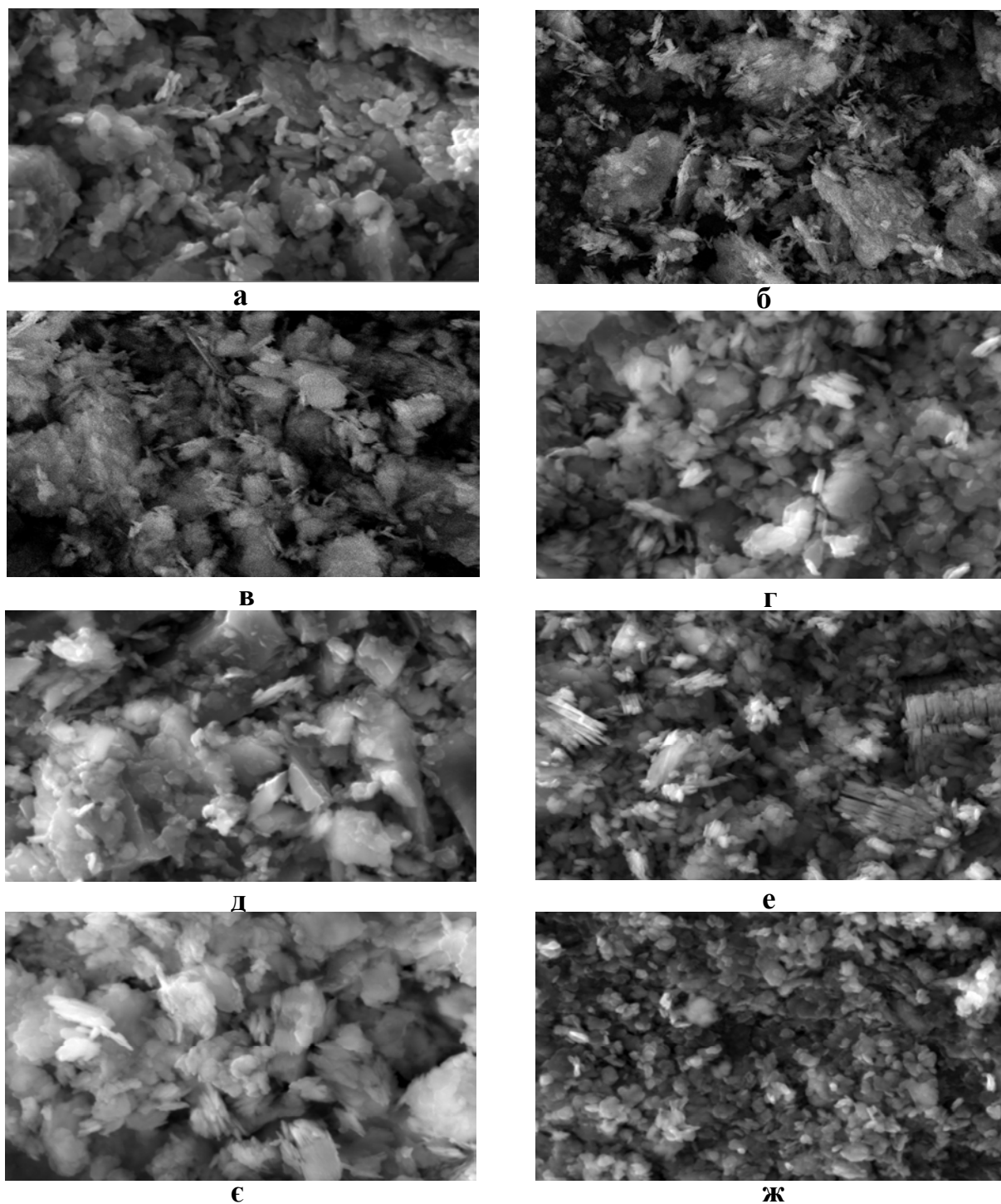
Назва каоліну за родовищем, марка	Максимальний розмір частинки (мкм) у фіксованій масі зразка (%)		
	10% (d10)	50% (d50)	90% (d90)
Глуховецький, КС-1	0,53	5,74	23,64
Просянівський:			
КС-1	0,33	3,50	21,17
КНФ-86	0,47	4,20	18,54
КВФ-90	0,22	3,18	15,46
П-2	0,45	4,38	25,16

Джерело: розроблено автором.

Середній розмір частинок каолінів знаходиться в межах від 3,18 мкм у просянівського КВФ-90, який є найбільш тонко-дисперсним, до 5,74 мкм у глуховецького КС-1 – найбільш грубодисперсного серед досліджених. Верхня межа (top-cat, d90) розміру частинок означає, що 90 мас. % всіх частинок наповнювача мають менший діаметр. Значення цього показника для каолінів знаходиться в межах від 15,46 до 23,64 мкм. За показником d10 каоліни є більш близькими, оскільки значення знаходиться в межах від 0,22 мкм до 0,53 мкм.

Варто відзначити, що середній розмір частинок каолінів, виміряний на лазерному аналізаторі, є вищим порівняно із розрахованим за питомою геометричною поверхнею. Це можна пояснити пластинчастою формою частинок каоліну, яку лазер вимірює у різних напрямках. Ширина і довжина окремої пластинки значно більша ніж товщина, що впливає на підвищення середнього розміру частинок каоліну при вимірюванні на лазерному аналізаторі.

Аналіз мікроструктури каолінів (рис. 2.6, збільшення 2500–5000 разів) дає змогу стверджувати, що ці матеріали складаються з частинок пластинчастої неправильної форми, поєднаних в окремі пакети («книжки»).



*Рис. 2.6. Мікроструктура вітчизняних каолінів:
а, б – глуховецького марок КССК та КС-1;
в – просянівського КС-1; г – білобалківського КНВ;
д – катеринівського Е-2013; е – турбівського;
є – великогадоминецького; ж – обознівського КО-1*

Джерело: розроблено автором.

Найбільш агрегованими є катеринівський, турбівський і великогадоминецький каоліни, що добре видно на рис. 2.6 (д, е, є).

Частинки турбівського каоліну поєднані в пакети значного розміру, що добре видно на мікрофотографії (рис. 2.6 е). Частинки обознівського каоліну (рис. 2.6 ж) є найдрібнішими за розміром, що також підтверджується даними седиментації, найменш агрегованими і практично не поєднані в пакети.

2.3. Властивості поверхні як фактор структуроутворення водно-дисперсійних фарб і покриттів

Важливими параметрами наповнювачів для застосування у складі ВДФ є властивості їх поверхні. Досліджені карбонатні наповнювачі мають різну питому геометричну поверхню за повітропроникністю, значення якої знаходиться в межах від 0,37 м²/г у наповнювача АСФ-5Н до 0,96 м²/г у ХОК (табл. 2.12). Ці наповнювачі мають найбільший і найменший розрахований середній розмір частинок – 6,12 і 2,35 мкм відповідно.

Таблиця 2.12

Питома поверхня карбонатних наповнювачів

Виробник, марка	Питома геометрична поверхня (ПСХ), м ² /г	Середній розмір частинок, мкм	Питома поверхня (БЕТ), м ² /г	Коефіцієнт розвиненості поверхні, К (S _{БЕТ} /S _{ПСХ})
Суmiaгропромбуд				
МТД	0,42	5,39	1,45	3,45
ММС-1	0,61	3,71	2,26	3,70
ММС-2	0,53	4,27	2,68	5,06
Гідрофобний	0,71	3,20	1,72	2,42
Вовчоярівський крейдянний кар'єр				
ММС-1	0,59	3,87	2,15	3,64
ММС-2	0,87	2,59	3,30	3,79
ММ	0,46	4,97	1,83	3,98
КН-5	0,91	2,50	3,08	3,38

Закінчення табл. 2.12

Виробник, марка	Питома геометрична поверхня (ПСХ), м ² /г	Середній розмір частинок, мкм	Питома поверхня (БЕТ), м ² /г	Коефіцієнт розвиненості поверхні, К (S _{БЕТ} /S _{ПСХ})
Слов'янський КВЗ, ММС-2	0,60	3,78	1,92	3,20
АПП «Надра», АСФ-5Н	0,37	6,12	2,13	5,67
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	0,71	3,20	3,30	4,65
СІС «Сода», КНН	0,64	3,54	1,87	2,92
ТОВ «Реактив», ХОК	0,96	2,35	3,18	3,31

Джерело: розроблено автором.

Питома поверхня, оцінена за методом БЕТ, може бути використана як характеристика істинної розвиненості та потенційної адсорбційної здатності поверхні наповнювачів. Її максимум (3,30 м²/г) відмічено для наповнювачів марок ММС-1 виробництва ВКК та Н.-Сіверського ЗБМ, а мінімум (1,45 м²/г) – МТД виробництва САПБ.

Коефіцієнт К (відношення питомої загальної поверхні БЕТ до геометричної поверхні ПСХ) дає уявлення про ступінь агрегації частинок, розвиненість або дефектність поверхні, що може вплинути на адсорбційну здатність наповнювача щодо водної дисперсії полімеру.

Високі значення коефіцієнта К характерні для негідрофобних марок крейди виробництва САПБ, Н.-Сіверського ЗБМ, ВКК та гідрофобного наповнювача АПП «Надра». Це можна пояснити високим ступенем їх агрегації, що підтверджується даними електронної мікроскопії.

Найвищу питому геометричну поверхню (за повітропроникністю) серед каолінів мають просянівський КВФ-90 (2,05 м²/г) та обознівський (1,93 м²/г), які мають найменший розмір частинок – 1,20 мкм та 1,32 мкм відповідно. Дещо нижчу питому поверхню мають каоліни турбівський (1,67 м²/г), просянівський КС-1 (1,60 м²/г) та глуховецький КС-1 (1,59 м²/г), середній розмір частинок яких складає 1,71,

1,60 та 1,56 мкм відповідно (табл. 2.14). Найнижчу питому геометричну поверхню має катеринівський каолін – 0,76 м²/г, якому властивий найбільший середній розмір частинок – 2,95 мкм.

На значення питомої поверхні каолінів впливає агрегованість та форма частинок наповнювача, тому цей показник не повною мірою може дати уявлення про розвиненість, а, отже, адсорбційну здатність наповнювача у складі водно-полімерних систем.

Таблиця 2.13

Питома поверхня каолінів вітчизняних родовищ

Назва каоліну за родовищем, марка	Питома геометрична поверхня (ПСХ), м ² /г	Середній розмір (діаметр) частинок, мкм	Питома поверхня (БЕТ), м ² /г	Коефіцієнт розвиненості поверхні, К (S _{БЕТ} /S _{ПСХ})
Глуховецький, КС-1	1,59	1,56	11,66	7,33
Глуховецький, КССК	0,89	2,91	9,37	10,52
Просянівський, КС-1	1,60	1,60	15,08	9,43
Просянівський, КНФ-86	1,21	2,02	10,85	8,97
Просянівський, КВФ-90	2,05	1,20	16,21	7,91
Просянівський, П-2	1,35	1,92	11,56	8,56
Білобалківський, КНВ	1,44	1,73	12,19	8,47
Катеринівський, Е-2013	0,76	2,95	8,66	11,39
Турбівський, каолін-сирець	1,67	1,51	8,54	5,11
Великогадоминецький	1,07	1,86	13,17	12,31
Обознівський, КО-1	1,93	1,32	18,30	9,48

Джерело: розроблено автором.

Найбільшу поверхню за БЕТ (табл. 2.13) має обознівський каолін – 18,30 м²/г, а найнижчу – турбівський каолін-сирець – 8,54 м²/г. Високим значенням питомої поверхні за БЕТ також характеризуються каоліни просянівський КВФ-90 та КС-1, відповідно, 16,21 м²/г та 15,08 м²/г, великогадоминецький – 13,17 м²/г, білобалківський – 12,19 м²/г, глуховецький КС-1 – 11,66 м²/г.

Найвищим значенням коефіцієнта K характеризуються каоліни великогадоминецький – 12,31, катеринівський – 11,39, і глуховецький КССК – 10,52, що будуть мати найбільш розвинену поверхню.

Встановлено, що каоліни мають більшу питому поверхню порівняно з карбонатами. Це буде зумовлювати їх вищу адсорбційну здатність стосовно до ПАР, що необхідно врахувати під час модифікації та розробленні складу ВДФ.

Гідрофільно-ліофобний баланс є важливою характеристикою поверхні мінеральних наповнювачів. Аналіз результатів оцінки взаємодії поверхні карбонатних наповнювачів з водою дає змогу зробити висновок, що найбільш гідрофільною є крейда ММС-2 Сумиагропромбуд (кут змочування водою 21°), а найменш – Слов'янського КВЗ марки ММС-2 – 33° . Значення кута змочування водою для крейди звичайних марок інших виробників знаходиться в межах від 24 до 31° , а для гідрофобних – 145 – 147° (табл. 2.14).

Значення умовного тангенса кута діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$) наповнювача може бути мірою енергетичного стану його поверхні, обумовленого здатністю до взаємодії з водою. Найвище значення $\text{tg } \delta$ (0,047) має КНН виробництва СІС «Сода». Високе значення $\text{tg } \delta$ (0,040) також у наповнювача ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ (табл. 2.14).

Таблиця 2.14

Гідрофільно-ліофобний баланс поверхні й адсорбційна здатність карбонатних наповнювачів

Виробник, марка	Крайовий кут змочування водою	Умовний тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$)	Адсорбція парів води, мас. %
Сумиагропромбуд			
МТД	25°	0,026	1,18
ММС-1	24	0,023	1,12
ММС-2	21	0,023	1,08
Гідрофобний	147	0,014	0,49

Закінчення табл. 2.14

Виробник, марка	Крайовий кут змочування водою	Умовний тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$)	Адсорбція парів води, мас. %
Вовчоярівський крейдяний кар'єр			
ММС-1	27°	0,019	0,51
ММС-2	27	0,035	1,35
ММ	29	0,030	1,30
КН-5	25	0,022	1,09
Слов'янський КВЗ, ММС-2	33	0,031	1,24
АПП «Надра», АСФ-5Н	145	0,015	0,66
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	31	0,040	1,44
СІС «Сода», КНН	27	0,047	1,90
ТОВ «Реактив», ХОК	31	0,035	1,39

Джерело: розроблено автором.

Мінімальне значення умовного тангенса кута діелектричних втрат мають гідрофобні марки карбонатів: Суміагропромбуд – 0,014; АПП «Надра» – 0,015. Ці наповнювачі мають і найнижче вологопоглинання, яке, відповідно, становить 0,49 та 0,66 мас. %.

Крейди виробництва ВКК мають значення $\text{tg } \delta$ у межах 0,019–0,035. Інші види негідрофобної крейди характеризуються значенням $\text{tg } \delta$ від 0,023 до 0,035, а адсорбція парів води – від 0,89 до 1,90 мас. %.

Найбільш гідрофільним серед каолінів є великогадоминецький, кут змочування якого становить 40°. Це підтверджується найвищим вологопоглинанням цього каоліну, яке становить 5,5 мас. % (табл. 2.15).

Найменш гідрофільним є катеринівський каолін, на що вказує найвищий серед досліджуваних кут змочування його поверхні водою – 78°. Це підтверджується відносно низькою адсорбцією вологи цього каоліну – 4,3 мас. %. Кут змочування водою інших каолінів знаходиться в межах від 42 до 68°, а вологопоглинання становить від 3,5 до 5,2 мас. %.

Таблиця 2.15

Гідрофільно-ліофобний баланс поверхні та адсорбційна здатність каолінів вітчизняних родовищ

Назва каоліну за родовищем, марка	Крайовий кут змочування водою	Умовний тангенс кута діелектричних втрат ($\text{tg } \delta$)	Адсорбція парів води, мас.%
Глуховецький, КС-1	47°	0,114	4,7
Глуховецький, КССК	68	0,088	3,9
Просянівський, КС-1	43	0,193	4,2
Просянівський, КНФ-86	50	0,108	3,8
Просянівський, КВФ-90	48	0,210	5,4
Просянівський, П-2	46	0,201	5,2
Білобалківський, КНВ	59	0,119	5,2
Катеринівський, Е-2013	78	0,116	4,3
Турбівський, каолін-сирець	42	0,217	5,3
Великогадоминецький	40	0,127	5,5
Обознівський, КО-1	63	0,114	4,9

Джерело: розроблено автором.

Стосовно оцінки ефективного стану поверхні каолінів за їх діелектричними властивостями необхідно зазначити наявність його прямої залежності з міцністю зв'язку адсорбованої води з останньою.

Значення умовного тангенса кута діелектричних втрат матеріалу є мірою енергетичного стану поверхні, обумовленого наявністю на ній зв'язаних ОН-груп. Чим вище значення цього показника, тим вищу гідрофільність і нижчу гідрофобність мають каоліни.

Мінімальні значення $\text{tg } \delta$ (0,088) відмічені для каоліну КССК (табл. 2.15), який має температуру початку дегідратації на рівні 450° С. Максимальні значення $\text{tg } \delta$ у турбівського каоліну, серед досліджуваних (0,217), можливо пояснити значно нижчою температурою початку видалення адсорбованої води (410° С) з його складу. Це добре узгоджується з відомим фак-

том відносно прямої залежності умовних діелектричних втрат від кількості адсорбованої води.

Відносно високі значення умовного тангенса кута діелектричних втрат у просянівського каоліну КС-1 (0,193) можуть бути зумовлені високою активністю його поверхні до взаємодії (змочування) як з полярними, так і неполярними рідинами. Для всіх інших каолінів значення тангенса кута знаходяться на рівні 0,114–0,116, що відповідає певному співвідношенню між ступенем змочуваності їх поверхні та міцністю зв'язку і кількістю адсорбованої води в їх структурі.

Значна роль мінеральних наповнювачів у формуванні якості ВДФ зумовлює важливість кількісної оцінки структури та енергетичного стану поверхні останніх, що буде впливати на їх змочування водними дисперсіями полімерів, хімічної і колоїдно-хімічної сумісності з іншими компонентами ВДФ.

Із урахуванням особливостей використання наповнювачів у виробництві ВДФ та їх агрегатного стану в дослідженнях використано методи оцінки енергетичного стану поверхні дисперсних матеріалів при натіканні. Характерною особливістю вказаного методу є можливість оцінити одночасно ступінь змочування наповнювачів полярними і неполярними розчинниками (відповідно, вода і ксилол) та ступінь дисперсності матеріалу (коефіцієнт фільтрації і питома ефективна поверхня).

Досліджені карбонатні наповнювачі відрізняються за енергетичними характеристиками поверхні. Найвище значення змочування при натіканні водою (V_n) серед карбонатних наповнювачів характерне для ММС-2 Слов'янського КВЗ і ММС-1 Сумиагропромбуд – 0,50 та 0,46 відповідно, а для більшості інших наповнювачів знаходиться в межах від 0,30 до 0,33 (табл. 2.16).

Таблиця 2.16

Властивості поверхні карбонатних наповнювачів

Виробник, марка	Змочування при натіканні / Коефіцієнт фільтрації, К·10 ⁶ см·с·Па		Питома ефективна поверхня, м ² /г	
	вода (В _н)	ксилол (В' _н)	вода	ксилол
Суmiaгропромбуд				
МТД	0,31/0,55	0,25/2,61	0,90	1,04
ММС-1	0,46/2,25	0,41/4,40	1,46	1,72
ММС-2	0,30/0,45	0,25/2,27	1,48	1,76
Гідрофобний	–/–	0,30/0,29	–	1,52
Вовчоярівський крейдяний кар'єр				
ММС-1	0,33/1,10	0,29/0,88	1,52	1,68
ММС-2	0,33/1,09	0,29/0,79	1,76	1,90
ММ	0,35/1,60	0,33/1,16	1,36	1,46
КН-5	0,31/0,42	0,26/0,41	1,78	1,94
Слов'янський КВЗ, ММС-2	0,50/1,06	0,48/1,03	1,56	1,64
АПП «Надра», АСФ-5Н	–/–	0,40/1,06	–	1,65
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	0,33/1,24	0,30/0,35	1,74	1,88
СІС «Сода», КНН	0,31/0,56	0,28/0,65	1,42	1,58
ТОВ «Реактив», ХОК	0,30/0,32	0,24/0,40	1,50	1,78

Джерело: розроблено автором.

Найвище значення змочування по ксилолу (В'_н) характерне для наповнювача марки ММС-1 Суmiaгропромбуд (4,40), а найнижче – для гідрофобного наповнювача цього ж виробника (0,29). Змочування по ксилолу інших карбонатних наповнювачів вітчизняного виробництва знаходиться в межах від 0,35 до 2,61.

Встановлено, що коефіцієнт ліофільності негідрофобних карбонатних наповнювачів знаходиться в межах від 1,04 до 1,25. Такі дані вказують на подібність ліофільності поверхні наповнювачів.

Питома ефективна поверхня карбонатних наповнювачів по воді є нижчою, ніж по ксилолу. Значення питомої поверхні по воді коливається від 0,90 м²/г у наповнювача марки МТД виробництва Сумиагропромбуд до 1,78 м²/г у наповнювача КН-5 Вовчоярівського крейдяного кар'єру, а по ксилолу – від 1,04 до 1,94 м²/г відповідно.

Показано, що досліджені каоліни відрізняються за енергетичними характеристиками поверхні (табл. 2.17). Стосовно змочування водою слід відмітити, що каоліни, як про це зазначалось раніше, завдяки своїй кристалохімічній будові та складу характеризуються відносно невисокими кількісними показниками. Для збагачених каолінів значення B_n становлять у межах від 0,022 (катеринівський Е-2013) до 0,058 (просянівський КС-1). Переважно в такому ж діапазоні вони знаходяться для інших каолінів.

Таблиця 2.17

Властивості поверхні дисперсних каолінів вітчизняних родовищ

Назва каоліну за родовищем, марка	Змочування при натіканні / Коефіцієнт фільтрації, $K \cdot 10^6 \text{ см} \cdot \text{с} \cdot \text{Па}$		Питома ефективна поверхня, м ² /г	
	вода (B_n)	ксилол (B'_n)	вода	ксилол
Глуховецький, КС-1	0,024/0,95	0,194/1,03	36,0	17,0
Глуховецький, КССК	0,061/4,16	0,145/5,27	20,0	14,6
Просянівський, КС-1	0,058/1,51	0,236/4,39	49,6	18,7
Просянівський, КНФ-86	0,047/1,58	0,189/3,87	39,2	15,5
Просянівський, КВФ-90	0,043/1,67	0,202/4,05	42,1	17,6
Просянівський, П-2	0,053/1,72	0,199/4,01	43,4	20,8
Обознівський, КО-1	0,039/1,99	0,170/2,06	44,6	34,7
Катеринівський, Е-2013	0,022/0,19	0,141/1,69	18,0	14,3
Турбівський, каолін- сирець	0,043/2,08	0,151/6,27	47,3	13,5
Великогадоминецький	0,040/1,22	0,215/2,45	42,3	15,6
Білобалківський, КНВ	0,032/1,10	0,208/1,92	40,1	17,4

Джерело: розроблено автором.

Неполярними рідинами (ксилол) каоліни змочуються значно краще. Значення V'_n зростають у 4–8 разів для каолінів марок КО і КС порівняно з водою та в 2,4–6,4 разів для незбагачених матеріалів (табл. 2.18).

Ефект максимального змочування досліджуваними рідинами реалізується у випадку каоліну просянівського КС-1, а мінімального – для катеринівського. Найменша диференціація у змочуванні водою і ксилолом відмічена для каоліну КССК, а найбільша – для глуховецького КС-1.

Пояснення отриманих закономірностей при змочуванні можливе при використанні даних ІЧ-спектроскопії. По групі каолінів КС і КО найкраще змочування досягається у глин з найменшою інтенсивністю смуг поглинання, характерних для ОН-груп і води (просянівський КС-1). Аналогічна закономірність спостерігається і для незбагачених матеріалів (глуховецький КССК).

На процес змочування, крім хімічного і мінералогічного складу каолінів, суттєво впливають і макроструктурні параметри їх частинок, тобто форма, розміри і ступінь компактування останніх. Оцінити вплив цих факторів можливо з урахуванням такого показника, як коефіцієнт фільтрації дисперсних систем. На відміну від змочування, кількісні показники останнього змінюються в більш широкому діапазоні. Для води вони коливаються в межах від 0,19 до $4,16 \cdot 10^{-6}$, а для ксилолу – від 1,03 до $6,27 \cdot 10^{-6}$.

Слід зауважити, що величина коефіцієнта фільтрації не завжди є визначальною для розвитку процесів змочування поверхні каолінів. Така закономірність спостерігається як для води, так і для ксилолу. Типовим прикладом може бути каолін просянівський КС-1.

Ефективна питома поверхня досліджуваних каолінів є показником, що однозначно дозволяє оцінити внесок як фактору змочування каолінів, так і їх макроструктури та ступеня компактування. Необхідно зазначити, що по воді її значення складають від 49,6 м²/г (просянівський КС-1) до 18,0 м²/г (Е-2031), а по ксилолу – від 34,7 м²/г (КО-1) до

13,5 м²/г (турбівський каолін). При цьому зафіксовано значне (приблизно в 2 рази, за винятком турбівського каоліну) перевищення питомої ефективної поверхні по воді у каолінів КС-1 і КО-1 над аналогічними показниками для незбагачених каолінів. Ці параметри суттєво не відрізняються при використанні ксилолу як змочувальної рідини. Винятком є КО-1.

За абсолютними показниками найбільш розвинена питома ефективна поверхня у обознівського та просянівського каолінів, а найменша – у катеринівського. Слід також зауважити, що поверхня по воді у матеріалів з високим вмістом каолініту (неглиниста складова має бути меншою ~25 мас.%) в 1–2,5 рази вища порівняно з менш збагаченими каолінами.

Одним із пояснень наявності високої питомої ефективної поверхні у каоліні КО-1 за змочування ксилолом (в 2 рази вищої ніж у всіх інших) може бути значний вміст основного матеріалу природного походження за відсутності використання фізико-хімічних методів збагачення.

Оліємісткість є одним із найбільш важливих показників, що буде зумовлювати здатність поверхні наповнювача до адсорбції ПАР та полімеру. Цей параметр є комплексним, оскільки олія, що використовується в цьому методі, витрачається як на заповнення міжчасткових проміжків, так і на змочування поверхні. Таким чином, найбільшою оліємісткістю буде володіти наповнювач з найменш щільним упакованням частинок, найбільшою активністю поверхні по відношенню до лляної олії та найбільшим значенням питомої поверхні.

Встановлено (табл. 2.18), що найменшу оліємісткість серед карбонатів кальцію мають гідрофобні крейди Суми-агропромбуд та АПП «Надра» (19 г/100 г).

Оліємісткість негідрофобних марок крейди знаходиться в межах від 21 г/100 г (Слов'янський КВЗ) до 27 г/100 г (ММС-1, Н-Сіверський ЗБМ). Значно вищу оліємісткість

(57 г/100 г) має ХОК завдяки іншій структурі і морфології частинок. Таким чином, найбільшу оліємісткість мають наповнювачі з найменш щільним упакуванням частинок, найбільшою активністю поверхні та найвищим значенням питомої поверхні.

Таблиця 2.18

Оліємісткість вітчизняних карбонатних наповнювачів

Виробник, марка	Оліємісткість, г/100 г
Суміагропромбуд	
МТД	22
ММС-1	24
ММС-2	24
Гідрофобний	19
Вовчоярівський крейдяний кар'єр	
ММС-1	23
ММС-2	25
ММ	24
КН-5	24
Слов'янський КВЗ, ММС-2	21
АПП «Надра», АСФ-5Н	19
Н.-Сіверський ЗБМ, ММС-1	27
СІС «Сода», КНН	23
ТОВ «Реактив», ХОК	57

Джерело: розроблено автором.

Серед каолінів (табл. 2.19) найнижчу оліємісткість (34 г/100 г) має каолін катеринівського родовища, що узгоджується з мінімальною питомою геометричною поверхнею (0,76 м²/г). Найвища оліємісткість (50 г/100 г) встановлена для каоліну просянівського КВФ-90, що пояснюється високою питомою геометричною поверхнею (2,05 м²/г) і найвищою дисперсністю серед досліджених каолінів за даними лазерного аналізу (3,18 мкм). Значення оліємісткості інших каолінів знаходяться в межах 38–46 г/100 г і загалом корелюють з питомою геометричною поверхнею і дисперсністю матеріалу.

Якщо порівняти оліємісткість каолінів і крейди, то можна зауважити, що у каолінів цей показник вищий у середньому на 20 г/100 г від карбонатів, що свідчить про більшу розвиненість й активність поверхні перших.

Таблиця 2.19

Оліємісткість каолінів вітчизняних родовищ

Назва каоліну за родовищем, марка	Оліємісткість, г/100 г
Глуховецький, КС-1	41
Глуховецький, КССК	38
Просянівський, КС-1	44
Просянівський, КНФ-86	46
Просянівський, КВФ-90	50
Просянівський, П-2	41
Білобалківський, КНВ	39
Катеринівський, Е-2013	34
Турбівський, каолін-сирець	46
Великогадоминецький	42
Обознівський, КО-1	41

Джерело: розроблено автором.

Це можна пояснити також тим, що оліємісткість карбонатних наповнювачів з частинками сферичної та близької до неї форми суттєво відрізняється від оліємісткості наповнювачів з одно- та двовимірними частинками каоліну. В іншому випадку вона суттєво збільшується, якщо порівнювати її значення для частинок з близьким значенням дисперсності. Це свідчить про більшу щільність упакування таких наповнювачів, частинки яких мають форму, близьку до сферичної або кубічної.

Розділ 3

ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ І ПОКРИТТІВ

3.1. Особливості формування покриття з максимально щільною структурою

Формування щільної структури покриття за рахунок максимально щільного упакування частинок наповнювачів різного фракційного складу у полімерній матриці дозволяє підвищити експлуатаційні властивості покриття, знизивши при цьому собівартість ВДФ.

Встановлення рівня щільності структури покриття здійснено на прикладі карбонатних наповнювачів, що використовуються у виробництві ВДФ. Застосовано дві розроблені математичні моделі, розрахунки за якими базуються на припущеннях, що частинки цих наповнювачів мають кулясту форму та розмір, який відповідає середньому. На відміну від карбонатів, каоліни мають пластинчасту форму частинок, що дозволяє їм розташовуватися у проміжках між кулястими.

За даними лазерного методу дослідження дисперсності встановлено, що середній розмір частинок крейди ММС-2 становить 2,0 мкм, КНН – 1,8 мкм, ММС-1 – 1,0 мкм. Аналіз структури за допомогою оптичних методів показав, що частинки обох наповнювачів мають наближену до кулястої форму. Основний скелет буде формуватися за рахунок частинок більшого розміру (2,0 мкм або 1,8 мкм).

Відомо, що максимальне упакування частинок досягається при пірамідальному і тетрагональному упакуванні. За цих типів упакування кількість зайнятого простору частинками кулястої форми становить 74,0%, відповідно, на порожнини припадає 26,0% [261].

Перша модель базується на тому, що за пірамідального типу упакування, який буде створюватися частинками більшого розміру (2,0 або 1,8 мкм), максимально зайнятий простір становитиме 74,0%, а кількість порожнин – 26,0%. Потім порожнини, які утворюються між частинками більшого

розміру, заповнюватимуться частинками меншого розміру (1,0 мкм), що можливо за кубічного типу упакування. Кількість зайнятого простору за кубічного упакування становить 52,4%. Таким чином, можна розрахувати кількість вільного простору, що утворився у проміжках між частинками великого розміру, який буде зайнятий частинками меншого розміру, і становить 13,6% [262].

Загальний об'єм, який буде зайнятий частинками карбонатних наповнювачів більшого і меншого розміру, становить 87,6%. Тоді співвідношення двох наповнювачів, яке дозволяє створити максимальне упакування частинок у покритті, становитиме:

частка частинок із середнім розміром 2,0 мкм або 1,8 мкм:

$$74,0/87,6 \cdot 100\% = 84,5\%;$$

частка частинок із середнім розміром 1,0 мкм:

$$13,6/87,6 \cdot 100\% = 15,5\%.$$

Представлений розрахунок є дуже близьким до істинного і за такого співвідношення вдалося отримати високі фізико-механічні та експлуатаційні властивості покриттів (зокрема найвищу міцність на розрив). Проте наведена модель не враховує середній розмір частинок наповнювачів, отже, не може бути застосована для точного розрахунку співвідношення наповнювачів з різним середнім розміром частинок.

За другою моделлю, схематичне зображення якої наведено на рис. 3.1, виведено математичні залежності, які дозволяють розраховувати об'єм і співвідношення наповнювачів з різним середнім розміром частинок для створення максимально щільного упакування у покритті, а також об'єм зайнятого і вільного простору [262].

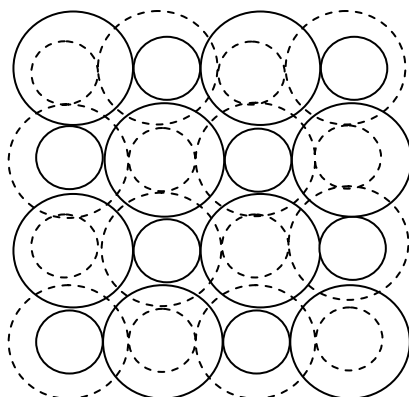


Рис. 3.1. Схематичне зображення моделі пірамідального типу упакування карбонатних наповнювачів з частинок різного розміру

Джерело: розроблено автором.

Друга модель аналогічно до першої передбачає, що частинки більшого розміру утворюють основний каркас, проміжки у якому заповнюються частинками меншого розміру за пірамідальним типом упакування. У нашому випадку (рис. 3.1) буде відбуватися розклинювання основного каркаса, що позитивно впливає на фізико-механічні та інші властивості порівняно із незаповненими порожнинами.

Максимальне упакування буде досягтися при чергуванні частинок великого і малого розмірів в умовній матриці, при цьому їх співвідношення за кількістю становитиме 1:1. Подальші розрахунки базуються на об'ємі, який будуть займати частинки у просторі за їх рівномірного укладання.

Мінімальним повторюваним сегментом розробленої моделі є уявний куб, на гранях якого розміщені одна велика і одна мала частинки. Таким чином, в уявному кубі знаходяться 8 частинок (4 великого розміру і 4 – малого). Базуючись на цьому сегменті, будуть здійснені відповідні математичні розрахунки, що дасть змогу поширити їх на всю структуру покриття.

Об'єм, який буде зайнятий частинками великого розміру, визначатиметься за формулою:

$$V_{\text{вел}} = 4 \cdot \frac{1}{6} \pi D^3, \quad (3.1)$$

де D – середній медіанний діаметр частинок великого розміру, мкм.

Об'єм, зайнятий частинками малого розміру, буде визначатися за формулою:

$$V_{\text{мал}} = 4 \cdot \frac{1}{6} \pi d^3, \quad (3.2)$$

де d – середній медіанний діаметр частинок малого розміру, мкм.

Загальний об'єм, зайнятий частинками обох розмірів, буде визначатися за формулою:

$$V_{\text{заг}} = \frac{2}{3} \pi (D^3 + d^3). \quad (3.3)$$

Частка (%) частинок великого розміру у зайнятому наповнювачем об'ємі буде визначатися за формулою:

$$\mu_{\text{вел}} = \frac{V_{\text{вел}}}{V_{\text{заг}}} = \frac{D^3}{D^3 + d^3} \cdot 100\%. \quad (3.4)$$

Частка (%) частинок малого розміру у зайнятому наповнювачем об'ємі буде визначатися за формулою:

$$\mu_{\text{мал}} = \frac{V_{\text{мал}}}{V_{\text{заг}}} = \frac{d^3}{D^3 + d^3} \cdot 100\%. \quad (3.5)$$

Частка об'єму (%), який буде зайнятий частинками обох розмірів, що дозволяє визначити об'єм вільного простору, розраховуватиметься за формулою:

$$\frac{V_{\text{н-ча}}}{V_{\text{заг. простору}}} = \frac{\frac{2}{3}\pi(D^3 + d^3)}{(D + d)^3} \cdot 100\%. \quad (3.6)$$

Здійснені за виведеними формулами розрахунки дозволили встановити такі значення. Частка частинок великого розміру (наповнювач КНН, $D=1,8$ мкм) у зайнятому наповнювачем об'ємі, розрахованому за формулою (3.4), буде становити 85,4 об. %. Частка частинок малого розміру (наповнювач ММС-1, $d=1,0$ мкм) у зайнятому наповнювачем об'ємі, розрахованому за формулою (3.5), буде становити 14,6 об. %. Частка об'єму, який буде зайнятий частинками обох розмірів, буде становити 65,2%, об'єм вільного простору – 34,8%.

Оптимальне співвідношення, необхідне для забезпечення максимально щільного упакування наповнювача у покритті для суміші наповнювачів ММС-2 ($D=2,0$ мкм) та ММС-1 ($d=1,0$ мкм), складає 88,9:11,1 об. %. Частка загального об'єму, який буде зайнятий цими частинками, становитиме 69,8%, об'єм вільного простору – 30,2%.

Вільний простір у проміжках основного скелета буде займатися пластинчастими частинками каолінів і діоксиду титану, які мають значно менший розмір, а також плівкоутворювачем, який формуватиме полімерну матрицю покриття.

Наведені формули надають змогу визначити об'ємні частки наповнювачів різного розміру. Враховуючи те, що дійсна густина карбонатних наповнювачів однакова і становить $2,7 \text{ г/см}^3$, масові частки цих наповнювачів будуть мати аналогічне співвідношення.

Розраховане співвідношення карбонатних наповнювачів для отримання максимальної щільності упакування частинок у покритті підтверджено експериментальними даними. Проведені дослідження міцності плівок на розрив, отриманих з

ВДФ з різними масовими частками карбонатних наповнювачів, показали, що при співвідношенні 85,0 мас. % КНН із розміром частинок 1,8 мкм та 15,0 мас. % крейди ММС-1 з розміром частинок 1,0 мкм вдається отримати максимум міцності на розрив 5,72 МПа за ОКН 60 об. %. Найвища міцність на розрив покриттів з ВДФ при сумісному застосуванні крейди ММС-2 та ММС-1 досягається при співвідношенні 90:10 мас. % і становить 4,97 МПа за ОКН 60 об. % і 4,65 МПа за ОКН 65 об. % (рис. 3.2).

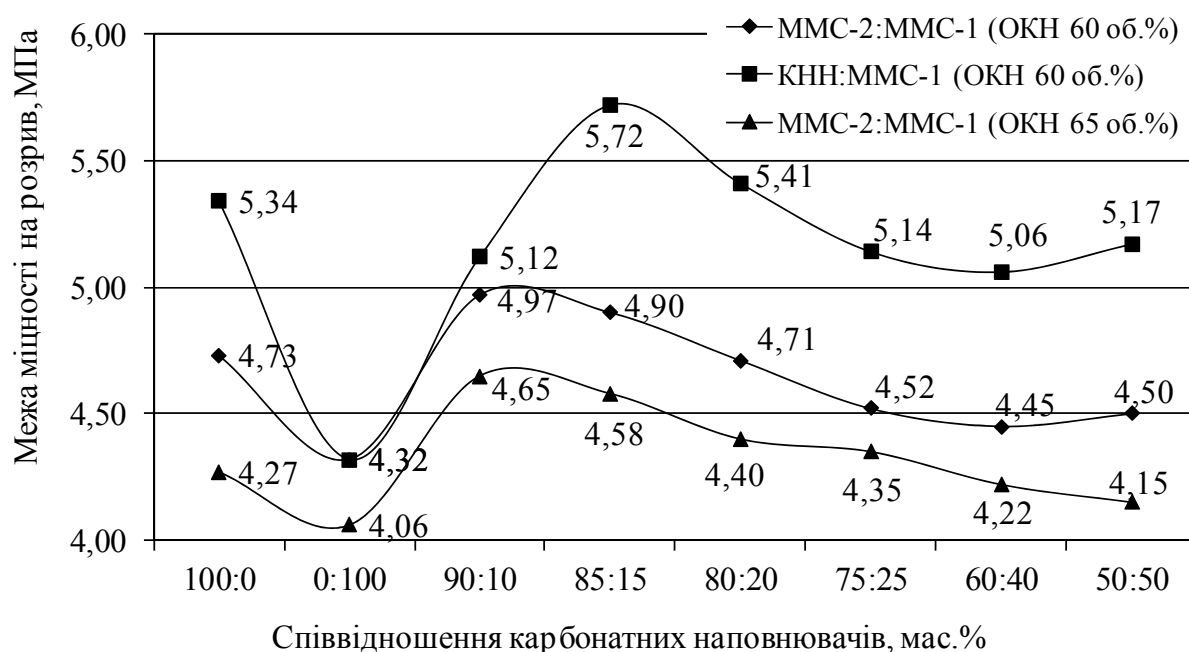


Рис. 3.2. Залежність межі міцності на розрив покриттів з ВДФ від співвідношення карбонатних наповнювачів з різним розміром частинок та вмістом наповнювачів (7 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Максимальні значення міцності на розрив отримані за математично розрахованого співвідношення наповнювачів, яке дозволяє отримати максимальну щільність упакування частинок у покритті. Створення максимально щільної структури покриття за визначеного оптимального співвідношення підтверджується також максимальною стійкістю до вологого стирання, мінімальною паропроникністю тощо [263].

Встановлено, що мінімальна втрата товщини покриття під час випробування на вологе стирання склала 4,8 мкм при застосуванні КНН + ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас. % порівняно з іншими (рис. 3.3).

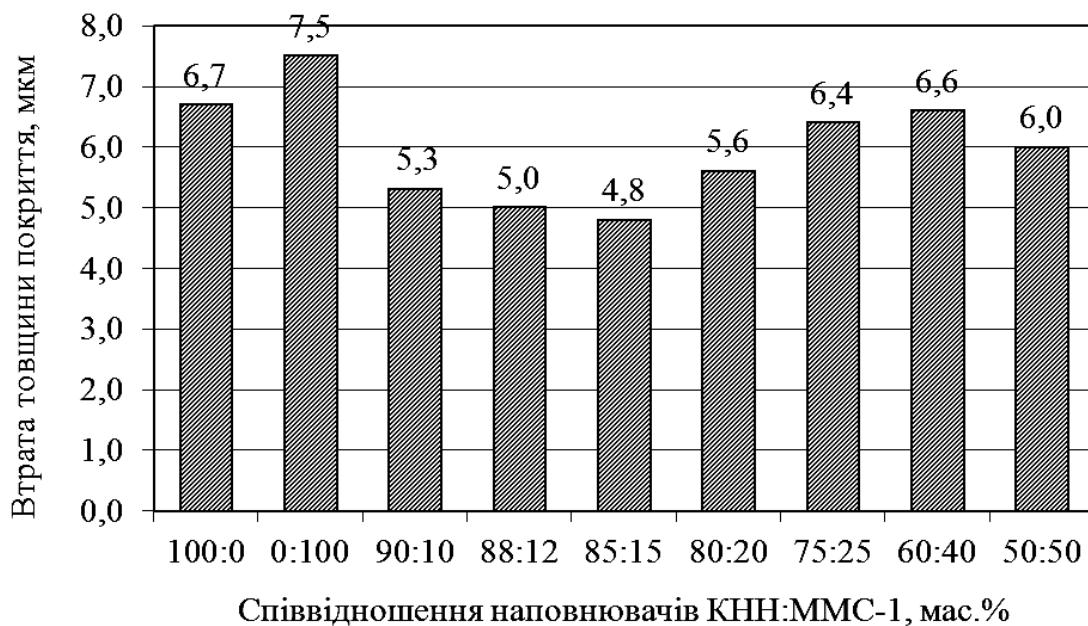


Рис. 3.3. Залежність стійкості до вологого стирання покриттів з ВДФ від співвідношення карбонатних наповнювачів КНН до ММС-1 (ОКН 60 об. %)

Джерело: розроблено автором.

Покриття, наповнені сумішшю КНН та ММС-1, мають вищі експлуатаційні властивості порівняно із сумішшю ММС-2 та ММС-1, тому для подальших досліджень і розробки складу ВДФ буде застосовуватися перший варіант.

Максимальна міцність плівок на розрив (5,72 МПа) і стійкість покриттів до вологого стирання (4,8 мкм втрати товщини), отриманих з ВДФ, досягається при наповненні карбонатами КНН та ММС-1 у співвідношенні 85,0 до 15,0 мас. %. Це перевищує значення відповідних показників у випадку застосування кожного із наповнювачів окремо та за інших співвідношень, що підтверджує утворення максимально щільної структури покриття за розробленими математичними моделями.

Отримання максимально щільного упакування частинок при визначеному співвідношенні карбонатних наповнювачів дозволяє покращити експлуатаційні властивості покриттів з ВДФ за рахунок рівномірного змочування полімером частинок наповнювача, посилення адгезійного зв'язку між плівкоутворювачем і наповнювачем. Це сприяє підвищенню вмісту безперервної фази, знижує кількість зон концентрації напруження, підвищує опір до утворення тріщин і руйнування покриття.

Таким чином, визначені за обома розробленими математичними моделями співвідношення наповнювачів з різним розміром частинок є дуже близькими за значеннями. Підтвердження експериментальними даними розрахунків за розробленими моделями дозволяє вважати їх адекватними. Проте друга модель є більш досконалою, оскільки враховує розмір частинок наповнювачів і дає змогу визначати співвідношення між ними при розрахунку складу ВДФ. Розроблені математичні моделі та спосіб отримання покриттів з максимально щільним упакуванням наповнювачів захищені патентом України на корисну модель UA № 94676 [21].

3.2. Вплив критичної об'ємної концентрації наповнювачів на структуру і властивості покриттів

Найбільш важливим параметром, який визначає якість ВДФ та рівень експлуатаційних властивостей покриттів, є об'ємна концентрація наповнювачів (ОКН), а у суміші із пігментами – ОКП. Чим вище значення ОКН, тим менше плівкоутворювача і більше наповнювачів (пігментів) містить ВДФ. Критична об'ємна концентрація наповнювачів/пігментів (КОКН, КОКП) досягається, коли плівкоутворювач у покритті ще повністю змочує частинки наповнювачів і заповнює всі проміжки між ними, що забезпечує отримання суцільного покриття без пор і порожнин. При перевищенні КОКН властивості покриттів різко погіршуються: знижується міцність на розрив, відносне видовження плівки при розтягуванні, стійкість до вологого стирання тощо; підвищується пористість, паропроникність.

Чим вище значення КОКН досягається під час використання визначеного плівкоутворювача і наповнювачів, тим менша кількість першого необхідна для досягнення потрібних властивостей покриття. Таким чином, КОКН визначає економічність застосування плівкоутворювача, оскільки його вартість значно вища порівняно із наповнювачами.

З огляду на поставлені завдання, розроблено ВДФ з різною ОКН на основі вітчизняних каолінів і карбонатів. Цей показник для ВДФ на основі осадової крейди становив від 30 до 70 об. % з кроком 10 об. %.

Для більш точного визначення КОКН досліджено ВДФ з ОКН 55, 58, 62 та 65 об. %. ВДФ на основі ХОК отримували з ОКН 30, 40 та 50 об. %, оскільки цей наповнювач має значно вищу оліємісткість і нижче КОКН. Каоліни вводилися до складу ВДФ у суміші із карбонатами у кількості до 30 мас. % від загальної кількості наповнювачів для отримання щільного упакування частинок та оптимальних властивостей покриттів.

Дослідження проводили за допомогою Gilsonite-тесту. Сутність методу полягає у суттєвому зростанні забарвлення покриття, зануреного у 10%-ний розчин бітуму в уайт-спіриті, що фіксує різке зростання пористості при досягненні КОКН [20, 33]. Зміну пористості визначали за зміною світлоти покриття (ΔL) до і після занурення у розчин бітуму (L —світлота у координатах кольору L^*a^*b). Значення L визначали на спектрофотометрі Techkon SP 820 λ при стандартному джерелі освітлення D65, кут спостереження – 10°. Експериментально встановлено, що при $\Delta L < 3,0$ ОКН буде менше КОКН, а при $\Delta L > 3,0$ ОКН перевищуватиме КОКН.

У випадку застосування карбонатних наповнювачів найвище значення пористості (ΔL), а, отже, найнижчу КОКН мають покриття на основі ХОК. Значення цього показника складає 1,6; 4,2; 20,0 та 28,0 для ОКН 30; 35; 40 і 50 об. % відповідно. Отже, КОКН наповнених ХОК покриттів буде знаходитися в межах 32–33 об. %. Поясненням такої низької КОКН є найвища оліємісткість ХОК (57 г/100 г) порівняно з природними крейдами та іншими наповнювачами.

Найнижчу КОКН серед природних карбонатів мають покриття на основі крейди ММС-1, значення ΔL для яких складало від 0,3 за ОКН 50 об. % до 12,1 за ОКН 70 об. %. Рівень значення 3,2 цього показника за ОКН 58 об. % дозволяє констатувати, що КОКН для крейди ММС-1 становитиме 56–57 об. % (рис. 3.4).

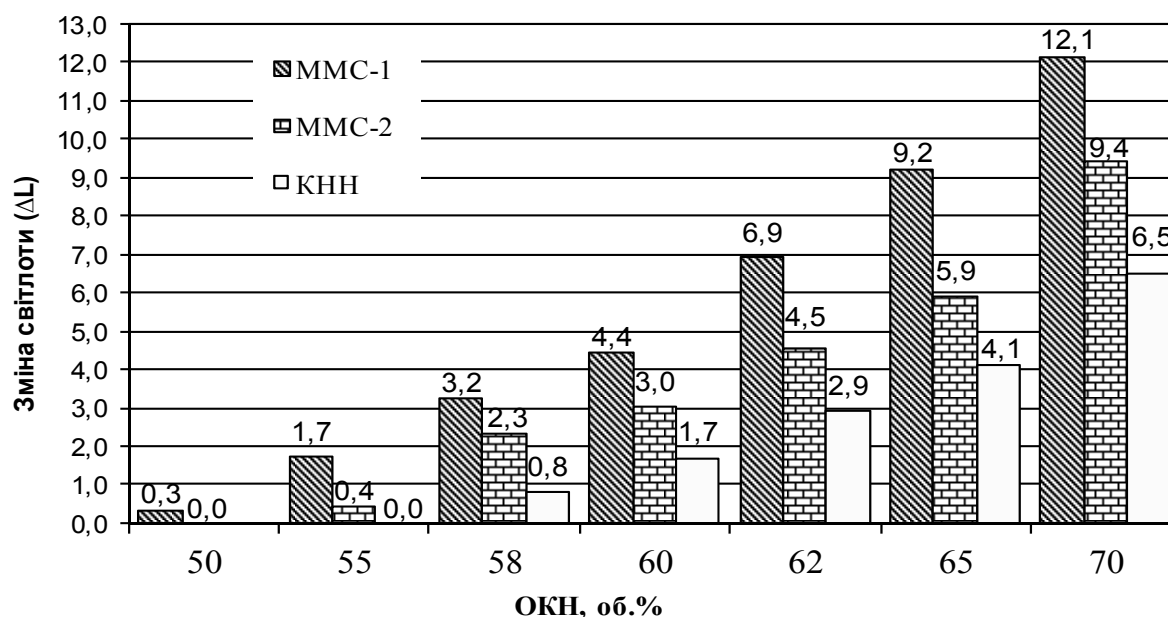


Рис. 3.4. Залежність зміни світлоти (ΔL) від ОКН ВДФ, наповнених природними крейдами (за результатами Gilsonite-тесту)

Джерело: розроблено автором.

Зниження світлоти покриттів для крейди ММС-2 становило від 0 за ОКН 50 об. % до 9,4 за ОКН 70 об. %. КОКН для цього наповнювача є середнім для природних крейд і знаходиться в межах 59–60 об. %, оскільки ΔL складає 3,0 за ОКН 60 об. %.

Найвищу КОКН мають покриття з наповнювачем КНН, отримане значення ΔL для яких від 0 за ОКН 50 об. % до 6,5 за ОКН 70 об. %. Значення КОКН для цього наповнювача є найвищим із досліджуваних і становить близько 62 об. %, оскільки за цієї ОКН значення ΔL – 2,9. Таким чином, зростання КОКН покриттів залежно від карбонатного наповнювача описується рядом: ХОК, ММС-2, ММС-1, КНН.

Дані щодо визначеної КОКН підтверджуються фізико-механічними показниками покриттів. При досягненні КОКН зафіксовано суттєве (майже у 2 рази) зниження відносного видовження при розриві покриттів (рис. 3.5). Для ВДФ, наповнених крейдою ММС-1, зниження відносного видовження з 13,5% за ОКН 58 об. % до 7,5% за ОКН 60 об. % вказує на перевищення КОКН за ОКН 60 об. %. Для крейди ММС-2 перевищення КОКН покриттів досягається для ОКН 62 об. %, за якого відносне видовження при розриві становить 6,3% порівняно з 10,6% для ОКН 60 об. %. У випадку КНН перевищення КОКН покриттів досягається для ОКН 65 об. %, за якого відносне видовження при розриві становить 5,6% порівняно з 8,6% для ОКН 62 об. %.

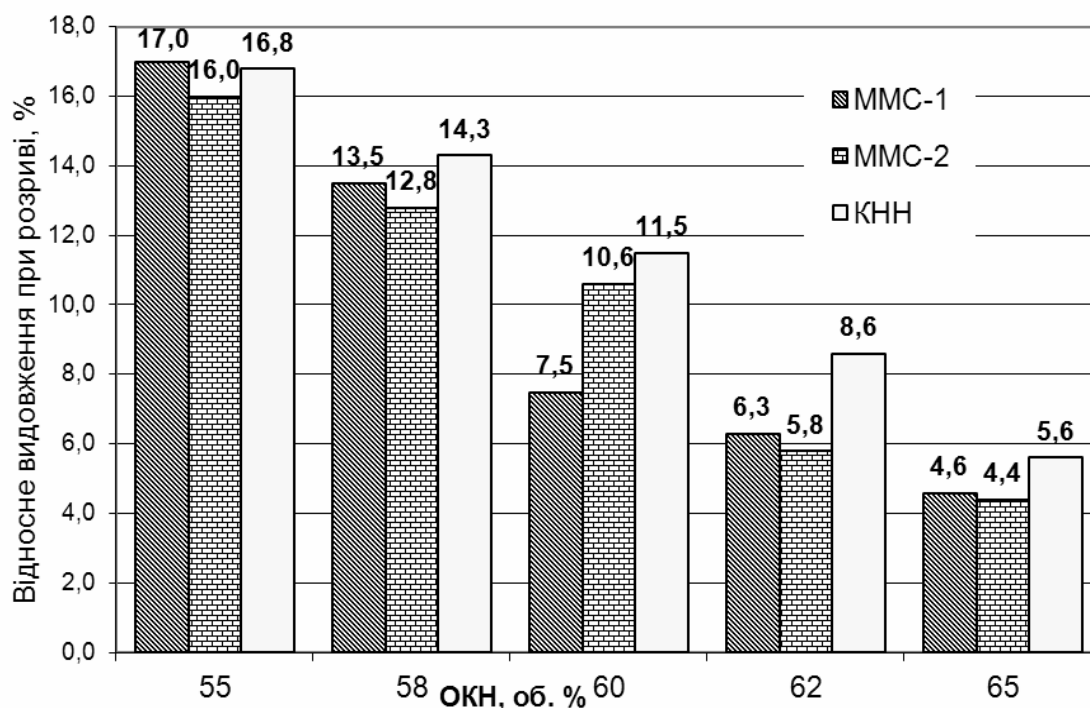


Рис. 3.5. Залежність відносного видовження покриттів з ВДФ на основі природних крейд від ОКН

Джерело: розроблено автором.

Досліджено також вплив суміші наповнювачів на КОКН покриттів з ВДФ. Раніше показано, що поєднання декількох наповнювачів з різним дисперсним складом та формою

частинок сприяє підвищенню міцності на розрив покриттів з ВДФ. Суміш наповнювачів сприяє формуванню щільного упакування частинок. Це дозволить знизити пористість покриття, підвищити КОКН, покращити експлуатаційні властивості отриманих покриттів.

Встановлено, що пористість покриттів з ВДФ за ОКН 60 об. %, що наближається до КОКН, при поєднанні карбонатних наповнювачів різної дисперсності змінюється неоднаково (рис. 3.6).

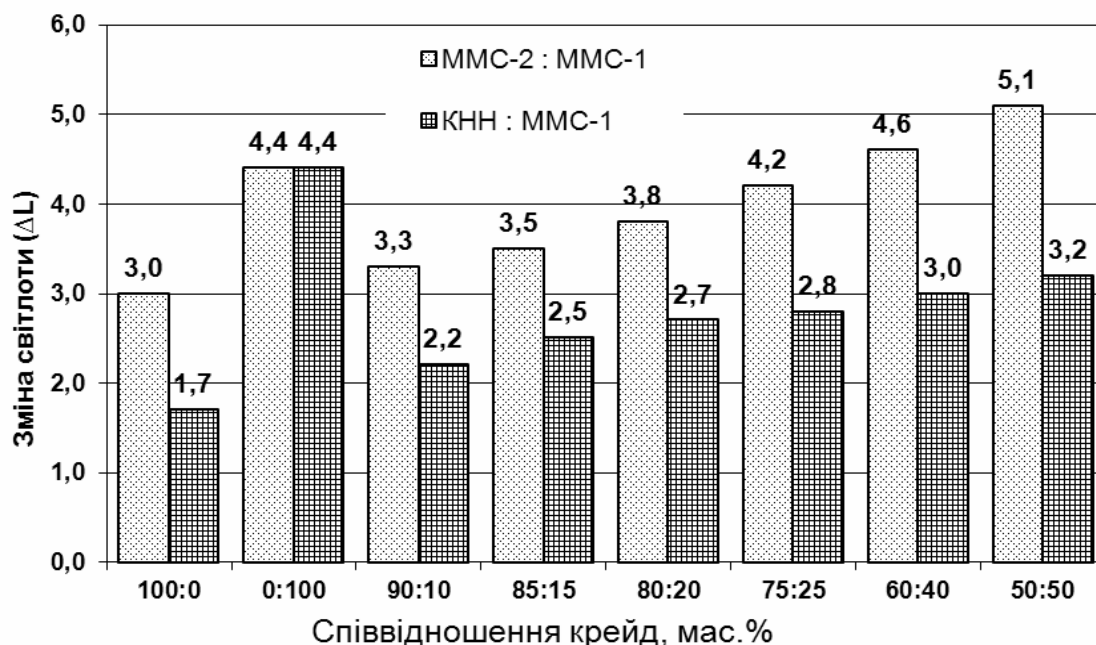


Рис. 3.6. Залежність ΔL ВДФ, наповнених сумішшю природних крейд, за результатами Gilsonite-тесту (ОКН 60 об. %)

Джерело: розроблено автором.

Значення ΔL для співвідношення MMC-2 до MMC-1 як 60:40 мас. % (4,6) і 50:50 (5,1) перевищують значення показника для кожного з наповнювачів окремо, що свідчить про перевищення пористості покриття порівняно із самостійним застосуванням наповнювачів. За всіх співвідношень цих наповнювачів ОКН 60 об. % буде перевищувати КОКН, оскільки значення $\Delta L > 3,0$.

Суміш наповнювача КНН і крейди ММС-1 зумовлює незначне зростання значення ΔL від 2,2 при співвідношенні 90:10 мас. % до 3,2 при співвідношенні 50:50 мас. % порівняно з більшим наповнювачем (1,7). До співвідношення цих наповнювачів 75:25 мас. % включно ОКН 60% буде нижчим КОКН, оскільки значення $\Delta L < 3,0$. Для співвідношення 60:40 мас. % ОКН 60% = КОКН, а співвідношення 50:50 мас. % буде вищим КОКН ($\Delta L > 3,0$).

Додавання каоліну до складу ВДФ впливає на зниження пористості покриттів і підвищення КОКН (рис. 3.7).

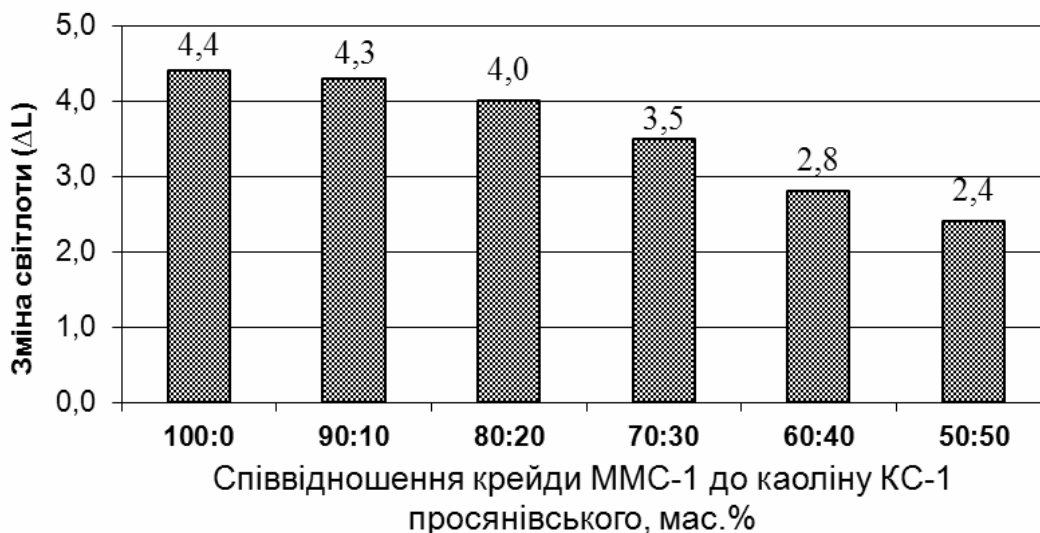


Рис. 3.7. Залежність ΔL від співвідношення крейди ММС-1 і каоліну просянівського КС-1 у складі ВДФ, за результатами *Gilsonite*-тесту (загальна ОКН 60 об. %)

Джерело: розроблено автором.

Заміна 40% і більше крейди ММС-1 каоліном КС-1 дозволяє отримати фарбу, яка знаходиться на рівні КОКН ($\Delta L < 3$). Додавання каоліну дає змогу підвищити КОКН ВДФ на основі крейди ММС-1 на 3–4% з 56–57 об. % у випадку застосування тільки крейди як наповнювача до 60 об. % при заміні 40 об. % і більше крейди каоліном. Такий ефект може бути пояснений зниженням пористості покриттів з ВДФ, наповнених сумішшю крейди і каоліну.

Деякі інші результати отримано при додаванні каоліну до суміші КНН і крейди ММС-1 у співвідношенні 80:20 мас. % (рис. 3.8). Додавання каоліну КС-1 до 10 мас. % від кількості наповнювача сприяє незначному зниженню пористості покриттів, про що свідчить зниження ΔL до рівня 2,6.

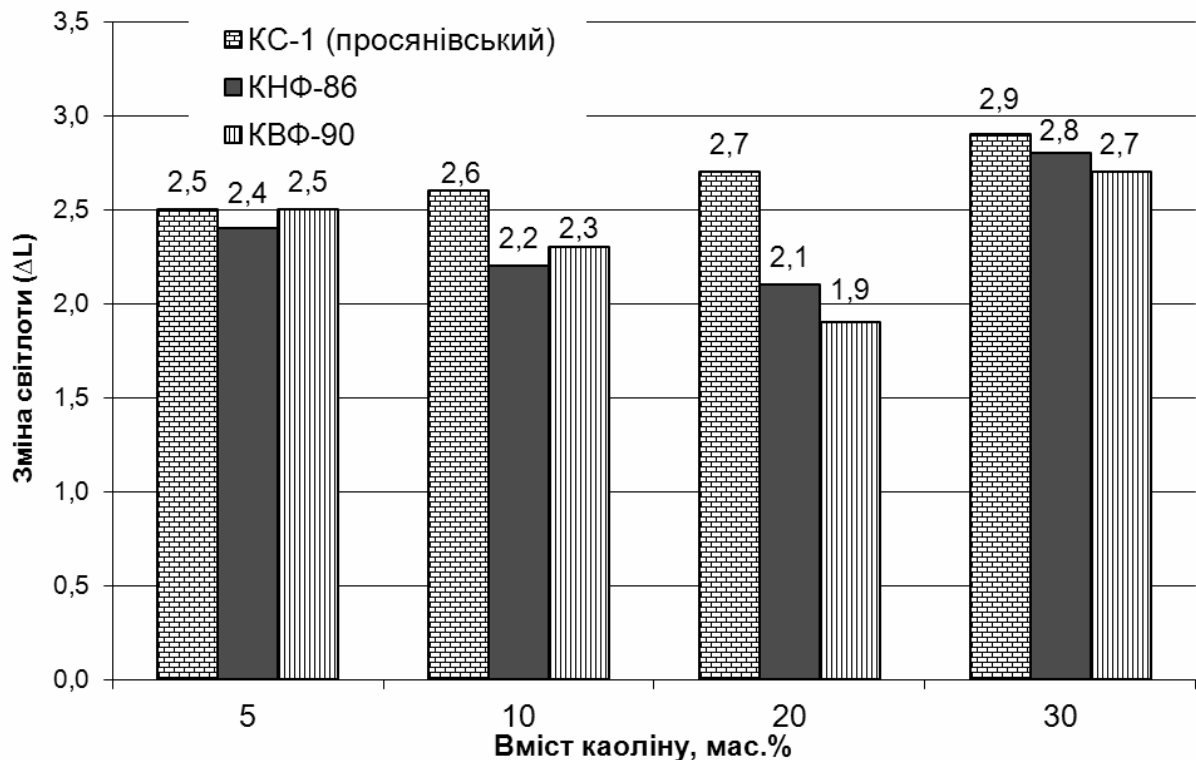


Рис. 3.8. Залежність ΔL покриттів з ВДФ на основі суміші КНН і крейди ММС-1 у співвідношенні 80:20 мас. % та каолінів (загальна ОКН 60 об. %)

Джерело: розроблено автором.

Подальше підвищення вмісту каоліну до 30 мас. % підвищує пористість, що відображається зростанням ΔL до 2,9. Додавання каолінів КНФ-86 і КВФ-90 до 20 мас. % включно знижує пористість покриттів, про що свідчить зниження значення ΔL до 2,1 і 1,9 відповідно. Проте введення цих каолінів у кількості 30 мас. % до суміші карбонатів підвищує пористість покриттів, оскільки значення ΔL зростає до 2,8 і 2,7 відповідно, що свідчить про досягнення КОКН.

Таким чином, отримані дані показали, що КОКН знижується зі зменшенням середнього розміру частинок і підвищенням оліємісткості наповнювача. Поєднання декількох карбонатних наповнювачів з різною дисперсністю і каолінів дає змогу отримати основний каркас із великих частинок карбонатного наповнювача, проміжки між якими будуть заповнені дрібнішими частинками іншого карбонатного наповнювача і пластинчастими частинками каоліну. Таке поєднання наповнювачів дозволяє отримати покриття з максимально щільною структурою і, тим самим, знизити пористість, підвищити КОКН. Введення каоліну до складу ВДФ сприяє зниженню пористості, підвищує їх технологічні та ергономічні властивості.

3.3. Фізико-хімічні закономірності модифікування поверхні мінеральних наповнювачів

Фізико-хімічне модифікування здійснюється за рахунок адсорбції ПАР на поверхні частинок наповнювачів і пігментів. Цей метод, який також називають адсорбційним модифікуванням, особливо ефективний, тому що відповідним підбором складу і структури ПАР (змочувачів, диспергаторів) можна регулювати зміну властивостей модифікованих поверхонь. Він найбільш зручний та легко здійснений при виробництві ВДФ завдяки високій ефективності дії малих добавок ПАР і простоті процесу модифікації [211].

Головною метою адсорбційного модифікування є зміна властивостей поверхні та максимальне руйнування агломератів пігментів і наповнювачів до невеликих агрегатів або елементарних частинок і забезпечення ефективної стабілізації та розподілу утвореної дисперсії у середовищі плівкоутворювача. Це дозволить забезпечити ефективне диспергування наповнювачів і пігментів для максимальної реалізації потенційних властивостей цих матеріалів у складі ВДФ та отримати покриття з високими експлуатаційними властивостями.

Адсорбуючись на поверхні наповнювачів і пігментів, ПАР здатні виступати зв'язуючою ланкою між частинками мінеральної фази та молекулами плівкоутворювача. Диспергування у середовищі ПАР дозволяє створити адсорбційний шар на поверхні мінеральних наповнювачів. Адсорбуючись на активних центрах наповнювачів, ПАР розташовуються у лакофарбове середовище, забезпечуючи формування проміжного зв'язуючого шару між мінеральною фазою і полімерним середовищем.

Адсорбція молекул ПАР дозволяє створити йонно-електростатичний бар'єр на поверхні частинок пігментів і наповнювачів для забезпечення стабілізації дисперсії під час зберігання ВДФ. Особливо важливим є правильний підбір ПАР при отриманні композицій на основі водних дисперсій полімерів.

Оскільки змочувачі і диспергатори можуть взаємодіяти з плівкоутворювачем, впливаючи на якість покриття (наприклад, на стійкість до вологого стирання), необхідно підбирати не лише їх кількість, але і марку дисперсії, з якою їх можна використовувати.

Зважаючи на високу розчинність у воді більшості диспергаторів (поліфосфатів, полікарбоксилатів тощо), перевищення їх концентрації може призвести до підвищення водопоглинання, внаслідок чого знижується водостійкість покриттів, стійкість до вологого стирання, погіршуються інші властивості.

Таким чином, повинен бути визначений оптимум концентрації ПАР, який дозволить забезпечити ефективне диспергування наповнювачів і пігментів, стабілізацію утвореної дисперсії та забезпечення високих експлуатаційних властивостей покриттів.

Таким чином, актуальним науковим і практичним завданням є підбір диспергаторів (ПАР), визначення їх оптимальної концентрації для конкретних наповнювачів і пігментів та забезпечення поєднання з водними дисперсіями полімерів для ефективної їх сумісної роботи у покритті.

Оптимальна концентрація ПАР залежить від багатьох факторів, основними з яких є властивості поверхні наповнювачів, а саме: фізико-хімічні, розмір та форма частинок, питома поверхня тощо. Зазвичай диспергатори застосовують у кількості 0,2–1,0% та 0,5–2,0% від маси мінеральних наповнювачів і пігментів відповідно. Але в кожному конкретному випадку необхідно проводити експериментальні дослідження для визначення оптимальної концентрації пігмент/наповнювач – диспергатор.

Найбільш розповсюдженим способом визначення оптимальної концентрації диспергаторів є встановлення мінімальної в'язкості водної дисперсії пігменту чи наповнювача з різним вмістом модифікатора [33, 264]. Це пояснюється тим, що за рахунок більшої активності молекули диспергаторів адсорбуються на поверхні наповнювачів, витісняючи з неї молекули води. Останні, переходячи у дисперсію, знижують її в'язкість.

Досягнення мінімальної в'язкості особливо важливе під час диспергування пігментів і наповнювачів, оскільки чим менша в'язкість лакофарбового середовища, тим легше відбувається проникнення в пори та капіляри агломератів, що забезпечує їх руйнування.

Про ефективність модифікування можна робити висновки за показниками межі міцності плівки на розрив, стійкості покриттів до вологого стирання, стабільності дисперсії під час зберігання ВДФ та іншими критеріями.

Модифікування поверхні наповнювачів здійснено представленими на ринку диспергаторами, технологічні характеристики яких наведені в дод. 3. Найбільш поширеними представниками диспергаторів є полікарбоксилати, спорідненими до поверхні наповнювачів у яких є карбоксильні групи, що мають кислий характер [76, 178].

Типовими представниками цього класу диспергаторів є натрієві та амонієві солі гомо- або співполімерів акрилової, метакрилової або малеїнової кислот. До переваг цих диспергаторів слід віднести високу ефективність при порівняно

низькій вартості, забезпечення гідролітичної стабільності та контролю реологічних властивостей утворених дисперсій, спорідненість із плівкоутворювачами, високий блиск покриттів.

На ринку України представлено диспергатори цього типу: ВУК-154 та Dispex A40 (розчини амонієвої солі співполімеру акрилової кислоти), Axilat 32S (розчин натрієвої солі поліакрилової кислоти), ВУК-155/35 та Dispex N40 (розчини натрієвої солі співполімеру акрилової кислоти), Disperbyk (розчин алкіл амонієвої солі низькомолекулярного полімеру, що містить полікарбонову кислоту) та інші.

Проведений аналіз ІЧ-спектрів диспергаторів показав, що за складом основних функціональних груп найбільш перспективними для застосування у ВДФ є такі: Axilat 32S, ВУК-154, ВУК-155, Dispex A40.

Модифікування наповнювачів/пігментів проводили у водному розчині диспергатора. Для цього розраховану у відсотках від маси мінеральної фази кількість диспергатора розчиняли у воді. До утвореного розчину додавали наповнювач/пігмент з наступним диспергуванням у дисольвері протягом 10–20 хв (залежно від дисперсності, ступеня агрегованості та властивостей поверхні).

Проведена оцінка ефективності модифікування наповнювачів із застосуванням обраних диспергаторів показала, що оптимальна кількість останніх суттєво залежить від хімічної природи наповнювача, його дисперсності, властивостей поверхні (рис. 3.9–3.11).

Для модифікування крейди ММС-1 виробництва Н.-Сіверського ЗБМ (середній розмір частинок 1,0 мкм за лазерним аналізатором, оліємісткість 27 г/100 г, питома ефективна поверхня по воді 1,74 м²/г, по ксилолу – 1,88 м²/г) оптимальна концентрація диспергаторів знаходиться в межах 0,25–0,30%, що забезпечує мінімальну в'язкість за Брукфільдом 70%-ної водної дисперсії цього наповнювача (рис. 3.9).

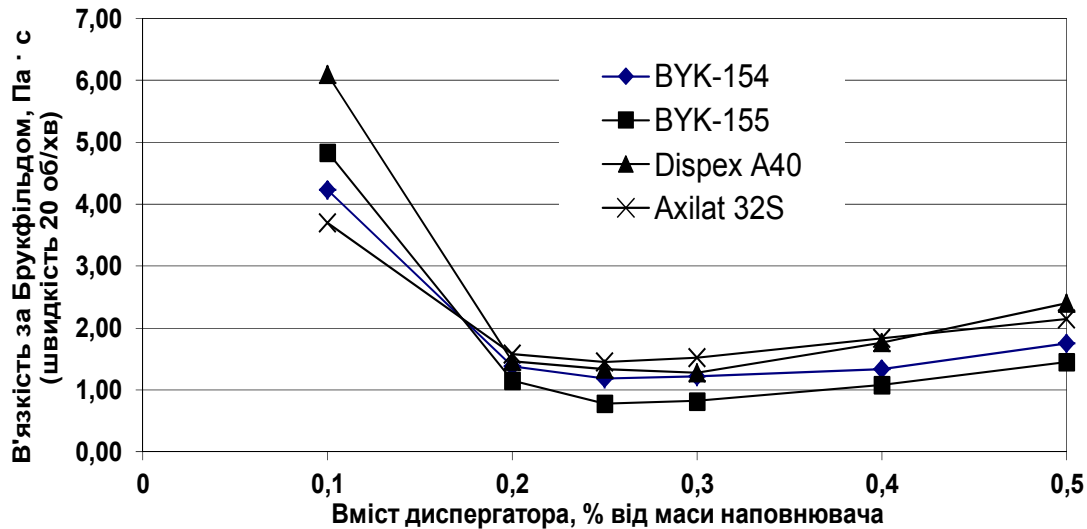


Рис. 3.9. Залежність в'язкості за Брукфільдом 70%-ної водної дисперсії крейди ММС-1 від марки та вмісту диспергатора

Джерело: розроблено автором.

Оптимальна концентрація диспергаторів для КНН (середній розмір частинок 1,8 мкм, оліємiсткiсть 23 г/100 г, питома ефективна поверхня по водi 1,42 м²/г, по ксилолу – 1,58 м²/г) знаходиться в межах 0,2–0,25% (рис. 3.10).

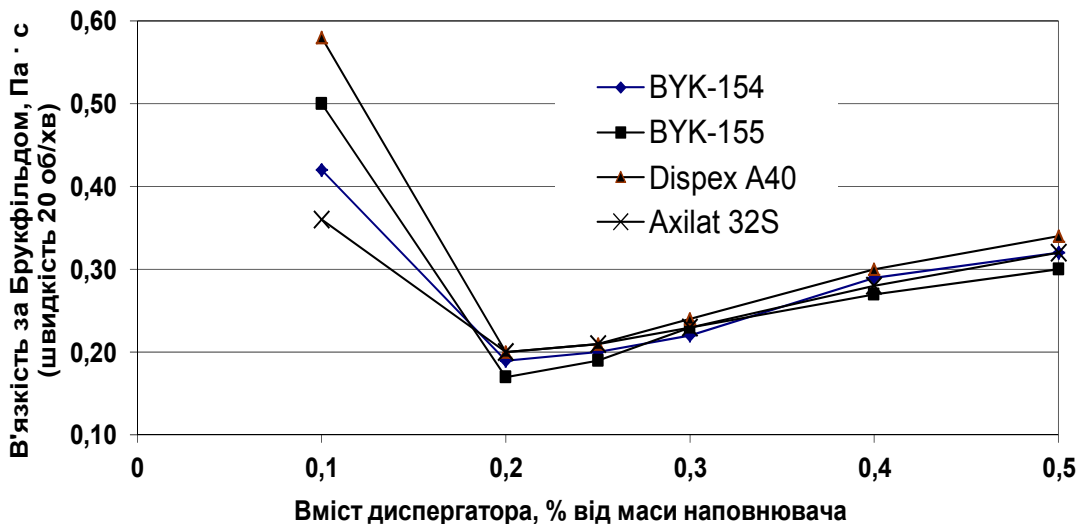


Рис. 3.10. Залежність в'язкості за Брукфільдом 70%-ної водної дисперсії КНН від марки та вмісту диспергатора

Джерело: розроблено автором.

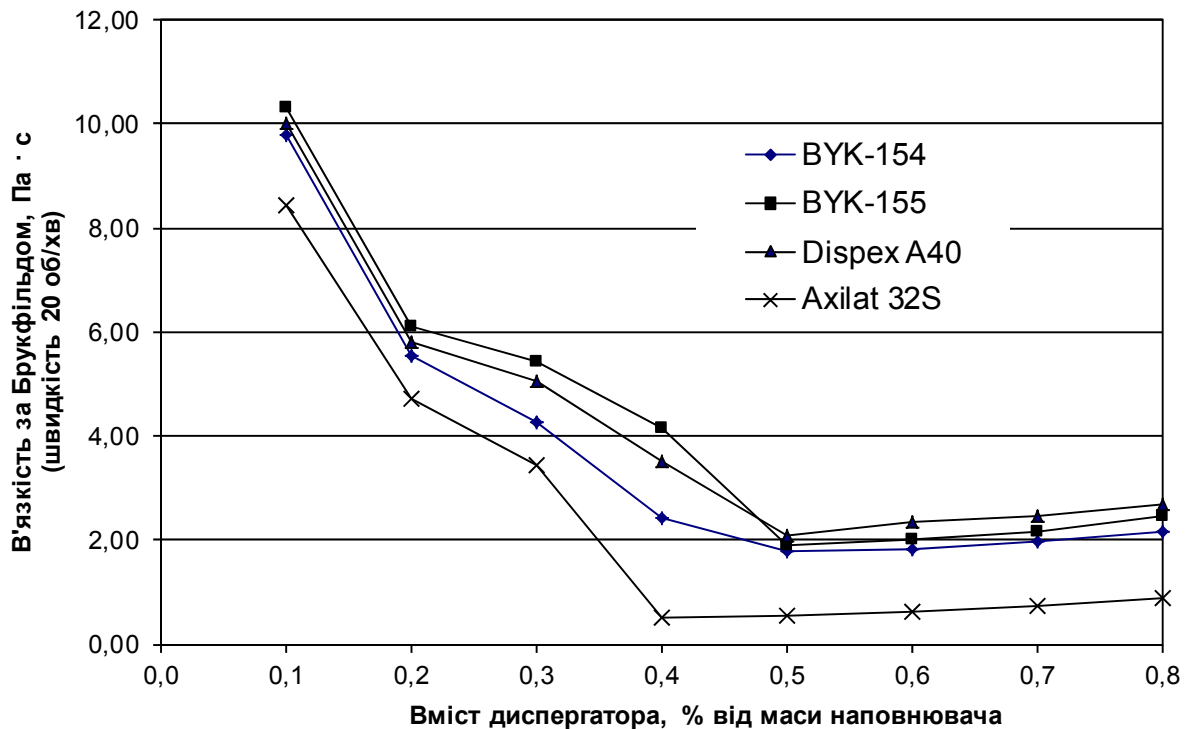


Рис. 3.11. Залежність в'язкості за Брукфільдом 60%-ної водної дисперсії каоліну КС-1 просянівського від марки та вмісту диспергатора

Джерело: розроблено автором.

У випадку каоліну КС-1 просянівського (середній розмір частинок 3,5 мкм, оліємісткість 44 г/100 г, питома ефективна поверхня по воді 49,6 м²/г, по ксилолу – 18,7 м²/г) в'язкість водної дисперсії значно вища порівняно з крейдами, навіть зважаючи на нижчий вміст у дисперсії, який становив 60 мас. % (рис. 3.11). Оптимальна концентрація диспергаторів BYK-154, BYK-155, Dispex A40 становить 0,5–0,6%, а для Axilat 32S – 0,4–0,5%. Останній є більш ефективним для диспергування каоліну, оскільки дозволяє отримати нижчу в'язкість дисперсії при меншій концентрації.

Аналіз отриманих даних дозволяє стверджувати, що оптимальна кількість диспергатора корелює із значенням питомої ефективної поверхні наповнювачів, зі зростанням якої підвищується кількість диспергатора, необхідна для забезпечення повного змочування й отримання мінімальної в'язкості дисперсії.

Найнижчу в'язкість дисперсії дозволяють отримати ВУК-155 та Axilat 32S, що свідчить про їх найбільшу ефективність та спорідненість їх функціональних груп із поверхнями досліджених наповнювачів. Зазначені диспергатори будуть використані для подальшого дослідження та застосування у складі ВДФ.

Для отримання ВДФ і покриттів з високою білизною та покривністю необхідне застосування білих пігментів, зокрема діоксиду титану. Встановлено, що мінімальну в'язкість 70%-ної водної дисперсії діоксиду титану марки Crimea TiO_x-230 вдається отримати за концентрації 1,2% диспергатора Axilat 32S від маси пігменту (рис. 3.12), яка значно вища порівняно з карбонатами і каолінами. Це передусім пояснюється вищою дисперсністю діоксиду титану, середній розмір частинок якого значно менший від наповнювачів і знаходиться в межах 0,3 мкм. Таким чином, діоксид титану має вищу питому площу поверхні, тому для його ефективного розподілення у середовищі наповнювачів і плівкоутворювача необхідна більша кількість диспергатора.

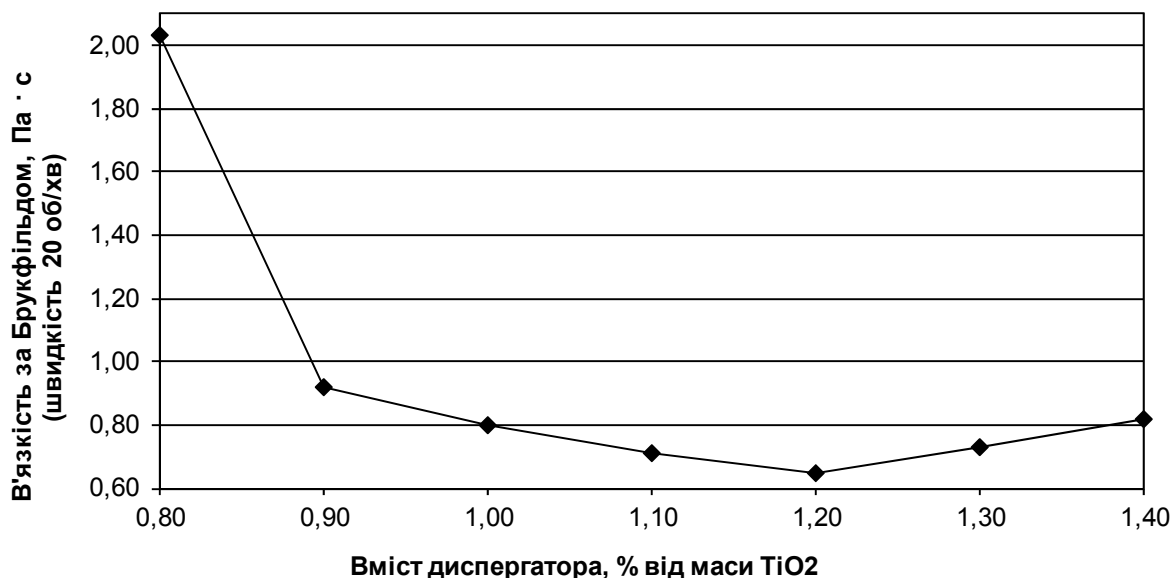


Рис. 3.12. Залежність в'язкості за Брукфільдом 70%-ної водної дисперсії діоксиду титану марки Crimea TiO_x-230 від вмісту диспергатора Axilat 32S

Джерело: розроблено автором.

Крім отримання дисперсії з мінімальною в'язкістю, диспергатор повинен забезпечувати ефективне введення наповнювача у структуру полімерного покриття. Основною метою модифікування поверхні наповнювачів є підвищення властивостей покриттів, отриманих з ВДФ, за рахунок:

1) оптимального наповнення полімерної органічної фази дисперсною мінеральною фазою та її розподілу в полімерній матриці покриття (механічний або реологічний фактори);

2) покращення взаємодії дисперсних частинок мінеральної фази з плівкоутворювачем (фізико-хімічний чи хімічний).

Дослідження впливу модифікаторів на фізико-механічні та інші властивості покриттів проводили для ОКН 60 об. %, що є наближеною до КОКН. При цьому застосовано суміш наповнювачів КНН та ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас. %, що дозволяє отримати щільне упакування частинок у покритті. Цим забезпечено умови для визначення впливу тільки модифікаторів на властивості покриттів.

Встановлено, що максимальне значення межі міцності плівок на розрив досягається застосуванням обох диспергаторів у кількості 0,25 мас. % від суміші карбонатних наповнювачів за ОКН 60 об. % (рис. 3.13). При цьому для диспергатора Axilat 32S це значення становить 6,64 МПа, для ВУК-155 – 6,47 МПа (без диспергатора – 6,38 МПа). Подальше підвищення вмісту диспергаторів до 0,50 мас. % і більше призводить до зниження міцності плівок на розрив, що свідчить про перевищення оптимальної концентрації.

Отримані дані вказують на утворення адсорбційного шару ПАР на поверхні мінеральних наповнювачів. Адсорбуючись на активних центрах наповнювачів, ПАР розташовуються у лакофарбове середовище, забезпечуючи кращий взаємозв'язок між мінеральною фазою і полімерною матрицею у покритті. За оптимальної концентрації ПАР (диспергатора) формується один рівномірний адсорбційний шар, що сприяє підвищенню міцності плівки. Після перевищення оптимальної концентрації формується декілька адсорбційних шарів, що призводить до зниження міцності плівки.

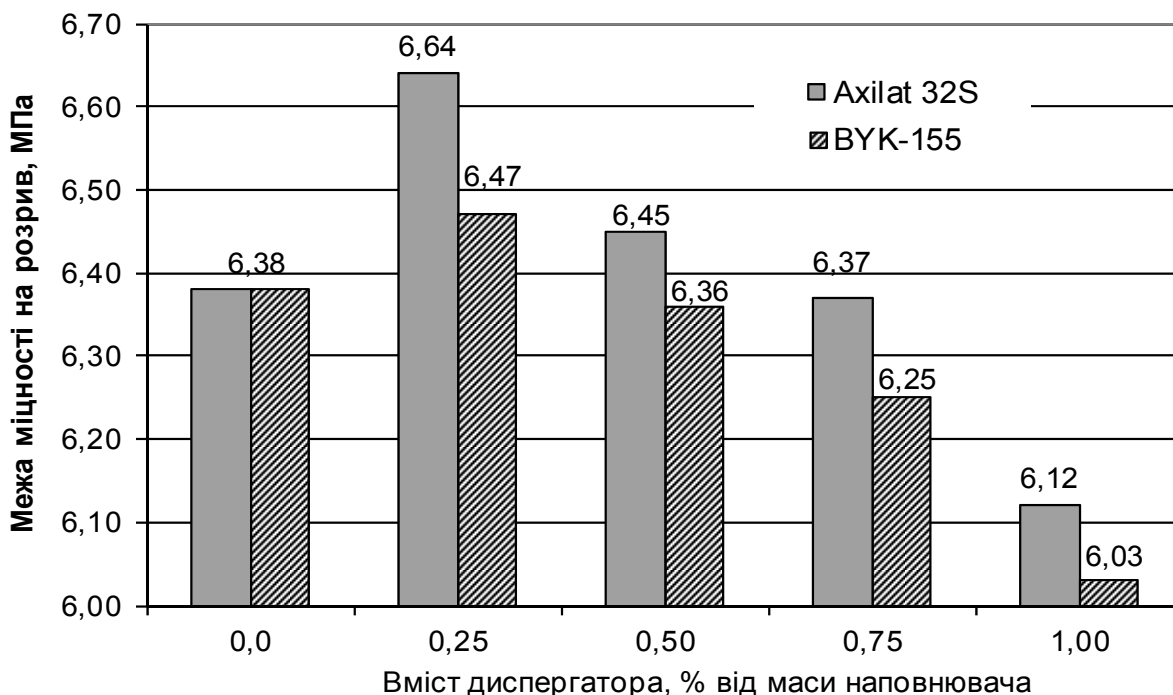


Рис. 3.13. Залежність межі міцності на розрив плівок з ВДФ від марки та вмісту диспергатора (ОКН 60 об. %; співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %; 14 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Аналіз даних рис. 3.13 показує, що застосування диспергатора Axilat 32S дозволяє отримати плівку вищої міцності на розрив. Для більш точного визначення концентрації диспергатора досліджено плівки з вмістом 0,2–0,4% від маси наповнювача. Аналіз отриманих даних показує (рис. 3.14), що найвища межа міцності плівок на розрив (6,80 МПа) досягається за вмісту диспергатора 0,3 мас. %, яка є оптимальною.

Одним із способів модифікування наповнювачів є нанесення на їх поверхню апретів. Значну групу апретів становлять кремнійорганічні сполуки, в яких Гідроген заміщений лужним металом. Одним із таких модифікаторів є водний розчин метилсиліконату калію (ГКЖ-11к). Введення останнього до складу ВДФ дозволяє підвищити гідрофобність, фізико-механічні та інші властивості покриттів.

**Розділ 3. Формування структури та властивостей
водно-дисперсійних фарб і покриттів**

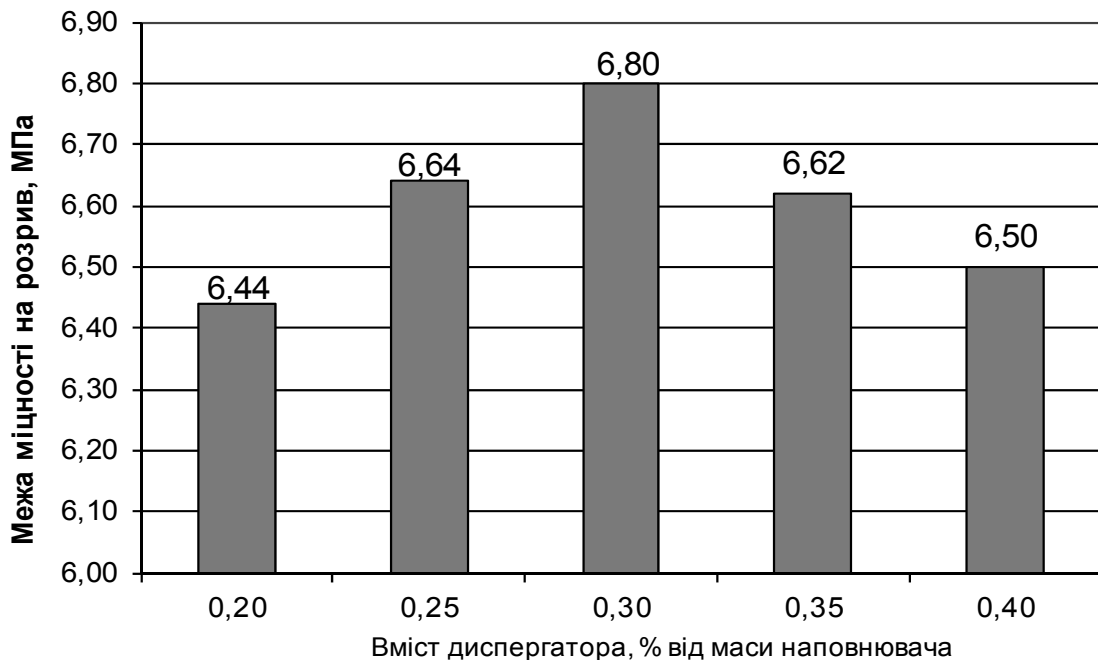


Рис. 3.14. Залежність межі міцності на розрив плівок з ВДФ від вмісту диспергатора Axilat 32S (ОКН 60 об. %; співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %; 14 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Встановлено, що зі збільшенням вмісту ГКЖ-11к у складі ВДФ з ОКН 60 об. % підвищується міцність плівок на розрив і знижується відносне видовження при розриві (табл. 3.1). При самостійному застосуванні ГКЖ-11к у кількості 0,75% від маси наповнювачів, межа міцності на розрив покриттів підвищується до 8,63 МПа, що на 2,25 МПа більше порівняно з покриттями без модифікаторів і майже на 2 МПа більше порівняно з покриттями із 0,25 мас. % Axilat 32S.

Сумісне застосування ГКЖ-11к та Axilat 32S у кількостях по 0,25 % від маси наповнювачів дозволяє підвищити міцність плівок на розрив майже на 1,1 МПа порівняно із застосуванням тільки Axilat 32S. Максимальне значення міцності на розрив 9,43 МПа досягається при вмісті ГКЖ-11к 1,25 % від маси наповнювачів у фарбах з ОКН 60 об. %. Підвищення вмісту ГКЖ-11к до 1,50 мас. % і більше знижує міцність плівки на розрив.

Таблиця 3.1

Залежність показників міцності покриттів з ВДФ від виду і вмісту модифікатора та ОКН (співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %; 14 діб після нанесення)

Вид та вміст модифікатора, % від маси наповнювачів		Значення показників міцності покриттів залежно від вмісту наповнювачів			
		ОКН 60 об. %		ОКН 65 об. %	
ГКЖ-11к	Axilat 32S	Відносне видовження при розриві, %	Межа міцності на розрив, МПа	Відносне видовження при розриві, %	Межа міцності на розрив, МПа
–	–	8,8	6,38	2,4	7,52
–	0,25	8,4	6,64	2,5	8,08
0,75	–	5,0	8,63	2,0	8,36
0,25	0,25	5,0	7,71	4,6	7,93
0,50	0,25	4,2	8,35	2,2	7,58
0,75	0,25	3,4	9,27	2,0	8,22
1,00	0,25	3,1	9,12	1,9	8,37
1,25	0,25	2,8	9,43	1,6	8,05
1,50	0,25	1,5	8,70	1,2	7,52

Джерело: розроблено автором.

Не встановлено прямої залежності між зростанням вмісту ГКЖ-11к і збільшенням межі міцності покриттів на розрив за ОКН 65 об. % (табл. 3.1). Поясненням цьому може бути перевищення КОКН за такого наповнення. Тому недостатня змоченість частинок наповнювача плівкоутворювачем переважає порівняно позитивний вплив ГКЖ-11к, що визначає фізико-механічні властивості покриття. Винятком є застосування ГКЖ-11к у кількості 0,75 мас. % від наповнювачів, що дозволяє у випадку самотійного застосування підвищити міцність покриття на розрив на 0,28 МПа, а сумісно з диспергатором – на 0,14 МПа. У ВДФ з ОКН 65 об. % оптимальним вмістом

ГКЖ-11к є 1,0 мас. % від наповнювачів, за якого міцність плівки на розрив становить 8,37 МПа. Подальше підвищення вмісту ГКЖ-11к знижує міцність плівки на розрив.

Перевагою введення до складу ВДФ може бути також виконання ГКЖ-11к функцій глибокопроникаючої добавки, яка дозволяє підвищити адгезію покриттів до мінеральних поверхонь. Найбільший позитивний ефект спостерігається при нанесенні на фіброцементні плити, бетони і штукатурки, на яких метилсіконат калію проникає глибоко в пори, де полімеризується при контакті з продуктами твердіння портландцементу і азбесту з утворенням просторової структури поліметилсілоксану. Останній є нерозчинним у воді і блокує міграцію водного розчину солей до поверхні виробів, запобігаючи утворенню висолів на фарбованій поверхні.

Введення ГКЖ-11к підвищує рН ВДФ (табл. 3.2). Відомо, що значення рН в межах 8,0–9,0 є оптимальним для ефективного загушення ефірами целюлози. Тому ГКЖ-11к у кількості 0,50–0,75 % від маси наповнювачів може також застосовуватися як регулятор рН у складі ВДФ.

Таблиця 3.2

**Залежність значення рН ВДФ від виду і вмісту
модифікатора та ОКН (співвідношення наповнювачів
КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %)**

Вид та вміст модифікатора, % від маси наповнювачів		Значення рН залежно від ОКН	
		60 об. %	65 об. %
ГКЖ-11к	Axilat 32S		
–	0,25	8,3	8,3
0,75	–	8,9	9,1
0,25	0,25	8,7	8,5
0,50	0,25	8,9	8,7
0,75	0,25	9,1	8,8
1,25	0,25	9,3	9,1

Джерело: розроблено автором.

Проте ГКЖ-11к не можна застосовувати як один модифікатор, оскільки в цьому випадку спостерігається недостатнє диспергування наповнювачів, а при зберіганні – їх флокуляція.

Концентрація диспергатора може також вплинути на водостійкість покриття та стійкість до вологого стирання. Оскільки диспергатори належать до водорозчинних солей, то перевищення їх концентрації більше оптимальної призводить до зниження стійкості до вологого стирання.

Встановлено, що оптимальним вмістом досліджених диспергаторів є 0,25–0,50% від маси наповнювача, оскільки за цих значень зафіксована найменша втрата товщини покриття, отже, найвища стійкість до стирання. При цьому для Axilat 32S оптимум знаходиться на рівні 0,25 мас. %, за якого втрата товщини покриття становить 5,0 мкм, а для ВУК-155 – 0,5 мас. %, за якого втрата товщини покриття – 4,9 мкм. Проте варто зазначити, що кількість диспергаторів до 0,75 мас. % включно практично не впливає на стійкість до вологого стирання, оскільки отримані значення знаходяться в межах похибки (рис. 3.15).

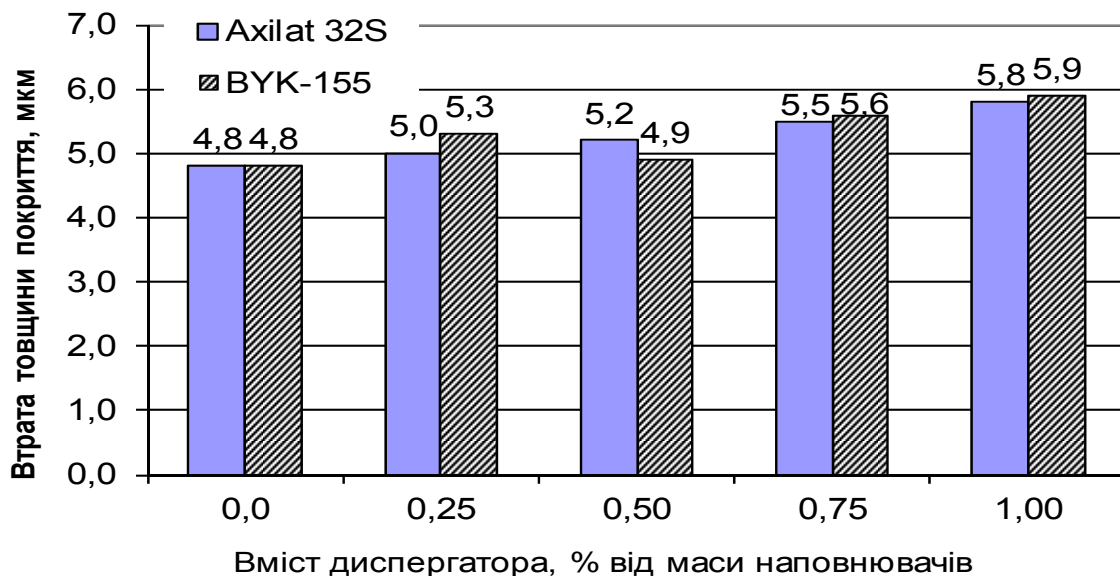


Рис. 3.15. Стійкість до вологого стирання покриттів з ВДФ залежно від марки та вмісту диспергатора (ОКН 60 об. %; співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %; 28 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Показано, що зі зростанням вмісту ГКЖ-11к у складі ВДФ підвищується стійкість до вологого стирання (табл. 3.3). Найбільш суттєве зростання спостерігається при додаванні 0,75 мас. % ГКЖ-11к разом із 0,25 мас. % Axilat 32S, за якого втрата товщини покриття знижується до 3,7 мкм за ОКН 60 об. % і до 6,5 мкм за ОКН 65 об. %. Підвищення вмісту ГКЖ-11к від 0,75 мас. % до 1,25 мас. % практично не впливає на стійкість покриттів до вологого стирання. Проте зростання вмісту ГКЖ-11к до 1,50 мас. % знижує стійкість до вологого стирання, втрати товщини покриття, що становитиме 4,5 та 7,3 мкм за ОКН 60 і 65 об. % відповідно.

Таблиця 3.3

Стійкість до вологого стирання покриттів з ВДФ залежно від виду і вмісту модифікатора та ОКН (співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %)

Вид та вміст модифікатора, % від маси наповнювачів		Стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття, мкм) залежно від ОКН	
ГКЖ-11к	Axilat 32S	60 об. %	65 об. %
–	–	4,8	6,7
–	0,25	5,3	7,5
0,75	–	4,6	6,5
0,25	0,25	4,2	7,3
0,50	0,25	4,0	7,0
0,75	0,25	3,7	6,5
1,00	0,25	3,8	6,3
1,25	0,25	3,6	6,2
1,50	0,25	4,5	7,3

Джерело: розроблено автором.

Таким чином, проведенні дослідження показали, що забезпечення оптимального рівня технологічних властивостей ВДФ і отримання покриттів з високими експлуатаційними властивостями можливе при модифікуванні чітко встанов-

леною кількістю ПАР (у нашому випадку диспергаторів). Перевищення оптимальної концентрації диспергатора негативно впливає на фізико-механічні властивості, стійкість до вологого стирання тощо. Проте недостатня кількість диспергатора призводить до зниження ефективності процесу диспергування та подальшої флокуляції пігментів і наповнювачів, випадіння їх в осад та інших негативних наслідків при зберіганні ВДФ.

3.4. Взаємодія в системі мінеральний наповнювач – модифікатор – плівкоутворювач

Процеси взаємодії досліджувалися на модельних системах, наближених до реальних лакофарбових композицій. Компонентами обрано: мінеральні наповнювачі – карбонатний наповнювач для норпластів (КНН) та каолін КС-1 просянівський; модифікатори – Axilat 32S та ГКЖ-11к; водні дисперсії плівкоутворювачів – стирол-акрилового співполімеру Usar DL 450, кремнійорганічного полімеру ІЕ-2404.

Співвідношення компонентів у системах (мінеральний наповнювач + модифікатор + вода; мінеральний наповнювач + модифікатор + плівкоутворювач) відповідало складу ВДФ з ОКП 60 об. % (наближений до критичного). Моделювання систем проводили за технологією виробництва ВДФ, що передбачала диспергування наповнювача з модифікатором у воді протягом 10–15 хв при швидкості фрези дисольвера 2000–2500 об./хв. У випадку систем з плівкоутворювачем проводили додаткове диспергування протягом 5 хв після введення плівкоутворювача до мінеральної фази при зниженій швидкості фрези дисольвера (300–400 об./хв). Після диспергування утворені дисперсії відстоювали протягом 2–3 діб для проходження процесів взаємодії.

Стійкість утворених зв'язків у системі оцінювали після промивання 8–10-кратною кількістю води під час механічного перемішування з наступним витриманням протягом доби.

У системах без мінерального наповнювача інгредієнти поєднувалися у таких же співвідношеннях, як у реальних умовах з подальшим затвердінням відповідно до технології виробництва ВДФ і отримання покриттів. ІЧ-спектри знімали на ділянці $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ІЧ-Фур'є спектрометрі AVATAR 370 FT-IR.

На першому етапі об'єктами досліджень слугували системи, що включали модифікатори і плівкоутворювачі. У результаті дослідження систем Ucar DL 450 + Axilat 32S ідентифіковано присутність в ІЧ-спектрах нових смуг поглинання: $3205\text{ (}\nu\text{-OH)}$, $3060\text{ (}\nu\text{-CH)}$, 1945 , $1563\text{ (}\nu\text{ C=C)}$ та 962 , $841\text{ см}^{-1}\text{ (}\delta\text{-CH)}$.

Стосовно систем Ucar DL 450 + ГКЖ-11к фіксуються нові смуги: $3438\text{ (}\nu\text{-OH)}$, $3060\text{ (}\nu\text{-CH)}$, $2248\text{ (}\nu\text{ Si-H)}$, 1582 та $1493\text{ (}\nu\text{ C=C)}$, 908 та $857\text{ см}^{-1}\text{ (}\delta\text{-CH)}$. Тільки одна нова смуга спостерігається в ІЧ-спектрах систем Ucar DL 450 + ІЕ-2404 ($3060\text{ см}^{-1} - \nu\text{-CH}$).

Щодо систем Axilat 32S + ГКЖ-11к відмічено появу таких смуг поглинання: $3277\text{ (}\nu\text{-OH)}$, 1413 , 928 і $886\text{ см}^{-1}\text{ (}\delta\text{-CH)}$.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідних компонентів досліджуваних систем дозволяє констатувати присутність характеристичних смуг поглинання наведених вище зв'язків практично в усіх випадках. Тому реально передбачити можливість протікання процесів взаємодії в системах Ucar DL 450 + Axilat 32S за участю зв'язків $\text{C}=\text{C}$ і функціональних груп OH ; Ucar DL 450 + +ГКЖ-11к – груп OH , Si-H та $\text{C}=\text{C}$; Axilat 32S + ГКЖ-11к – груп OH .

Доказом можливості утворення нових зв'язків може слугувати поява для всіх досліджуваних систем (у тому числі Ucar DL 450 + ІЕ-2404) характеристичних смуг поглинання

для валентних та деформаційних коливань зв'язків Карбон–Гідроген (C–H).

Схеми їх появи можуть бути найрізноманітнішими: як за участю подвійних зв'язків C=C, так і функціональних груп OH та Si–H. У цьому відношенні до найбільш активних можливо віднести Ucar DL 450 + Axilat 32S та Ucar DL 450 + ГКЖ-11к, а до найменш – Ucar DL 450 + ІЕ-2404.

Порівняльний аналіз інтенсивності характеристичних ІЧ-смуг поглинання для згаданих вище реакційно здатних зв'язків і груп у вихідних інгредієнтах та їх сумішах після відповідного перерахунку дозволяє констатувати їх зменшення. Тоді як інтенсивність смуг, відповідальних за валентні і деформаційні коливання C–H₅ груп, зростає (дод. 4).

На другому етапі об'єктами ІЧ-спектроскопічних досліджень слугували системи мінеральний наповнювач – модифікатор, мінеральний наповнювач – плівкоутворювач, мінеральний наповнювач – модифікатор – плівкоутворювач.

Детальний кількісний аналіз процесів взаємодії в системах: карбонатний наповнювач КНН – модифікатор (розчин натрієвої солі поліакрилової кислоти – Axilat 32S); КНН – стирол-акриловий плівкоутворювач Ucar DL 450; КНН – Axilat 32S – Ucar DL 450 у вихідному стані та після відмивання водою дозволяє констатувати таке:

1. У системі КНН – Axilat 32S можлива часткова хімічна взаємодія за участю груп C=O наповнювача (смуга при 1797 см⁻¹). Кількісним підтвердженням цьому є зниження інтенсивності останньої майже на 40%, тоді як у випадку застосування Ucar DL 450 цей показник знаходиться на рівні 10%. Використання плівкоутворювача у поєднанні з модифікатором характеризується зменшенням смуги поглинання при 1797 см⁻¹ на 15%. Інтенсивність всіх інших характеристичних смуг (адсорбованої води, зв'язків C–H і CH₃ та інших) змінюється несуттєво.

2. Зазначеним вище системам після додаткового промивання водою властиві дещо інші характеристики. Інтенсивність смуги поглинання 1797 см^{-1} не змінюється для КНН, модифікованого поліакрилатом натрію (Axilat 32S). Тоді як у системі з плівкоутворювачем (Ucar DL 450) зменшення становить більше 15%, а для Ucar DL 450 у поєднанні з Axilat 32S – 30%. Все це фіксується на фоні несуттєвої зміни інтенсивності всіх інших характеристичних смуг поглинання зазначених систем (дод. 5).

Заміна Axilat 32S на метилсиліконат калію (ГКЖ-11к) як модифікатора характеризується наявністю хімічної взаємодії останнього з поверхнею карбонатів (на прикладі КНН) за участю адсорбованої води та групи $\text{C}=\text{O}$. Так, у першому випадку інтенсивність смуги при 3422 см^{-1} знижується для систем КНН + ГКЖ-11к та КНН + ГКЖ-11к + Ucar DL 450 у 3,5–4,0 рази. Причому ця закономірність спостерігається і після промивання водою, що є свідченням виникнення хімічної взаємодії.

Група $\text{C}=\text{O}$ взаємодіє з ГКЖ-11к менш інтенсивно. Зменшення інтенсивності характеристичної смуги при 1797 см^{-1} знаходиться на рівні не вище 50%.

Наведені закономірності стосовно адсорбційної взаємодії поширюються і на кремнійорганічну емульсію ІЕ-2404. Крім зниження інтенсивності смуги при 3422 см^{-1} в 2,5–3,0 рази, відмічається її зміщення до 18 см^{-1} у бік більших частот (особливо після відмивання водою). У випадку групи $\text{C}=\text{O}$ зменшення інтенсивності характеристичної смуги становить на рівні 20% (дод. 6).

Стосовно процесів взаємодії просянівського каоліну КС-1 з модифікатором Axilat 32S, то останні не фіксуються ні за участю гідроксильних груп поверхні каоліну (смуги поглинання, при 3694 см^{-1} , 3619 см^{-1} , 789 см^{-1}) та адсорбованої води (3436 см^{-1}). Відсутні і смуги поглинання, характерні для зв'язків $\text{C}-\text{H}$, у діапазоні $2873\text{--}2958\text{ см}^{-1}$.

У системі каолін – плівкоутворювач (КС-1 + Ucar DL 450) фіксується наявність процесів взаємодії. Підтвердженням цьому є зниження інтенсивності першої групи смуг поглинання на 20–25% та поява смуги поглинання зв'язків С–Н. Аналогічні закономірності відмічено і для системи КС-1 + Axilat 32S + Ucar DL 450.

Промивання водою останньої та системи КС-1 + Ucar DL 450 супроводжується суттєвим зниженням інтенсивності смуг поглинання, характерних для зв'язків С–Н. В останньому випадку фіксується взаємодія за участю ОН-груп та адсорбованої води. Така взаємодія не спостерігається для системи КС-1 + Axilat 32S + Ucar DL 450 (дод. 7).

Заміна Axilat 32S на ГКЖ-11к характеризується наявністю взаємодії останнього за участю ОН-груп каоліну. Інтенсивність характеристичних смуг останніх знижується на 20–25%.

У випадку системи КС-1 + ГКЖ-11к + Ucar DL 450 відмічено додатково появу смуг поглинання в діапазоні $2853 - 2957 \text{ см}^{-1}$, характерних для зв'язків С–Н. Промивання водою призводить практично до повної відсутності останніх. Варто зазначити, що інтенсивність смуг поглинання ОН-груп поверхні каолінів залишається практично без змін.

Система КС-1 + ІЕ-2404 характеризується наявністю процесів взаємодії за участі зазначених вище ОН-груп поверхні каоліну. При цьому слід зауважити про гідролітичну стійкість утворених зв'язків. Доказом останнього є практично незмінна інтенсивність характеристичних смуг поглинання при 3694 см^{-1} та 3619 см^{-1} після відмивання системи водою (дод. 8).

Таким чином, аналіз взаємодії карбонатних і алюмосилікатних наповнювачів з модифікаторами (Axilat 32S, ГКЖ-11к) і плівкоутворювачем (стирол-акриловим Ucar DL 450 і кремній-органічним ІЕ-2404) з використанням кількісної ІЧ-спектроскопії дозволяє стверджувати:

- процеси хімічної взаємодії у випадку карбонатів можливі за участі зв'язків С=О і в деяких випадках адсорбованої води; ступінь гідролітичної стійкості новоутворених зв'язків визначається переважно видом модифікатора; застосування метилсиліконату калію (ГКЖ-11к) забезпечує її більш високий рівень;
- алюмосилікати можуть взаємодіяти з іншими компонентами ВДФ за участю ОН-груп та адсорбованої води, що входять до їх складу;
- надано кількісну оцінку відмічених процесів за зміною положення та інтенсивністю характеристичних смуг поглинання функціональних груп і хімічних зв'язків в ІЧ-спектрах наповнених систем.

3.5. Формування властивостей водно-дисперсійних фарб у технологічному процесі виробництва

Технологічний процес виробництва безпосередньо впливає на формування якості ВДФ. Найбільш прогресивною на сьогодні є технологія виготовлення ВДФ із застосуванням високопродуктивного диспергуючого обладнання (швидкісного дисольвера), що дозволяє отримати продукцію високої якості за одночасного скорочення тривалості процесу, зменшення енерговитрат. Нами удосконалено зазначену технологію з урахуванням результатів досліджень властивостей вітчизняних мінеральних наповнювачів з метою максимальної реалізації їх потенційних властивостей у складі ВДФ. Основні етапи та операції технологічного процесу виробництва базових білих ВДФ із зазначенням орієнтовної тривалості наведено нижче.

1. У чисту ємність дисольвера заливають воду (50–60% від рецептурної кількості), залишаючи 40–50% для промивання технологічного обладнання та розбавлення

(розчинення) функціональних добавок і компонентів для полегшення їх введення до складу ВДФ.

2. При повільному перемішуванні (швидкість обертання фрези дисольвера 100–200 об./хв) у воду додають:

- диспергатор (модифікатор) пігментів і наповнювачів – 100%;
- піногасник – 50–60% (якщо піногасник на основі мінеральної оливи, то швидкість збільшують до 400–500 об./хв).

3. При постійному перемішуванні з невеликою швидкістю (300–400 об./хв) у систему вводять пігмент діоксид титану (100%). Утворену 60–70%-ну пігментну пасту диспергують при високій швидкості обертання фрези дисольвера (2000–2500 об./хв) протягом 10–20 хв залежно від дисперсності пігменту для досягнення необхідного ступеня перетиру (30 ± 10 мкм).

4. З дотриманням аналогічних режимів до складу системи додають мінеральні наповнювачі (каолін, осадову крейду, ХОК та інші). Наповнювачі вводяться по мірі зростання середнього розміру частинок (першими вводяться більш дисперсні). Після диспергування одного наповнювача протягом 2–3 хв вводять наступний. Після введення всіх наповнювачів, передбачених рецептурою ВДФ, дисперсію пігмента і наповнювачів диспергують протягом 10–15 хв. Загальний час диспергування наповнювачів становить 10–25 хв.

5. Протягом диспергування пігментів і наповнювачів періодично перевіряють ступінь перетиру системи на відповідному приладі згідно з ДСТУ ISO 1524. Значення повинне бути на рівні майбутньої фарби (50 ± 10 мкм). Якщо отримане значення вище, диспергування продовжують.

6. Розбавлення водою та фільтрування дисперсії мінеральних компонентів для видалення сторонніх включень, що можуть потрапляти із сировиною.

7. Введення водної дисперсії плівкоутворювача. На середніх обертах дисольвера до дисперсії мінеральних компонентів додають плівкоутворювач (100%) і залишок

піногасника (40–50%). Безперервно перемішуючи, у систему повільно додають 100% коалесцента.

8. Введення інших функціональних добавок залежно від складу ВДФ: пропіленгліколь, консервант тарний, консервант плівковий тощо.

9. Додавання загущувача (ефірів целюлози, акрилових, поліуретанових тощо залежно від складу ВДФ). Ефіри целюлози попередньо розбавляють водою і вводять тонким струменем. На малих обертах дисольвера загущувач ефективно перемішують для рівномірного розподілу в композиції.

10. Регулювання рН додаванням гідроксиду амонію (натрію) або ГКЖ-11к для доведення рН композиції до 8,0–9,0 з метою забезпечення ефективного загущення за допомогою ефірів целюлози.

11. Забезпечення ефективного перемішування дисперсії, коалесцента та інших функціональних добавок з мінеральною фазою при швидкості обертання фрези дисольвера 400–500 об./хв. Перемішування здійснюється протягом 5–10 хв до отримання ВДФ однорідної консистенції.

12. Фасування отриманої ВДФ у тару.

На формування якості ВДФ найбільше впливає технологічна операція диспергування пігментів і наповнювачів. При цьому відбувається комплексний хіміко-адсорбційний вплив диспергаторів і механічного руйнування агломератів та агрегатів під впливом напруги зсуву, спричиненої обертанням фрези дисольвера. Ефективне диспергування дозволить максимально реалізувати потенційні властивості мінеральних наповнювачів у складі ВДФ, забезпечити їх ефективний розподіл у середовищі плівкоутворювача та стабільність системи під час зберігання. Крім того, ефективне диспергування наповнювачів забезпечить можливість отримання максимально щільної структури покриття, що дасть змогу підвищити експлуатаційні властивості останнього.

Розділ 4

ЕКСПЛУАТАЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З НОВИХ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

4.1. Оцінка фізико-механічних показників експлуатаційних властивостей покриттів

Фізико-механічні властивості є якісними і кількісними критеріями, які характеризують поведінку лакофарбових покриттів під силовим впливом. На останні впливають такі основні фактори:

- вид полімерного плівкоутворювача та його хімічна природа;
- морфологія полімерних частинок (ядро–оболонка, «жорсткий–м'який» тощо);
- хімічна природа та співвідношення наповнювачів і пігментів;
- ступінь наповнення (ОКН) та інші.

Досліджено показники міцності на вільних плівках з ВДФ, серед яких межа міцності плівки під час розтягування, відносне видовження до розриву та модуль пружності. Відомо, що на показники міцності плівок найбільше впливають ОКН, хімічна природа та властивості поверхні наповнювача. Значення міцності і відносного видовження покриттів також можуть бути індикаторами ефективності взаємодії наповнювачів і плівкоутворювача, щільності упакування частинок у покритті тощо.

Склад ВДФ розроблено на основі вітчизняних каолінів і карбонатних наповнювачів. Основний критерій – ОКН як найважливіший параметр, що характеризує рецептуру ВДФ і покриття з неї. ОКН для розроблених ВДФ на основі осадової крейди становить від 30 до 70 об. %, на основі каолінів та ХОК – від 30 до 60 об. % з кроком 10 об. %. Для більш точного встановлення впливу ступеня наповнення карбонатами на фізико-механічні властивості досліджено ВДФ з ОКН 55, 58, 62 та 65 об. %. Вміст коалесцента (Dowanol DPnB) в усіх фарбах становив 4% від маси плівкоутворювача. Диспергатор (Axilat 32S) додавали у кількості 0,3 мас. % при застосуванні карбонатів і 0,5 мас. % –

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

для каолінів. Це дозволило урівноважити вплив коалесцента та диспергатора на міцність плівок з різними наповнювачами.

Показники міцності лакофарбових покриттів зростають за значень ОКН, близьких до КОКН, а після перевищення останнього – знижуються.

У випадку застосування карбонатних наповнювачів міцність покриттів з ВДФ залежить від ОКН і хімічної природи наповнювача (табл. 4.1). За низького наповнення (ОКН 30 і 40 об. %) різниця міцності на розрив покриттів з різними карбонатами є незначною. Міцність зростає у ряді наповнювачів ММС-1, КНН, ММС-2, ХОК. За ОКН 50 об. % і вище найбільшу міцність серед природних крейд мають покриття, наповнені КНН, а найнижчу – крейдою ММС-1.

Таблиця 4.1

**Міцність покриттів з ВДФ, наповнених карбонатами,
залежно від ОКН (7 діб після нанесення)**

Наповнювач	Межа міцності на розрив (σ), МПа	Відносне видовження при розриві (I), %	Модуль пружності (E), МПа
ОКН 30 об. %			
КНН	1,60	840,0	0,19
ММС-1	1,88	837,5	0,22
ММС-2	1,55	825,3	0,19
ХОК	1,70	416,3	0,41
ОКН 40 об. %			
КНН	2,02	527,5	0,38
ММС-1	2,46	321,3	0,77
ММС-2	1,85	438,5	0,42
ХОК	2,25	58,8	3,83
ОКН 50 об. %			
КНН	3,83	32,5	11,78
ММС-1	3,38	27,9	12,33
ММС-2	2,70	31,8	8,49
ХОК	1,77	24,4	7,26

Закінчення табл. 4.1

Наповнювач	Межа міцності на розрив (σ), МПа	Відносне видовження при розриві (l), %	Модуль пружності (E), МПа
ОКН 55 об. %			
КНН	4,51	16,9	26,70
ММС-1	3,62	16,7	21,71
ММС-2	3,82	15,8	24,18
ХОК	1,23	8,4	14,64
ОКН 60 об. %			
КНН	5,34	11,5	47,22
ММС-1	4,32	7,5	57,59
ММС-2	4,73	10,6	44,55
ХОК	0,94	3,1	30,32
ОКН 65 об. %			
КНН	4,53	5,6	80,89
ММС-1	4,06	4,6	87,83
ММС-2	4,27	4,4	96,97
ХОК	–	–	–
ОКН 70 об. %			
КНН	3,15	3,2	98,44
ММС-1	2,75	3,1	88,62
ММС-2	2,60	2,8	92,86
ХОК	–	–	–

Джерело: розроблено автором.

Встановлено, що міцність на розрив покриттів, наповнених осадовою крейдою, значно вища, ніж наповнених ХОК. При низьких ступенях наповнення ця різниця є незначною, а за ОКН вище 50 об. % – вона суттєва (табл. 4.1). Це пояснюється значно вищою оліємісткістю ХОК (57 г/100 г) порівняно з осадовою (21–27 г/100 г), що зумовлює більш активне поглинання плівкоутворювача, а це, у свою чергу, призводить до зниження міцності покриттів.

Максимум міцності покриттів на розрив у випадку застосування вибраних наповнювачів спостерігається з наближенням до КОКН: ММС-1 – 4,81 МПа, ММС-2 – 5,10 МПа (ОКН 58 об. %); КНН – 5,34 МПа за ОКН 60 об. %. Із зростанням

міцності покриттів знижується показник відносного видовження при розриві, що характеризує їх еластичність. Найвище значення цього показника отримано за ОКН 30 об. %, а найменше – за 70 об. %. Для всіх значень ОКН відносне видовження при розриві покриттів, наповнених природною осадовою крейдою, є у 1,3–7,3 раза вищим порівняно з ХОК.

Покриттям з ВДФ, наповнених природною осадовою крейдою різних виробників, властива суттєва різниця еластичності за низьких ОКН, яка практично нівелюється при високих. Найвище значення показника відносного видовження за ОКН 30 об. % для ММС-2 та КНН. Найбільша різниця відносного видовження при розриві встановлена для ОКН 40 об. %. Зростання еластичності покриттів залежно від виду карбонатного наповнювача описується рядом: ХОК, ММС-2, ММС-1, КНН.

Зі збільшенням ОКН підвищується модуль пружності внаслідок зростання межі міцності покриттів на розрив і зниження відносного видовження. Цей показник за ОКН 30 об. % є практично однаковий для всіх покриттів, наповнених природною осадовою крейдою та у 2 рази нижче, ніж для ХОК. Значення модуля пружності для покриттів, наповнених природною крейдою, з підвищенням ОКН свідчить про високу еластичність і низьку жорсткість покриттів за низької ОКН і зростання значення останньої за високих ОКН.

Покриття, наповнені крейдою ММС-1, мають найвищий модуль пружності за ОКН 30 і 40 об. % через високу міцність і незначну еластичність порівняно з іншими. Це пояснюється найменшим розміром частинок і найвищою однорідністю та дисперсністю цього наповнювача, що забезпечує рівномірний розподіл у полімерній матриці покриття, проте не дає змоги створити міцний каркас через відсутність фракції з великих частинок за більш високих ОКН.

Покриття з ВДФ, наповнених каолінами, мають вищу міцність порівняно з карбонатами. При зростанні ОКН спостерігається майже лінійне збільшення межі міцності на розрив покриттів залежно від марки і родовища каоліну (рис. 4.1).

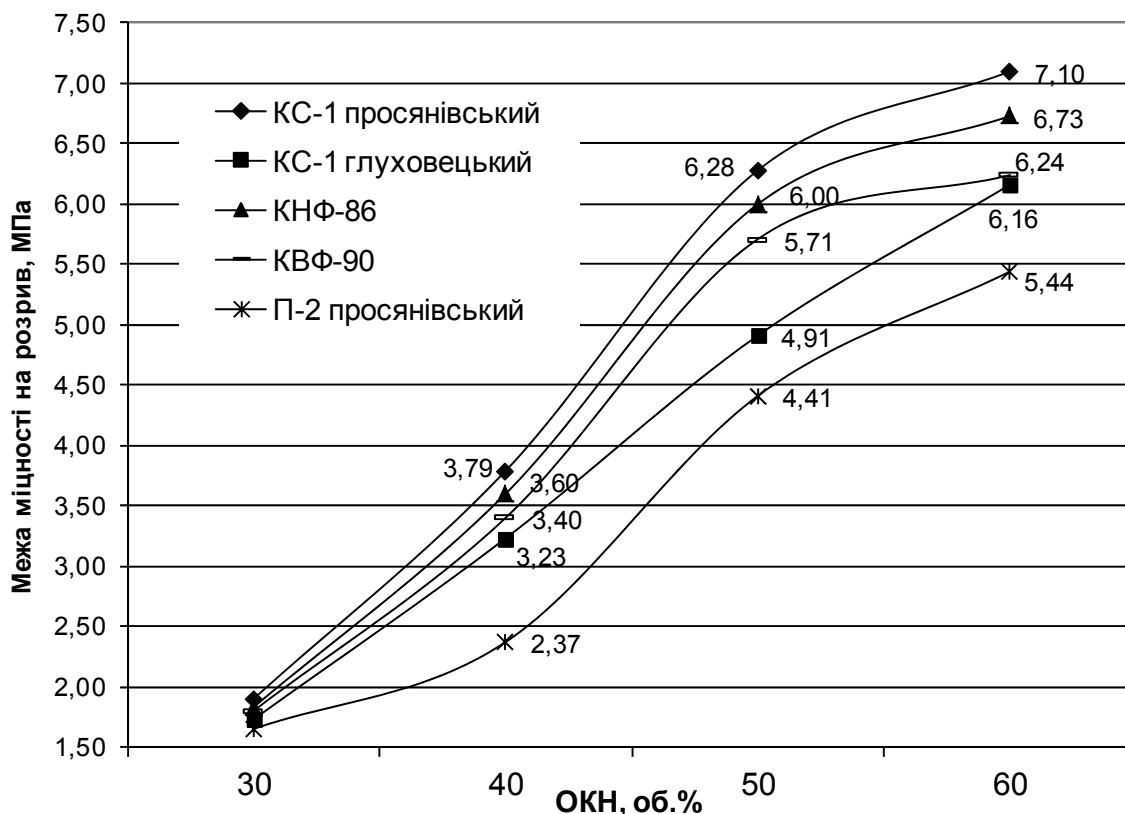


Рис. 4.1. Межа міцності на розрив покриттів з ВДФ, наповнених каолінами залежно від ОКН (7 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Зростання міцності на розрив покриття з різними каолінами представлено у ряду: П-2, КС-1 глуховецький, КВФ-90, КНФ-86, КС-1 просянівський. Найвищу міцність покриттів в останньому випадку можна пояснити найбільшою однорідністю за дисперсним складом та високою хімічною активністю стосовно до стирол-акрилового плівкоутворювача.

Покриття на основі каолінів мають нижчу еластичність порівняно з карбонатами. За високих ступенів наповнення (ОКН 50 і 60 об. %) відносне видовження до розриву незначною мірою залежить від виду застосованого каоліну (рис. 4.2). Зважаючи на низьку міцність і білизну покриттів, наповнених каоліном П-2, у подальших дослідженнях його не використовували.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

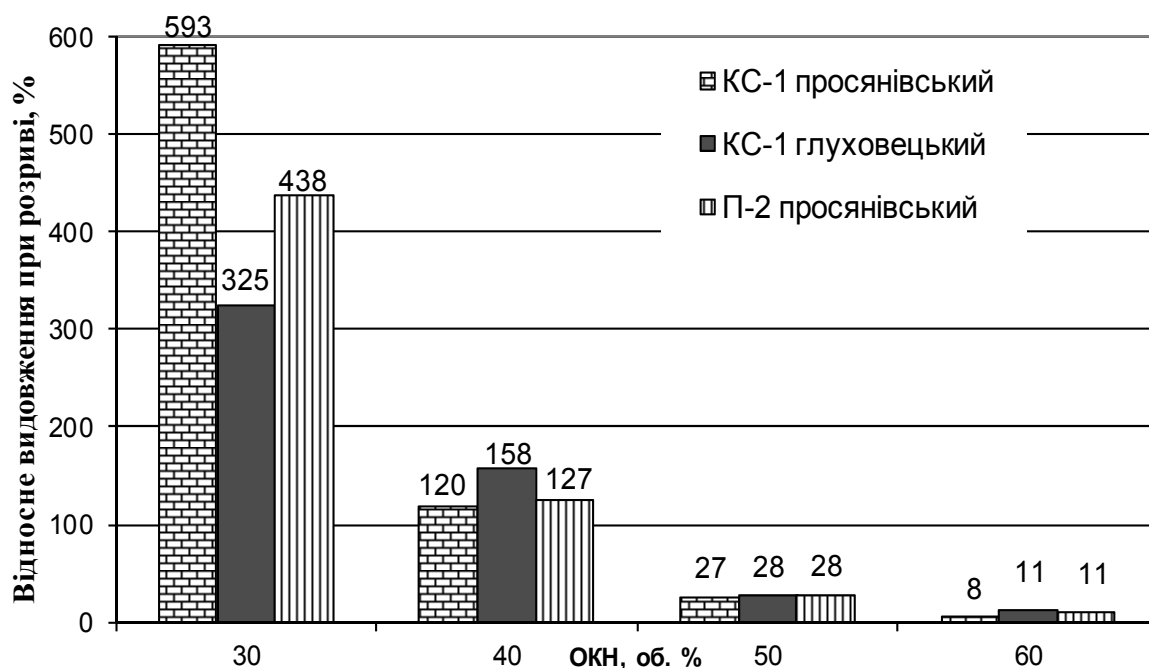


Рис. 4.2. Відносне видовження до розриву покриттів з ВДФ, наповнених каолінами залежно від ОКН (7 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

З часом динаміка зростання межі міцності покриттів на розрив залежить від ОКН фарби. За ОКН 30 об. % встановлено майже лінійне зростання міцності наповнених каолінами покриттів до 28 діб і незначне до 35 діб (рис. 4.3, а). За ОКН 40; 50 та 60 об. % спостерігається різке зростання міцності до 14 діб після нанесення, коли покриття набувають майже повної міцності, яка в подальшому практично не змінюється (рис. 4.3 – б, в, г).

Одночасне використання різних за дисперсністю та формою частинок наповнювачів у складі ВДФ дозволяє отримати покриття з вищими фізико-механічними властивостями порівняно із застосуванням кожного наповнювача окремо. Максимальну міцність на розрив покриттів з ВДФ вдається отримати за ОКН, наближеній до КОКН, і розрахованому співвідношенні за розробленою математичною моделлю, що дозволяє отримати покриття з максимально щільною структурою.

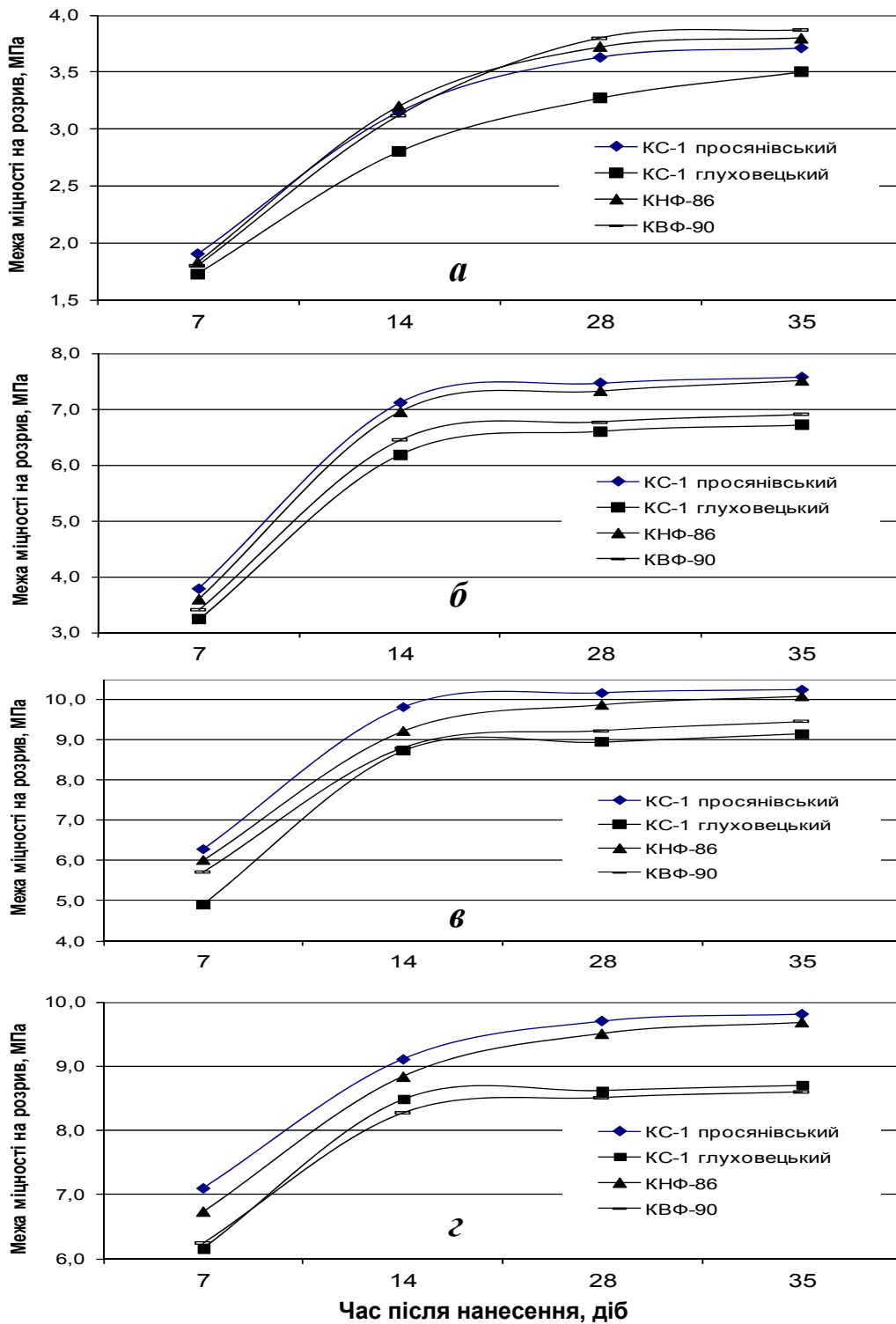


Рис. 4.3. Залежність межі міцності на розрив плівок з наповнених каолінами ВДФ від часу після нанесення та ОКН: а – 30 об. %; б – 40 об. %; в – 50 об. %; г – 60 об. %.

Джерело: розроблено автором.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

Встановлено, що покриття, наповнені сумішшю КНН та ММС-1, мають вищі фізико-механічні властивості порівняно із сумішшю ММС-2 та ММС-1.

З часом спостерігається майже лінійне зростання межі міцності покриттів, наповнених сумішшю карбонатів КНН та ММС-1 у різному співвідношенні, до 28 діб, коли вона досягає максимуму. Від 28 до 35 діб залежно від співвідношення наповнювачів міцність залишається практично без змін (рис. 4.4).

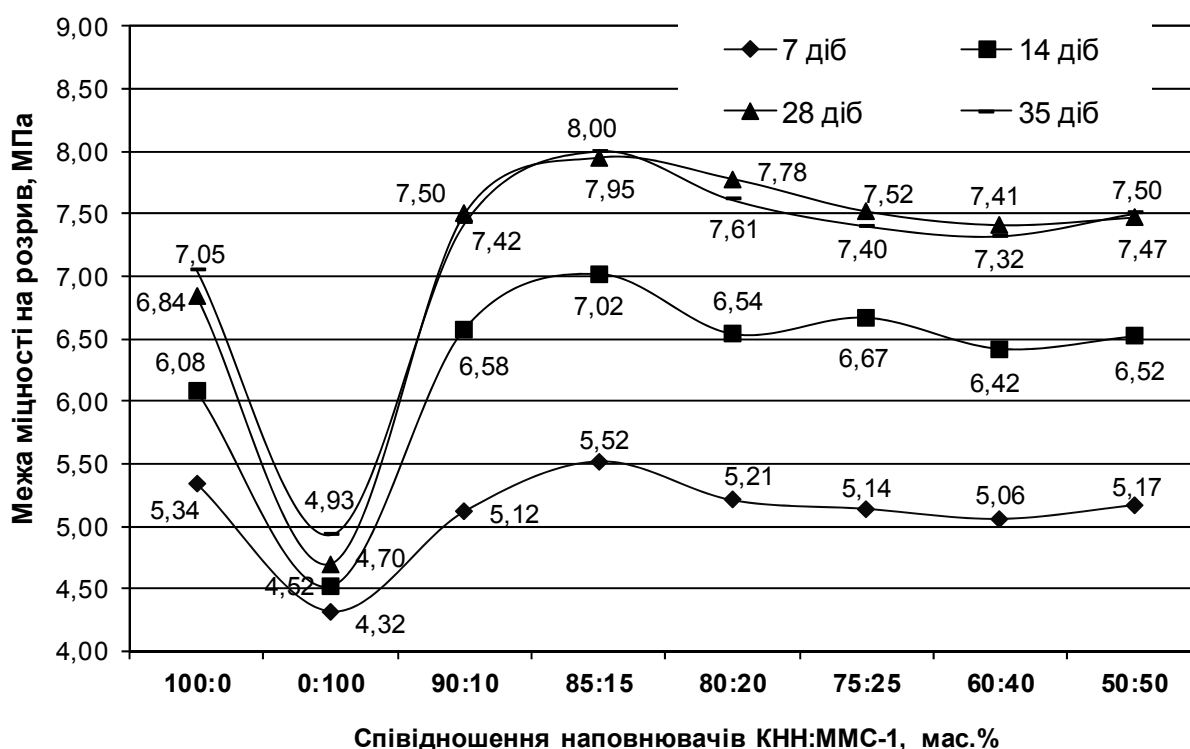


Рис. 4.4. Залежність межі міцності на розрив покриттів з ВДФ від співвідношення карбонатних наповнювачів КНН : ММС-1 та часу після нанесення (ОКН 60 об. %)

Джерело: розроблено автором.

Наведені вище дані показують, що покриття на основі као-лінів мають вищу міцність на розрив порівняно з карбонатами. На підвищення міцності на розрив покриттів позитивно впливає введення до складу ВДФ до 30 мас. % каоліну до суміші з карбонатами за ОКН 60 об. % (рис. 4.5). У випадку суміші наповнювачів КНН і КС-1 міцність покриттів підвищується на

0,70 МПа, у випадку ММС-1 і КС-1 – на 0,91 МПа. Подальше підвищення вмісту каоліну до 40 і 50 мас. % знижує міцність покриттів на розрив, що може бути пояснено перевищенням КОКН внаслідок додавання каоліну у такій кількості.

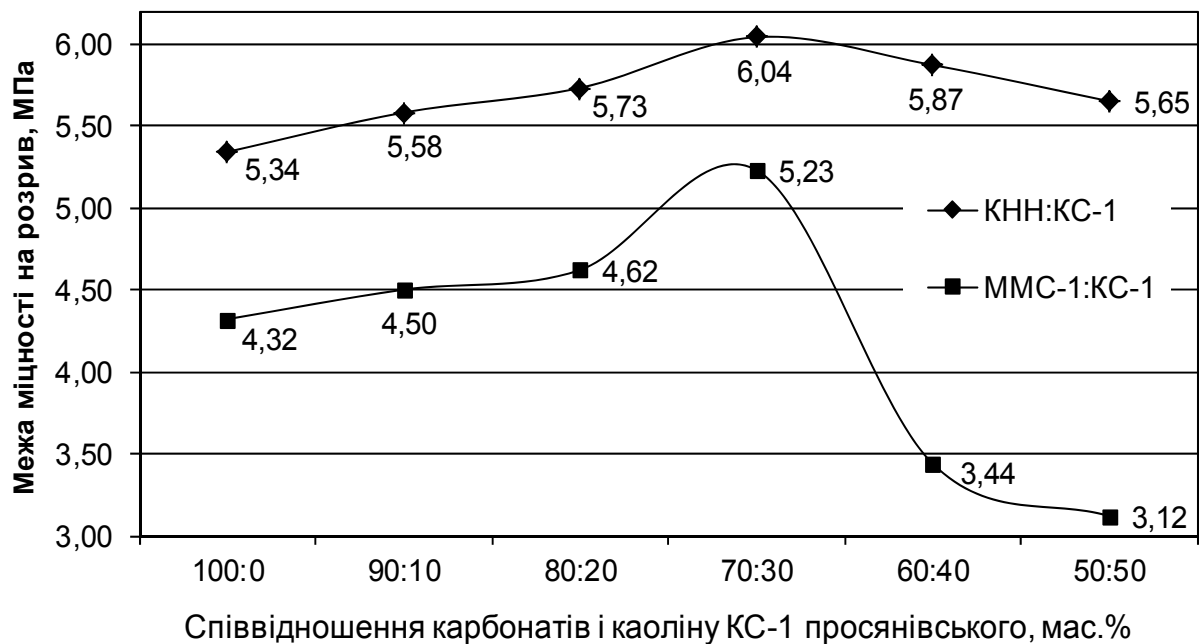


Рис. 4.5. Залежність межі міцності на розрив покриттів з ВДФ від суміші карбонатів і каоліну (загальна ОКН 60 об. %; 7 діб після нанесення)

Джерело: розроблено автором.

Для забезпечення формування покриття з максимально щільною структурою, підвищення його фізико-механічних властивостей до складу ВДФ, наповнених сумішшю карбонатів КНН+ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас. %, додавали 5–30% каоліну від маси всіх наповнювачів, при цьому загальна ОКН становила 60 об. %.

Встановлено, що межа міцності на розрив покриттів із сумішшю наповнювачів є вищою при застосуванні каолінів просянівського родовища марок КС-1, КНФ-86 та КВФ-90 (рис. 4.6).

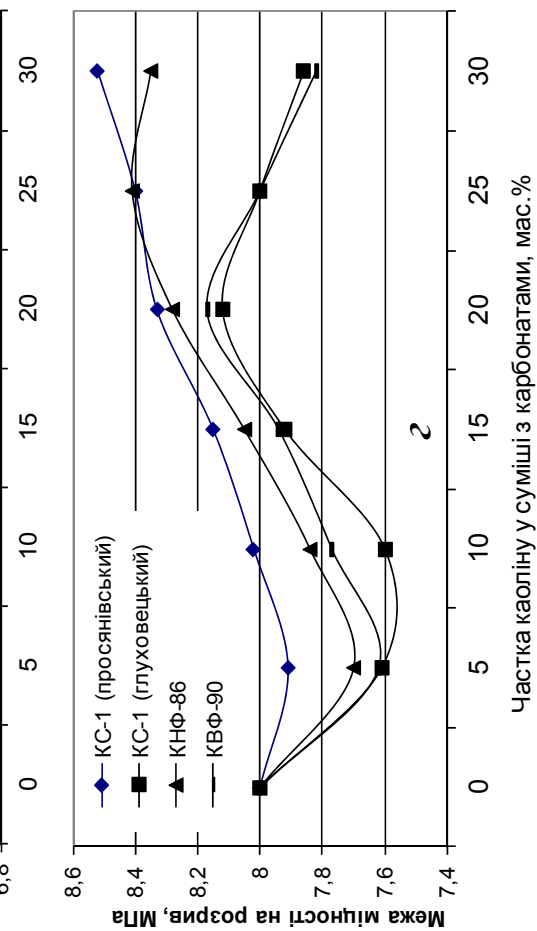
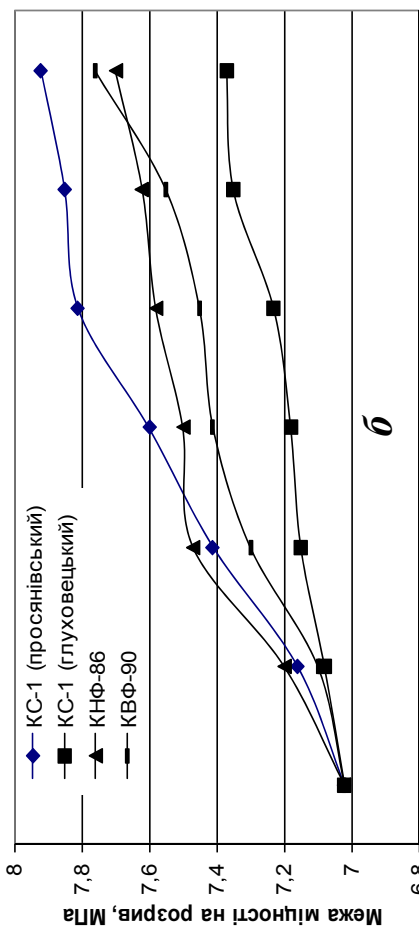
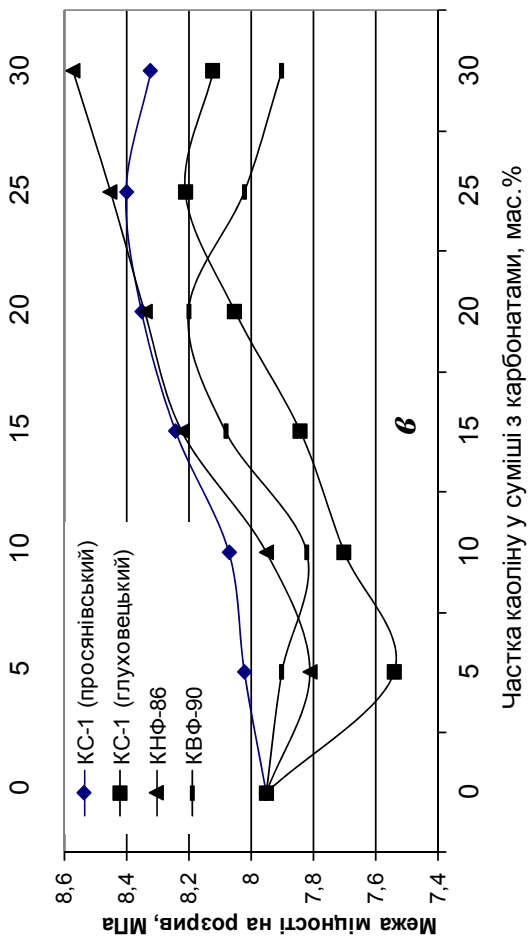
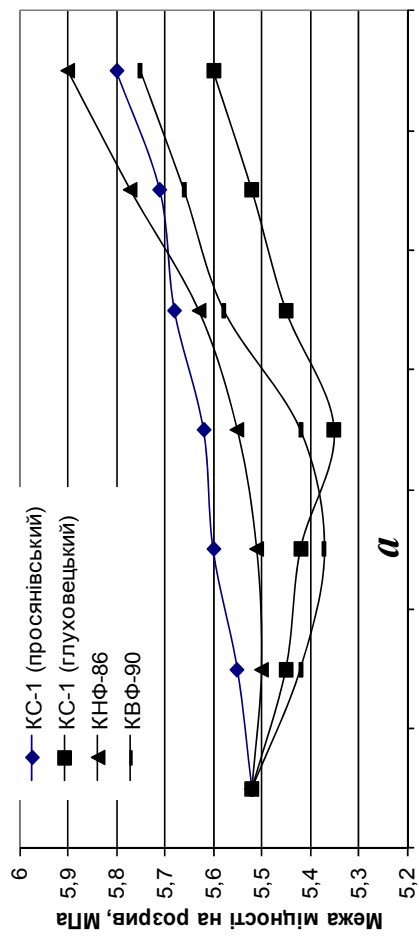


Рис. 4.6. Залежність межі міцності на розрив покриттів з ВДФ із загальною ОКН 60 об. % від частки каоліну у суміші з карбонатами (КНН:ММС-1 як 85:15 мас. %) і часу після нанесення:
 а – 7 діб; б – 14 діб; в – 28 діб; г – 35 діб.

Джерело: розроблено автором.

Додавання каолінів зазначених марок від 20 до 30 мас. % загальної кількості наповнювача дає можливість підвищити міцність на розрив покриттів порівняно із сумішшю карбонатів. Максимальне підвищення міцності через 7 діб після нанесення становить 0,24–0,40 МПа для каолінів КВФ-90, КС-1 просянівського та КНФ-86 за вмісту 30 мас. % (рис. 4.6 а). Додавання каоліну КС-1 глуховецького знижує міцність покриттів, що може бути пояснене нижчою активністю його поверхні стосовно до плівкоутворювача.

Через 14 діб після нанесення всі каоліни за додавання у кількості 5–30 мас. % до суміші з карбонатами сприяють підвищенню міцності покриттів на розрив (рис. 4.6 б). Через 28 і 35 діб тільки каоліни марок КС-1 просянівський і КНФ-86 у кількості більше 15 мас. % позитивно впливають на підвищення міцності покриттів на розрив (рис. 4.6 – в, г). У кількості до 15 мас. %, а інші каоліни у кількості, відмінній від 20–25 мас. %, – знижують міцність покриттів (рис. 4.6).

Найвищої межі міцності на розрив покриття, наповнені сумішшю карбонатів і каоліну, досягають через 28 діб після нанесення. Подальше витримування практично не впливає на міцність покриттів.

Таким чином, поєднання декількох карбонатних наповнювачів з різним розміром частинок і каолінів дає змогу отримати основний каркас із частинок карбонатних наповнювачів, проміжки між якими будуть заповнені пластинчастими частинками каоліну. Таке поєднання наповнювачів дозволяє отримати максимальне упакування частинок у покритті і, тим самим, суттєво підвищити їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості, знизити їх собівартість за рахунок зменшення вмісту полімерної дисперсії. Введення каоліну до складу ВДФ підвищує також технологічні та ергономічні властивості, зокрема покращує реологію систем, полегшує нанесення.

4.2. Характеристика водовідштовхувальних властивостей покриттів

Здатність покриття до водовідштовхування є важливим показником лакофарбових покриттів, що характеризує їх гідрофобність, стійкість до дії води тощо. Особливо важливий цей показник для покриттів, призначених для захисту зовнішніх поверхонь будівель і споруд від впливу підвищеної вологості, опадів у вигляді дощу і снігу та інших атмосферних чинників.

Водовідштовхувальні властивості характеризуються значенням крайового кута змочування покриття водою. Чим вищий цей показник, тим кращу гідрофобність має покриття. Відомо, що значення крайового кута змочування водою до 90° свідчить про змочуваність покриття, а вище 90° – про його незмочуваність.

Покриття із ненаповненого стирол-акрилового полімеру характеризується крайовим кутом змочування, значення якого становить 60° . Рівень показника зумовлений хімічним складом і властивостями поверхні наповнювачів, їх гідрофільністю, хімічним складом і кількістю диспергатора, ступенем наповнення (ОКН) та іншими.

Отримані дані показують, що у випадку застосування одного наповнювача крайовий кут змочування покриття водою зростає лінійно з підвищенням ОКН фарби (табл. 4.2). У покриттів, наповнених каолінами КС-1 та КНФ-86, крайовий кут змочування водою практично однаковий і знаходиться в межах від 84° до 92° за ОКН 40 та 60 об. % відповідно.

Таблиця 4.2

Крайовий кут змочування покриттів водою залежно від наповнювача та ОКН

Наповнювач	ОКН, об. %	Крайовий кут змочування покриття
Каолін КС-1 просянівський	40	84°
	50	88
	60	92

Закінчення табл. 4.2

Наповнювач	ОКН, об. %	Крайовий кут змочування покриття
Каолін КНФ-86	40	85°
	50	90
	60	92
Наповнювач КНН	30	70
	40	78
	50	83
	60	94
	70	68
Крейда ММС-1	30	72
	40	81
	50	85
	60	90
	70	64

Примітка: в усіх ВДФ як диспергатор наповнювачів застосовано Axilat 32S у кількості 0,5 мас. %.

Джерело: розроблено автором.

Гідрофобність покриттів, наповнених карбонатами, є нижчою порівняно з каолінами за низьких ОКН і практично однаковою за високих ОКН. Крайовий кут змочування водою для покриттів, наповнених КНН, знаходиться в межах від 70° до 94°, а для покриттів, наповнених крейдою ММС-1, від 72° до 90° за ОКН від 30 об. % до 60 об. % відповідно. Максимальне значення крайового кута змочування покриття для всіх наповнювачів становить з досягненням КОКН (ОКН 60 об. %). Після перевищення КОКН (ОКН 70 об. %) спостерігається різке зниження крайового кута змочування за рахунок зростання пористості і капілярного поглинання води покриттям.

Пояснити отримані дані можна, враховуючи значення крайових кутів змочування водою наповнювачів у вихідному стані (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

**Крайовий кут змочування водою наповнювачів
і діоксиду титану у вихідному стані**

Наповнювач/пігмент	Крайовий кут змочування водою
Каолін КС-1 просянівський	43°
Каолін КНФ-86	42
Каолін КВФ-90	48
КНН	24
Крейда ММС-1	27
Діоксид титану Crimea TiO _x -230	76

Джерело: розроблено автором.

Встановлено, що крайовий кут змочування покриття має лінійну залежність від ступеня змочування наповнювача у вихідному стані. З підвищенням першого та збільшенням вмісту наповнювача у ВДФ до досягнення КОКН зростає крайовий кут змочування наповненого покриття.

Додавання каоліну КС-1 у кількості 5–10 мас. % до суміші з карбонатами практично не впливає на крайовий кут змочування покриття (рис. 4.7). Найвищу гідрофобність мають покриття з вмістом каоліну 20% від маси наповнювачів, за якого крайовий кут змочування покриття становить 95°.

Гідрофобність покриттів залежить від кількості диспергатора. Кут змочування водою покриттів, наповнених карбонатами КНН та ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас. % з ОКН 60 об. %, становить 92° без застосування диспергатора (рис. 4.8).

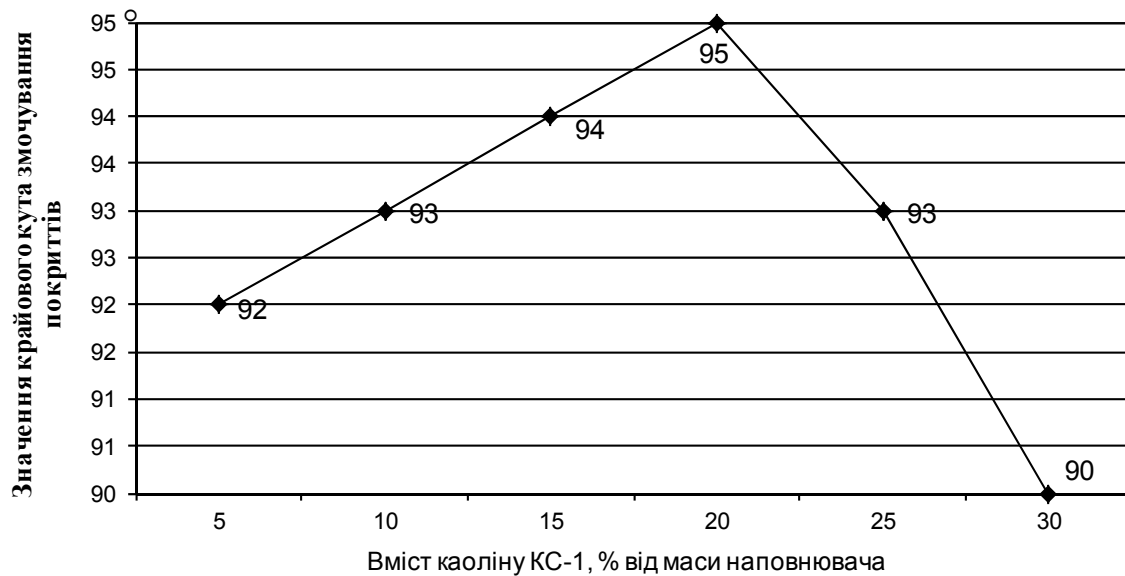


Рис. 4.7. Залежність крайового кута змочування покриття від вмісту каоліну КС-1 (загальна ОКН 60 об. %; співвідношення карбонатів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %)

Джерело: розроблено автором.

Найвищу гідрофобність мають покриття із вмістом диспергатора Axilat 32S від 0,25% до 0,40% від маси наповнювачів, за якого крайовий кут змочування покриття становить 93–95°. Зазначена кількість дозволяє створити мінімальний адсорбційний шар диспергатора на поверхні частинок наповнювача. У цьому випадку практично всі активні центри першого задіяні в адсорбційній взаємодії з поверхнею наповнювачів, що знижує кількість активних до води центрів на поверхні покриття, підвищуючи його гідрофобність.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покрив з нових водно-дисперсійних фарб**

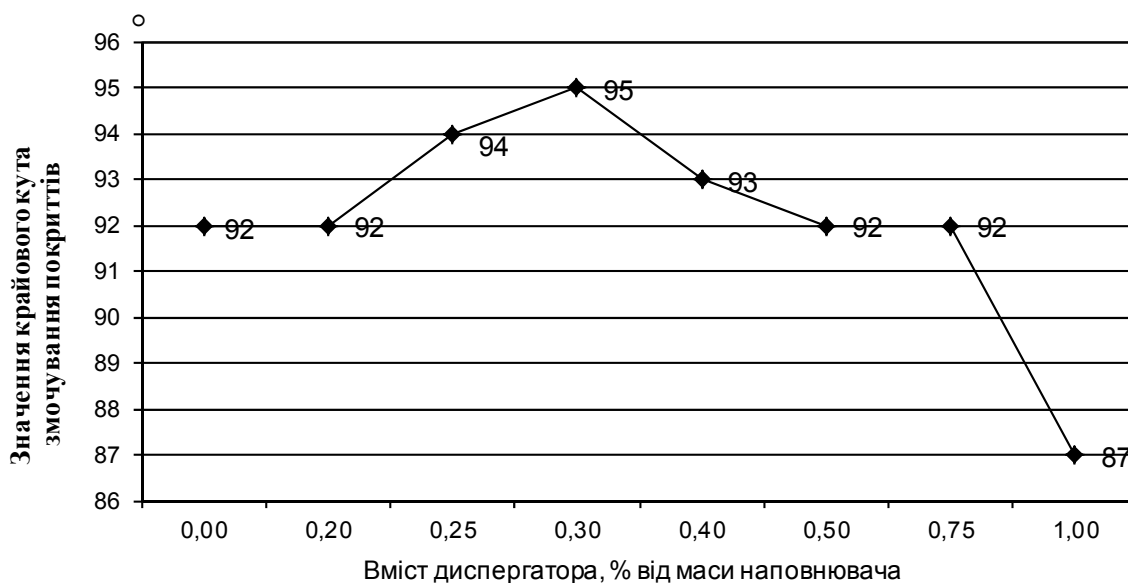


Рис. 4.8. Залежність крайового кута змочування покриття від вмісту диспергатора Axilat 32S (ОКН 60 об. %; співвідношення карбонатів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %)

Джерело: розроблено автором.

Застосування як диспергатора ВУК-155 у кількості 0,25% та 0,50% від маси наповнювачів дозволяє отримати крайовий кут змочування покриття на рівні 92° та 90°, що практично відповідає значенням у випадку застосування Axilat 32S.

Підвищити водовідштовхувальні властивості покриттів можна за рахунок введення до складу ВДФ гідрофобізуючих добавок таких, як кремнійорганічні рідини та емульсії, воскові емульсії та інших.

Встановлено, що крайовий кут змочування покриття залежить від кількості гідрофобізатора та ОКН. Зі зростанням вмісту кремнійорганічної рідини ГКЖ-11к підвищується крайовий кут змочування покриття водою, найвище значення якого (118°) досягається за вмісту ГКЖ-11к 1,25% від маси наповнювачів за ОКН 60 об. % (табл. 4.4). Подальше підвищення кількості ГКЖ-11к є недоцільним.

Таблиця 4.4

Крайовий кут змочування покриттів водою залежно від виду і вмісту модифікатора та ОКН (співвідношення наповнювачів КНН : ММС-1 як 85:15 мас. %)

Вид та вміст модифікатора, % від маси наповнювачів		Крайовий кут змочування покриття залежно від ОКН	
		60 об. %	65 об. %
ГКЖ-11к	Axilat 32S		
–	–	92°	93°
–	0,3	95	95
0,75	–	105	106
0,25	0,3	98	102
0,50	0,3	101	112
0,75	0,3	104	115
1,00	0,3	110	117
1,25	0,3	118	95
1,50	0,3	105	92

Джерело: розроблено автором.

Майже аналогічні залежності виявлені за ОКН 65 об. %, проте найвище значення крайового кута змочування покриття у цьому випадку склало 117° при сумісному застосуванні ГКЖ-11к та Axilat 32S у кількостях 0,75 мас. % та 0,3 мас. % відповідно. Подальше підвищення вмісту ГКЖ-11к є недоцільним.

Ефект зростання крайового кута змочування покриттів, наповнених тільки карбонатами з ОКН 65 об.%, може бути пояснений незначним перевищенням КОКН, що знижує до мінімуму кількість полімеру, який змочує частинки наповнювача, але ще не призводить до значного підвищення пористості і капілярного всмоктування води.

У покриттях з ВДФ, наповнених сумішшю карбонатів, каолінів і діоксиду титану, як гідрофобізатори застосовано ГКЖ-11к у кількості 0,2–0,5 мас. % від складу ВДФ (0,5–1,1% від маси пігментів і наповнювачів), кремнійорганічну (КО) емульсію ІЕ-2404 у кількості 2,0–8,0 мас. % або воскову емульсію (ВЕ) ВУК Aquacer-498 у кількості 3 мас. % (табл. 4.5).

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

Таблиця 4.5

**Крайовий кут змочування покриттів
з ВДФ різного складу та ОКП**

Вміст основних компонентів ВДФ, мас. %							Крайовий кут змочування покриття
ОКП, об. %	Стирол-акрилова дисперсія	Каолін КС-1 (КВФ, КНФ)	TiO ₂	Axilat 32S	ГКЖ-11к	КО емульсія ІЕ-2404 / воскова емульсія Aquacer-498	
Чистий стирол-акриловий полімер	100	—	—	—	—	—	60°
ОКП 40	35,0	КВФ-6,0	17,0	0,28	0,25	—	64
	35,0	КВФ-6,0	20,0	0,32	0,25	—	63
ОКП 50	29,0	КНФ-7,0	15,0	0,28	0,2	—	80
	29,0	7,0	20,0	0,33	0,25	—	64
ОКП 60	22,0	10,0	10,0	0,21	0,3	—	91
	22,0	10,0	10,0	0,26	0,3	—	82
	22,0	10,0	10,0	0,31	0,3	—	75
	22,0	7,0	5,0	0,20	0,2	—	88
	21,5	8,0	15,0	0,29	0,3	—	85
	21,0	7,0	10,0	0,28	—	2,0	98
	20,0	7,0	10,0	0,28	—	5,0	114
	20,0	7,0	10,0	0,28	—	8,0	118
ОКП 65	21,0	7,0	10,0	0,28	—	BE – 3,0	96
	18,0	10,0	10,0	—	0,3	—	83
	18,0	7,0	10,0	0,29	—	2,0	93
	18,0	7,0	10,0	0,29	—	5,0	102
	17,0	7,0	12,0	0,31	—	8,0	108
ОКП 70	18,0	10,0	8,0	0,22	—	BE – 3,0	86
	15,0	8,0	8,0	0,27	0,5	—	72
	15,0	8,0	10,0	0,30	0,5	—	77
	15,0	10,0	8,0	0,28	0,5	—	72
	15,0	8,0	12,0	0,33	0,5	—	74
ОКП 80	15,0	7,0	10,0	0,30	0,3	3,0	98
	9,0	8,0	8,0	0,28	0,3	3,0	103
ОКП 90	5,0	10,0	4,0	0,24	0,5	—	27

Примітка: склад карбонатної частини наповнювачів: КНН+ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас. %.

Джерело: розроблено автором.

Встановлено, що з підвищенням ОКП спостерігається лінійне зростання крайового кута змочування покриття, максимальне значення якого становить при досягненні КОКП (ОКП 60 об. %). У цьому випадку частинки наповнювачів і пігментів змочуються мінімальною кількістю полімеру, активні центри якого задіяні в адсорбційній взаємодії з поверхнею пігментів і наповнювачів. Це призводить до максимального зниження кількості активних центрів на поверхні покриття, а, отже, підвищення крайового кута внаслідок зниження змочуваності покриття водою.

Після суттєвого перевищення КОКП (ОКП 70 об. % і більше) ступінь водовідштовхування у покриттів без додавання КО емульсії різко знижується внаслідок зростання пористості і капілярного всмоктування води.

Найвище значення кута змочування у покриттях з додаванням ГКЖ-11к, але без КО емульсії становить 91° за вмісту диспергатора Axilat 32S 0,21 мас. % (табл. 4.5). У ВДФ з ОКП 60 об. % зі зростанням вмісту диспергатора від 0,21 до 0,31 мас. % крайовий кут змочування знижується з 91° до 75° , що пояснюється перевищенням оптимальної концентрації. У цьому випадку молекули диспергатора, які не задіяні в адсорбційній взаємодії з наповнювачами і пігментами, розташовуються активними центрами до поверхні покриття, знижуючи його гідрофобність і крайовий кут змочування водою.

Ефективним способом підвищення гідрофобності покриття є також додавання КО емульсії до складу ВДФ. Встановлено, що за ОКП 60 об. % додавання КО емульсії ІЕ-2404 у кількості 2,0; 5,0 та 8,0 мас. % дозволяє підвищити крайовий кут змочування покриття водою з 91° до 98° ; 114° та 118° відповідно (табл. 4.5). За ОКП 65 об. % аналогічне додавання КО емульсії дозволяє підвищити крайовий кут змочування покриттів з 83° до 93° ; 102° та 108° відповідно. Найбільш ефективною кількістю КО емульсії є 4,0–5,0 мас. %, що дозволяє максимально підвищити крайовий кут змочування покриття водою. Подальше підвищення вмісту КО емульсії до 8,0 мас. % незначно підвищує гідрофобність покриття при обох ОКП.

Додавання 3,0 мас. % КО емульсії до складу ВДФ із суттєвим перевищення КОКП дозволяє підвищити крайовий кут змочування покриття водою на більш ніж 20° з 77° до 98° за ОКП 70 об. % і до 103° за ОКП 80 об. %.

Додавання воскової емульсії ВУК Aquacer-498 у кількості 3,0 мас. % (максимальна рекомендована виробником кількість) незначно підвищує гідрофобність покриття (на 5° і 3° за ОКП 60 об. % і 65 об. % відповідно).

Таким чином, результати проведених досліджень дозволили встановити, що гідрофобність покриттів з ВДФ, яка оцінюється крайовим кутом змочування водою, залежить від виду мінерального наповнювача, енергетичного стану його поверхні, кількості диспергатора та ОКП фарби.

Найбільш ефективними способами підвищення гідрофобності покриттів є введення до складу ВДФ гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини ГКЖ-11к (метилсиліконату калію) у кількості 0,5–0,55 мас. % та кремнійорганічної емульсії ІЕ-2404 у кількості 4,0–5,0 мас. %.

Одержані дані дозволяють оптимізувати склад ВДФ з метою отримання покриттів з високими водовідштовхувальними властивостями. Це особливо актуально для покриттів, які експлуатуються ззовні, що дозволить забезпечити захист зовнішніх поверхонь будівель і споруд від впливу атмосферних опадів і вологи, підвищити атмосферостійкість покриттів.

4.3. Естетичні властивості покриттів

Естетичні властивості покриттів, зокрема білизна, є одними з основних для споживача. Білий колір асоціюється з чистотою, свіжістю, новизною покриття і виробу. Жовтизна може зумовлюватися наявністю домішок у складі наповнювачів (зокрема оксидів феруму, титану тощо).

Відомо, що білизна покриттів суттєво залежить від ступеня наповнення (ОКН) ВДФ. Вплив наповнювачів на

естетичні властивості покриттів оцінювали на прикладі ВДФ, наповнених природною осадовою крейдою (КНН, ММС-1, ММС-2) з ОКН від 30 до 90 об. %; ХОК та каолінів – з ОКН від 30 до 60 об. % з кроком 10%.

Встановлено, що зі зростанням ступеня наповнення ВДФ на основі природної крейди, зростає білизна покриттів і знижується жовтизна (індекс жовтизни згідно з ASTM E313). Винятком є збільшення ОКН від 30 до 40 об. %, за якого спостерігається протилежна тенденція (рис. 4.9).

Білизна за Бергером покриттів на основі крейди ММС-1 зростає більш ніж на 50 одиниць з 8,6 од. за ОКН 40 об. % до 59,2 од. за ОКН 90 об. %; на основі крейди ММС-2 – майже на 46 одиниць з 8,2 до 54,0; на основі наповнювача КНН – більш ніж на 45 одиниць з 10,8 до 56,3 (рис. 4.9).

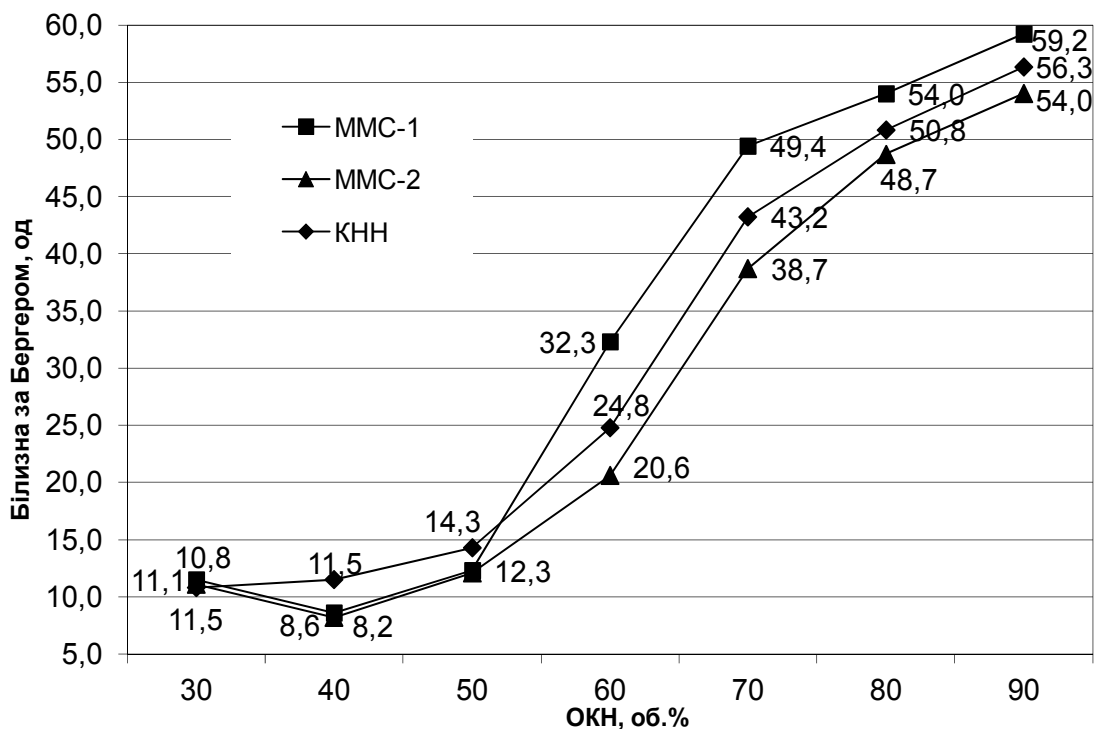


Рис. 4.9. Залежність білизни за Бергером покриттів з ВДФ, наповнених природною осадовою крейдою, від ОКН

Джерело: розроблено автором.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

При цьому індекс жовтизни покриттів на основі крейди ММС-1 знизився майже на 20 одиниць з 30,5 до 10,1; на основі крейди ММС-2 – більш ніж на 17 одиниць з 31,8 до 13,2; на основі наповнювача КНН – майже на 20 одиниць з 31,1 до 11,3 (рис. 4.10).

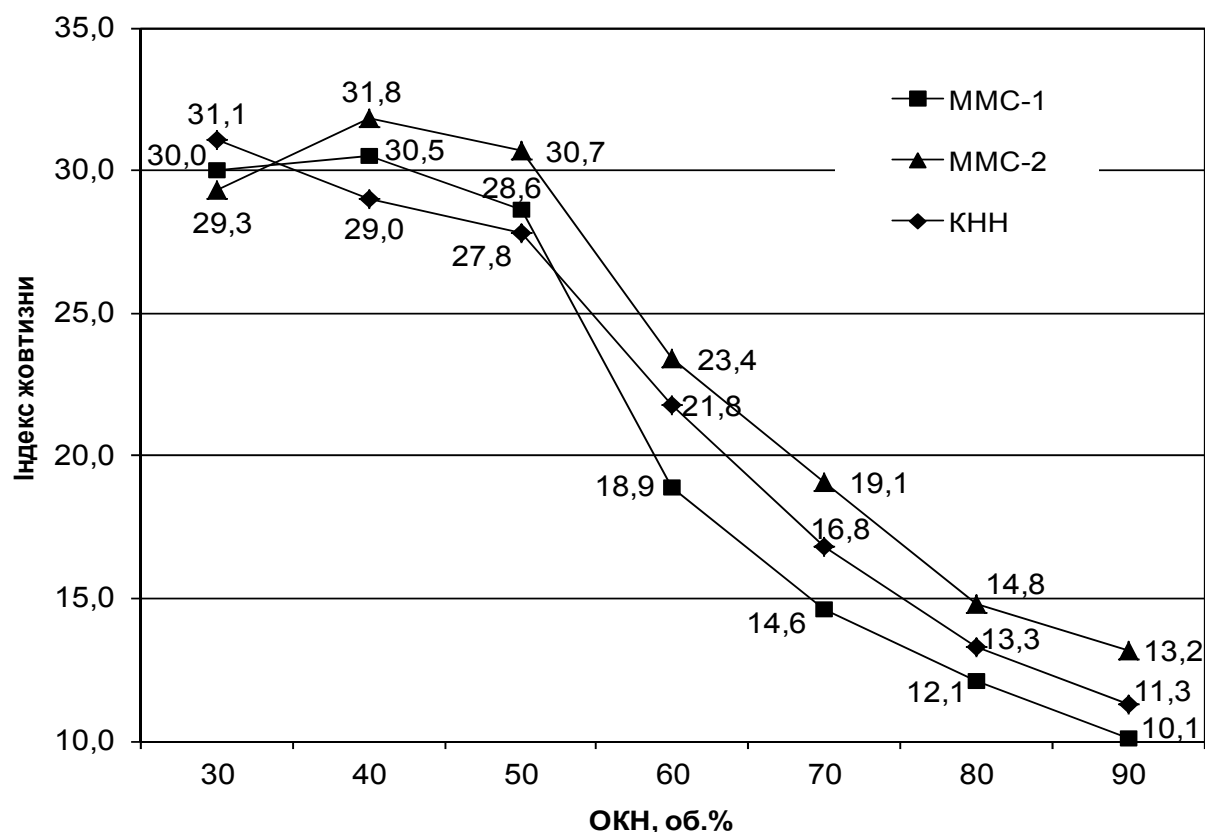


Рис. 4.10. Залежність індексу жовтизни покриттів з ВДФ, наповнених природною осадовою крейдою, від ОКН

Джерело: розроблено автором.

Зазначені вище явища пояснюються тим, що максимальне світлорозсіювання на одиницю кількості матеріалу має місце для частинок з діаметром, дещо меншим ніж довжина хвилі падаючого світла. Це твердження стосується до розсіювання на одиничній частинці, тобто коли світло розсіюється кожною частинкою.

У покритті оптимальний для світлорозсіювання розмір частинок не дуже відрізняється за низьких ОКН (в нашому

випадку до 50 об. %). Зростання світлорозсіювання (а, отже, білизни) відбувається у високонаповнених покриттях через значне наближення частинок наповнювача одна до одної та зростання пористості. Останнє зумовлює підвищення кількості повітряних включень у покритті, які зумовлюють додаткове світлорозсіювання і підвищення тим самим білизни. Факт зниження білизни за ОКН 40 об. % може бути пояснений тим, що зростання розсіювання світла від збільшення кількості частинок менше, ніж збільшення розсіювання від зростання щільності упакування частинок наповнювача у покритті.

Покриття на основі крейди ММС-1 загалом мають вищу білизу і нижчу жовтизу порівняно з покриттями на основі крейди ММС-2 і наповнювача КНН. Винятком є фарби з ОКН 40–50 об. %, за яких вищу білизу і нижчу жовтизу мають покриття, наповнені КНН.

У випадку застосування природних крейд найбільш суттєве зростання білизни і зниження жовтизи покриттів спостерігається з підвищенням ОКН від 50 об. % до 70 об. %. Це можна пояснити наближенням і перевищенням КОКН, що підвищує щільність упакування частинок наповнювачів та пористість покриттів, зумовлює зростання коефіцієнта відбиття світла і, як наслідок, зростання білизни. Підвищення білизни також зумовлюється зростанням світлорозсіювання на гранях порожнин і повітряних включень більшою мірою, ніж на окремих частинках. У цьому випадку зниження індексу жовтизи покриттів є обернено пропорційним до зростання їх білизни (рис. 4.9, 4.10).

У вихідному стані крейди ММС-1 та ММС-2 мають практично однакову білизу, що становить близько 82%, а наповнювач КНН дещо вищу – 83%. У цьому випадку найвищу білизу покриттів на основі крейди ММС-1 можна пояснити її найвищою дисперсністю (середній розмір частинок становить 1,0 мкм проти 2,0 мкм у крейди ММС-2 та 1,8 у КНН). Вища дисперсність крейди ММС-1 забезпечує кращий розподіл наповнювача у полімерній матриці після формування покриття, а, отже, кращу здатність до розсіювання світла, що зумовлює вищу білизу.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

Покриття з ВДФ, наповнених ХОК, мають вищу білизну і нижчу жовтизну порівняно з природною осадовою крейдою, причому зростання білизни і зниження жовтизни не таке суттєве з підвищенням ОКН. Так, білизна за Бергером покриттів на основі ХОК коливається від 66,3 од. за ОКН 30 об. % до 80,7 од. за ОКН 60 об. %. При цьому індекс жовтизни покриттів знизився з 6,9 до 5,1. Це можна пояснити вищою білизою ХОК у вихідному стані та меншою кількістю фарбувальних домішок (оксидів феруму, титану тощо). Крім того, КОКН для ХОК знаходиться в межах 32–33%, що пояснює незначне зростання білизни покриттів, наповнених ХОК, за зростання ОКН від 30 до 60 об. %.

Наповнені каолінами покриття мають значно нижчу білизну і вищу жовтизну порівняно з покриттями на карбонатних наповнювачах (табл. 4.6).

Таблиця 4.6

**Естетичні властивості покриттів з ВДФ,
наповнених каолінами**

ОКН, об. %	Білизна за Бергером, од.		Індекс жовтизни	
	КС-1 просянівський	КС-1 глуховецький	КС-1 просянівський	КС-1 глуховецький
30	-5,7	-9,6	50,3	54,9
40	-6,8	-12,2	50,3	58,9
50	-7,6	-8,9	50,4	52,4
60	12,8	5,1	32,7	37,7

Джерело: розроблено автором.

Покриття на основі каолінів з низьким ступенем наповнення (ОКН 30, 40 і 50 об. %) мають від'ємне значення білизни, тому йдеться швидше про жовтизну, індекс якої коливається від 50,3 за ОКН 30 об. % для каоліну КС-1 просянівського до майже 59 од. за ОКН 40 об. % для КС-1 глуховецького. Лише за ОКН 60 об. % покриття мають позитивне, хоча і низьке значення білизни на рівні 12,8 і 5,1 для просянівського і глуховецького каолінів відповідно.

Покриття з ВДФ на основі каоліну просянівського КС-1 мають вищу білизну і нижчу жовтизну порівняно з покриттями на основі каоліну глуховецького КС-1, що може бути пояснене вищою білизою першого у вихідному стані – 74,6% та 73,5% відповідно.

Отримані значення білизни покриттів з ВДФ на основі природних мінеральних наповнювачів не можуть задовольнити вимоги сучасного споживача. Одним із найбільш розповсюджених способів підвищення білизни покриттів є застосування білих пігментів, зокрема діоксиду титану, який суттєво підвищує світлорозсіювання через вищий показник заломлення світла ($\approx 2,7$) і співвимірний з довжиною світлової хвилі розмір частинок. Додавання останнього дозволяє також підвищити покривність ВДФ.

Досліджено вплив додавання діоксиду титану марки Crimea TiO_x-230 до складу ВДФ на підвищення білизни і, відповідно, зниження жовтизни покриттів. Загальна ОКП фарб для сумішей із карбонатами становила 60 об. %, з каолінами – 50 об. %. Мінеральна частина композиції включала каолін чи крейду – як наповнювач та діоксид титану (TiO₂) – як пігмент у кількості від 2,5 до 10 мас. % із кроком 2,5 мас. %.

Загальний аналіз отриманих даних (рис. 4.11) дозволяє зробити висновок, що додавання TiO₂ до складу ВДФ дає змогу суттєво підвищити білизну отриманих із них покриттів.

Найбільше підвищення білизни покриттів встановлено після додавання 2,5 мас. % TiO₂, яке у випадку сумісної композиції з крейдою ММС-1 та КНН склало майже 20 од., з каоліном просянівським – 33 од., з каоліном глуховецьким – 23 од. Збільшення вмісту TiO₂ до 5 мас. % підвищує білизну покриттів на основі крейди більш ніж на 10 од., а на каолінах просянівському і глуховецькому на 14 і 15 од. відповідно. Подальше збільшення вмісту пігменту на кожні 2,5 мас. % не суттєво впливає на підвищення білизни покриттів, яке для ВДФ, наповнених карбонатами, становить близько 4 од., а для ВДФ з каолінами – від 3 до 11 од.

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покриттів з нових водно-дисперсійних фарб**

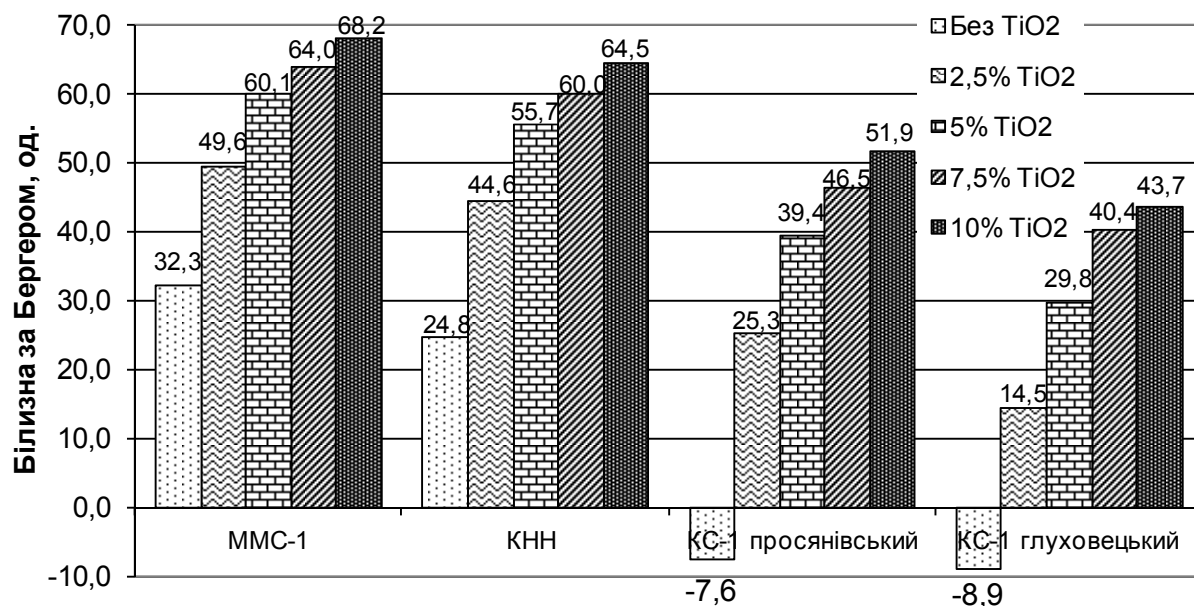


Рис. 4.11. Залежність білизни за Бергером покриттів з ВДФ, наповнених карбонатами (ОКП 60 об. %) і каолінами (ОКП 50 об. %), від вмісту TiO₂

Джерело: розроблено автором.

Майже аналогічно додавання TiO₂ впливає на зниження жовтизни покриттів. Найбільше зниження жовтизни покриттів встановлено за його вмісту 2,5 мас. %, яке у випадку застосування у композиціях із крейдою склало майже 16 од., а з каолінами просянівським і глуховецьким – 24 та 20 од. відповідно. Подальше підвищення вмісту TiO₂ майже не впливає на зниження жовтизни покриттів з крейдою і не суттєво для покриттів з каолінами. Проведені дослідження та аналіз їх результатів дає змогу констатувати, що найбільш ефективним з точки зору підвищення естетичних властивостей покриттів з ВДФ є додавання TiO₂ у кількості від 2,5 до 5 мас. % від вмісту наповнювача.

Для усунення небажаного жовтуватого відтінку та підвищення білизни лакофарбових покриттів використовують пігмент ультрамарин синій. Встановлено, що максимального підвищення білизни і зниження жовтизни покриттів вдається досягти введенням ультрамарину синього до складу ВДФ у

кількості 0,10–0,14% від маси наповнювачів, що визначено як оптимальний і дозволило підвищити білизну за Бергером покриттів на 8–10 одиниць.

Зважаючи на високу білизну інших мінеральних наповнювачів (ХОК та воластоніту), які можуть бути компонентами окремих ВДФ, нами також досліджено їх вплив на підвищення естетичних властивостей покриттів у сумішах з природними крейдою і каолінами. Дослідження проводилися на композиціях із загальною ОКН 50 об. %.

Встановлено, що додавання ХОК у кількості 10–15 мас. % від вмісту наповнювача до складу ВДФ, основним наповнювачем яких є крейда ММС-1, не суттєво впливає на підвищення білизни покриттів, яке максимально становить близько 5 од. за вмісту 15 мас. % (рис. 4.12). Після додавання 20 мас. % білизна підвищується у більш ніж 2 рази або на 14 од. Проте майже аналогічного ефекту вдається досягти після додавання у 2 рази меншої кількості воластоніту – 5 мас. %, 7,5 мас. % та 10 мас. % відповідно. Цей факт можна пояснити вищою білизною воластоніту у вихідному стані, яка становить 97% проти 93% у ХОК.

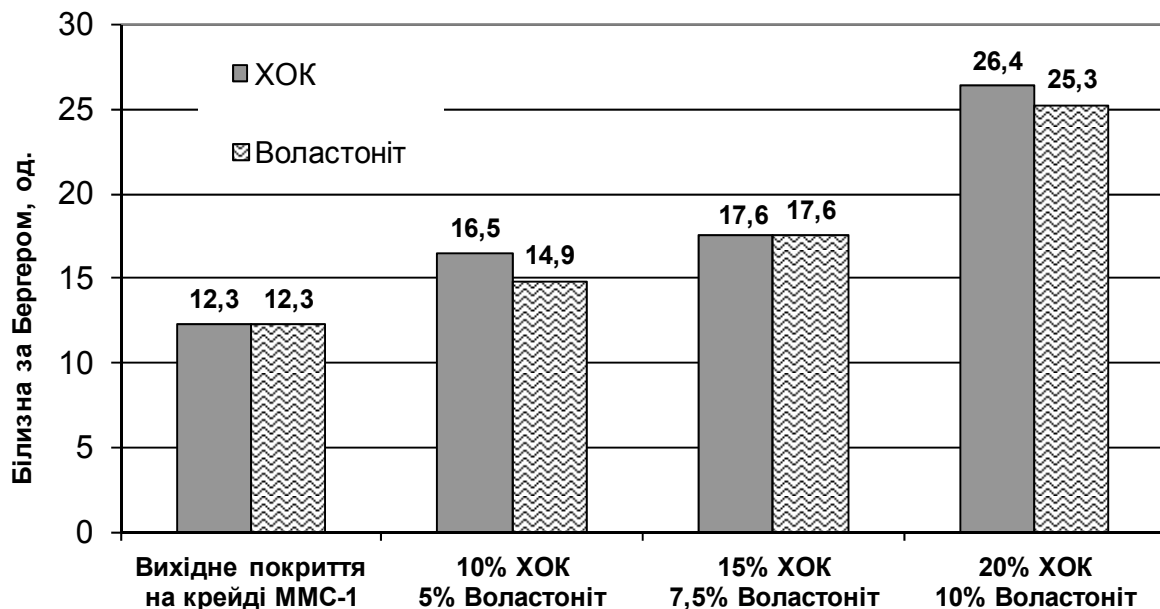


Рис. 4.12. Білизна покриттів з ВДФ на основі крейди ММС-1 залежно від вмісту ХОК та воластоніту (ОКН 50 об. %)

Джерело: розроблено автором.

За вмісту ХОК 50 мас. % від кількості карбонатного наповнювача білизна покриттів підвищується до 50 од. або у більш ніж 4 рази порівняно з вихідним значенням і майже у 2 рази порівняно з вмістом 20 мас. %. Проте ВДФ з таким високим вмістом ХОК дають покриття з низькими фізико-механічними властивостями, що обмежує їх практичне застосування. Аналогічного ефекту у підвищенні білизни (47,1 од.) вдається досягти після додавання 2,5 мас. % діоксиду титану до композицій на основі природної крейди. З підвищенням білизни покриттів пропорційно знижувалася їх жовтизна.

Деяко інша динаміка підвищення білизни і зниження жовтизни покриттів була виявлена внаслідок заміни каоліну на ХОК. Подальші дослідження щодо покращення естетичних властивостей проводили із використанням каоліну просянівського марки КС-1, зважаючи на вищу білизну у вихідному стані та покриттях.

Внаслідок заміни 25 мас. % каоліну просянівського на ХОК білизна покриттів практично не підвищилася порівняно з покриттями на 100 мас. % каоліну, а жовтизна знизилася на 1 од. (табл. 4.7). Заміна 50 мас. % каоліну дозволяє підвищити білизну покриттів на майже 10 од., а жовтизну знизити на 9 од.

Таблиця 4.7

Естетичні властивості покриттів з ВДФ, наповнених сумішшю каоліну КС-1 просянівського і ХОК (ОКН 50 об. %)

Вміст ХОК, % від маси каоліну	Показник естетичних властивостей	
	Білизна за Бергером, од.	Індекс жовтизни
0	-7,6	50,4
25	-8,7	49,5
50	1,0	40,6
75	29,5	24,3

Джерело: розроблено автором.

Заміна до 50 мас. % каоліну КС-1 просянівського на ХОК у складі ВДФ не дозволяє підвищити естетичні властивості покриттів до прийняттого для споживача рівня. Лише заміна 75 мас. % каоліну на ХОК дає змогу отримати прийнятні за зовнішнім виглядом покриття і підвищити білизну майже до 30 од., знизивши при цьому жовтизну до 24 од. Такий високий вміст ХОК у сумішах з каоліном є економічно не доцільним, оскільки майже аналогічного ефекту у підвищенні естетичних властивостей покриттів вдається досягти введенням 2,5 мас. % TiO_2 до складу ВДФ. Крім того, це призводить до перевищення КОКП в отриманих покриттях.

Таким чином, проведені експериментальні дослідження показали, що основним і найбільш дієвим способом підвищення білизни і зниження жовтизни покриттів з ВДФ на основі природних каолінів і карбонатів є додавання ультрамарину синього у кількості 0,10–0,14% від маси мінеральних наповнювачів, що є оптимальною кількістю, у поєднанні з діоксидом титану як білим пігментом. Крім підвищення естетичних властивостей, додавання останнього дозволяє суттєво підвищити покривність ВДФ.

4.4. Оптимізація експлуатаційних властивостей покриттів

Питанням оптимізації складу ВДФ та прогнозування експлуатаційних властивостей покриттів приділяється значна увага. Одним із шляхів вирішення цих завдань є застосування методів математичного планування експерименту для підвищення експлуатаційних властивостей покриттів і зниження собівартості ВДФ.

На прикладі розроблених ВДФ реалізовано завдання вдосконалення їх складу для отримання покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями. До таких покриттів висуваються належні вимоги щодо стійкості до вологого

стирання, міцності на розрив та інших показників. За низької вартості такі покриття повинні мати високу покривність та естетичні властивості, зокрема білизну.

Відомо, що найбільш важливим параметром ВДФ є ОКП, яка суттєво впливає на функціональні та експлуатаційні властивості покриттів. Оптимізацію здійснено і показано на прикладі ВДФ з ОКП 55–65 об. %, що наближається та незначно перевищує КОКП. Це сприяє утворенню максимально щільної структури покриттів, зумовлює високі експлуатаційні властивості останніх, знижує собівартість ВДФ.

Оптимізацію складу ВДФ та властивостей покриттів здійснено із застосуванням симплексно-решіткового методу математичного планування експерименту, зокрема D-оптимального плану Кіфера [265, 266]. Такі плани призначені для вивчення сумішевих композицій, властивості яких залежать лише від співвідношення компонентів. Оскільки за ОКП 60 об. % у ВДФ вміст плівкоутворювача однаковий, то властивості покриттів будуть визначатися переважно співвідношенням наповнювачів і пігментів. У цьому випадку виконується умова:

$$\sum_{i=1}^q x_i = 1, \quad (4.1)$$

де $x_i \geq 0$ – концентрація компонента; q – кількість компонентів.

Як модель для трикомпонентної суміші обрано поліном третього порядку:

$$y = \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \gamma_{12} x_1 x_2 (x_1 - x_2) + \gamma_{13} x_1 x_3 (x_1 - x_3) + \gamma_{23} x_2 x_3 (x_2 - x_3) + \beta_{123} x_1 x_2 x_3, \quad (4.2)$$

де x_i – концентрація компонентів; β_i , β_{ij} , γ_{ij} , β_{jk} – відповідні коефіцієнти полінома, причому $1 \leq (i, j, k) \leq 3$; $i \neq j \neq k$.

Після визначення коефіцієнтів рівняння регресії проведено статистичний аналіз отриманих результатів та перевіряється адекватність моделі. З цією метою проводяться дослідження в додаткових контрольних точках. Адекватність

моделей визначається за допомогою критерію Стьюдента [267]. Отримані моделі дають можливість виявити вплив кожного компонента суміші на властивості всієї системи. Визначення оптимального складу покривної ВДФ здійснено графічним методом за кривими рівних значень властивостей на площині правильного симплексу.

Попередні дослідження показали, що підвищення вмісту каоліну до певної межі у ВДФ сприяє зростанню міцності на розрив плівок і стійкості покриттів до вологого стирання, проте знижує білизну. Підвищення вмісту діоксиду титану, навпаки, знижує міцність і стійкість до вологого стирання, але підвищує білизну. Карбонати у встановленому співвідношенні утворюють основний каркас мінеральної фази, забезпечують утворення щільної структури наповнювачів у полімерній матриці покриття. Каолін підвищує міцність на розрив, стійкість до вологого стирання, проте знижує білизну, підвищує ОКП ВДФ. Тому вміст зазначених складових має бути оптимально збалансованим у ВДФ для отримання високих експлуатаційних властивостей покриттів, що може бути забезпечено математичним плануванням.

Оскільки за ОКП 60 об. % у ВДФ вміст стирол-акрилової дисперсії однаковий (22,0 мас. %), властивості покриттів будуть визначатися переважно співвідношенням наповнювачів і пігментів.

Для математичного планування як компоненти брали карбонати (x_1) – суміш КНН та ММС-1 у співвідношенні 85,4 та 14,6 мас. %, що забезпечує максимально щільне упакування частинок у покритті, каолін КС-1 просянівський (x_2) та діоксид титану Crimea TiO_x-230 (x_3). Концентрації цих компонентів у досліджуваній композиції змінювались у межах 0–100 мас. %, тому планування експерименту і отримання його математичної моделі виконується в системі координат початкових компонентів. Функціями відгуку вибрані такі експлуатаційні властивості покриттів: Y_1 – межа міцності на розрив, МПа; Y_2 – стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття), мкм; Y_3 – білизна за Бергером, од.; Y_4 – покривність, г/м². План експерименту і значення функцій відгуку наведені в табл. 4.8.

Таблиця 4.8

**Характеристика плану експерименту для побудови
математичної моделі**

Номер дослідку	План			Значення функцій відгуку			
	x_1	x_2	x_3	Y_1	Y_2	Y_3	Y_4
1	1	0	0	7,95	5,1	22,3	870
2	0	1	0	9,81	8,7	12,8	1050
3	0	0	1	5,48	9,5	85,3	85
4	0,7236	0,2764	0	8,40	4,8	18,1	920
5	0,2764	0,7236	0	8,70	7,5	15,6	985
6	0,7236	0	0,2764	8,57	4,8	74,3	135
7	0,2764	0	0,7236	6,83	5,7	80,0	95
8	0	0,7236	0,2764	8,25	6,7	57,5	160
9	0	0,2764	0,7236	6,43	6,0	73,2	105
10	0,3333	0,3333	0,3333	7,30	5,0	67,4	120
11	0,22	0,22	0,56	6,40	5,3	77,3	110
12	0,22	0,56	0,22	9,25	4,2	66,5	175
13	0,56	0,22	0,22	8,42	4,7	68,0	160
14	0,44	0,12	0,44	7,12	5,5	75,1	115
15	0,44	0,44	0,12	8,83	4,3	56,4	280

Джерело: розроблено автором.

Як модель для трикомпонентної системи використано поліном третього порядку (4.2), що дає змогу одержати рівняння залежності з достатньо високою точністю. Отримані моделі вихідних змінних мають вигляд:

$$Y_1 = 7,95x_1 + 9,81x_2 + 5,48x_3 - 1,65x_1x_2 + 4,92x_1x_3 - 1,53x_2x_3 + 2,97x_1x_2(x_1-x_2) + 3,55x_1x_3(x_1-x_3) - 0,65x_2x_3(x_2-x_3) - 17,31x_1x_2x_3, \quad (4.3)$$

$$Y_2 = 5,1x_1 + 8,7x_2 + 9,5x_3 - 3,75x_1x_2 - 10,25x_1x_3 - 13,75x_2x_3 - 6,09x_1x_2(x_1-x_2) + 5,97x_1x_3(x_1-x_3) + 5,91x_2x_3(x_2-x_3) + 8,55x_1x_2x_3, \quad (4.4)$$

$$Y_3 = 22,3x_1 + 12,8x_2 + 85,3x_3 - 3,5x_1x_2 + 116,75x_1x_3 + 81,50x_2x_3 - 9,77x_1x_2(x_1-x_2) + 125,63x_1x_3(x_1-x_3) + 93,48x_2x_3(x_2-x_3) + 151,99x_1x_2x_3, \quad (4.5)$$

$$Y_4 = 870x_1 + 1050x_2 + 85x_3 - 37,5x_1x_2 - 1812,5x_1x_3 - 2175x_2x_3 + \\ + 86,6x_1x_2(x_1-x_2) - 1738,9x_1x_3(x_1-x_3) - 2105x_2x_3(x_2-x_3) - \\ - 2730,3x_1x_2x_3. \quad (4.6)$$

Адекватність отриманих рівнянь (4.3–4.6) перевіряли за допомогою t -критерію Стьюдента, використовуючи 5 контрольних точок (11–15) плану експерименту (табл. 4.8). За кількості дослідів $N=15$, числа паралельних дослідів $n=5$ і рівнів значимості $p=0,05$ табличне значення критерію Стьюдента $t_T=2,13$. Для всіх контрольних точок t -співвідношення менше табличного, тобто моделі (4.3–4.6) є адекватними.

Визначення впливу складу ВДФ на властивості покриттів здійснювалося шляхом виконання відповідних розрахунків значень вихідних змінних та побудування кривих рівних значень експлуатаційних властивостей покриття на площині правильного симплексу в системі координат вихідних компонентів (рис. 4.13).

Практичне використання результатів графічної оптимізації регресійних моделей дає змогу визначити компромісний склад мінеральної частини (наповнювачі та пігменти) ВДФ і оптимальні значення кожної вихідної змінної. Шляхом регресійного аналізу моделей (4.3–4.6) отримано компромісну область (рис. 4.14, заштрихована ділянка) з визначеними властивостями покриття, яка лежить у таких межах: межа міцності на розрив (Y_1) – 7,50–8,50 МПа; стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття) (Y_2) – 4,5–5,0 мкм; білизна за Бергером (Y_3) – 60,0–75,0 од.; покривність (Y_4) – 100–180 г/м².

**Розділ 4. Експлуатаційні властивості
покрив з нових водно-дисперсійних фарб**

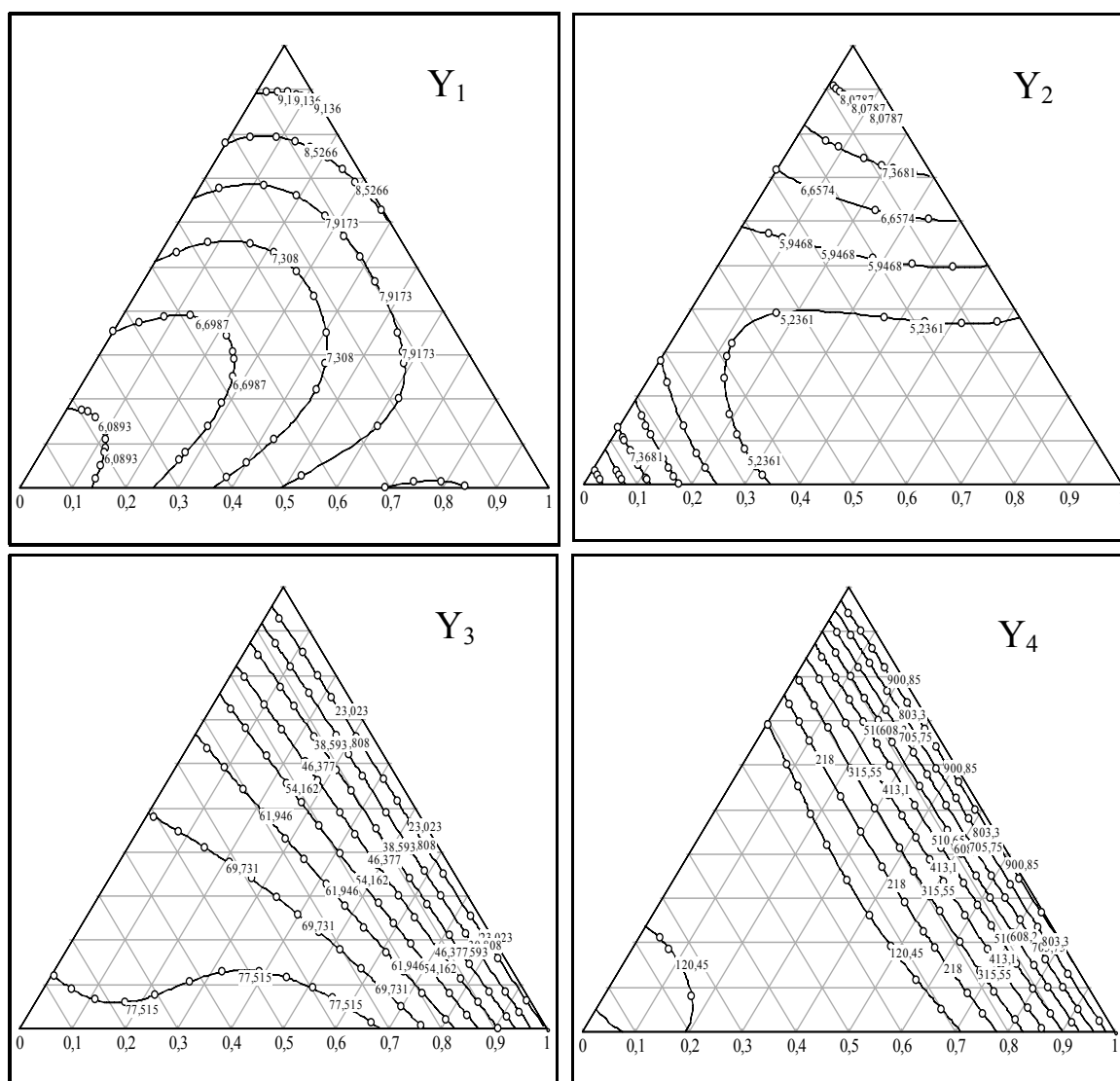


Рис. 4.13. Криві рівних значень експлуатаційних властивостей покрив з ВДФ, отриманих за математичними моделями

Джерело: розроблено автором.

Визначений компромісний діапазон властивостей покрив досягається за такого вмісту компонентів (мас. % від мінеральної частини): суміш карбонатів КНН + ММС-1 (x_1) – 39,0–73,0; каолін КС-1 (x_2) – 1,5–33,0; діоксид титану (x_3) – 24,5–35,0. Оптимальний склад мінеральної частини високонаповненої ВДФ, визначений шляхом вибору точки на графічній компромісній області, буде таким (мас. %): суміш карбонатів (КНН + ММС-1) – 56,1; каолін КС-1 – 15,2; діоксид титану Crimea TiO_x-230 – 28,7.

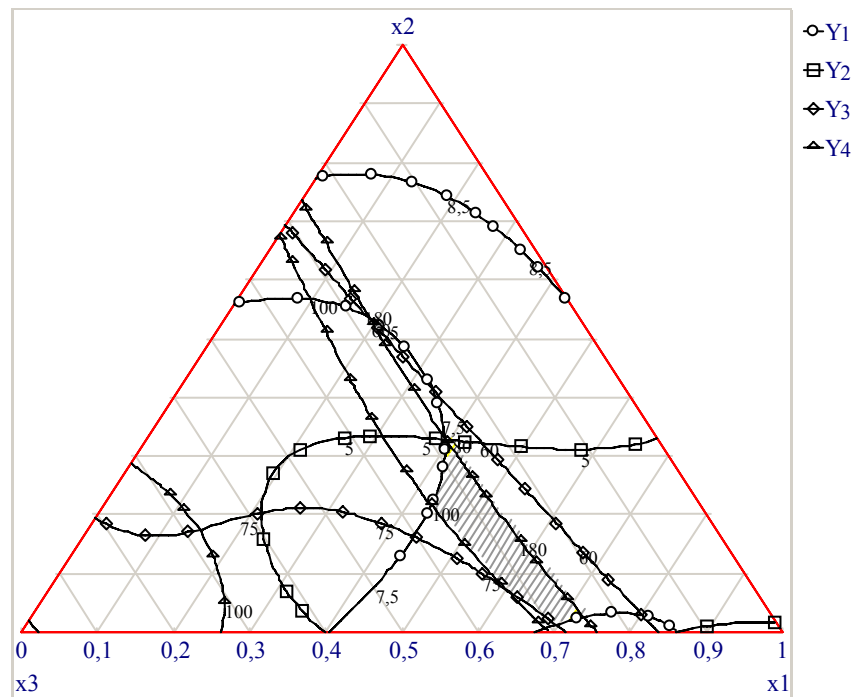


Рис. 4.14. Компромiсна область складу ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів з них

Джерело: розроблено автором.

Розрахований вміст зазначених компонентів від усього складу ВДФ з ОКП 60 об. % буде становити (мас. %): карбонати – 25,10 (21,44 КНН + 3,66 ММС-1); каолін КС-1 – 6,80; діоксид титану Сrimea TiO_x -230 – 12,83. За такого складу ВДФ згідно з результатами регресійного аналізу математичних моделей отримані покриття будуть мати такі компромісні властивості: межа міцності на розрив – 7,93 МПа; стійкість до вологого стирання (втрати товщини покриття) – 4,6 мкм; білизна за Бергером – 70,0 од.; покривність – 145 г/м². Рівень експлуатаційних властивостей покриттів із ВДФ оптимізованого складу порівняно з іншими аналогічного призначення наведено в п. 5.1.1.

Таким чином, застосування математичних методів, зокрема симплексно-решіткового методу математичного планування експерименту, дозволяє отримати оптимальний склад ВДФ, покриття на основі яких мають компромісно високі експлуатаційні та естетичні властивості.

Розділ 5 ТОВАРОЗНАВЧА ОЦІНКА АСОРТИМЕНТУ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ І ЯКОСТІ ПОКРИТТІВ РІЗНОГО ЦІЛЬОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

5.1. Асортимент водно-дисперсійних фарб для захисно-декоративного оздоблення

З метою задоволення потреб споживачів розроблено ВДФ різного складу і призначення для експлуатації всередині і зовні приміщень. ВДФ можуть використовуватися для захисно-декоративного оздоблення на поверхні широкого спектра мінеральних і деревинних матеріалів (скло, цегла, бетон, цементно-піщана, гіпсова та інша штукатурка, ґрунтована поверхня металів, деревина і деревинні матеріали (ДСП, ДВП, МДФ та інші), гіпсокартонні і фіброцементні плити тощо).

Залежно від складу ВДФ отримані покриття мають різне призначення і рівень експлуатаційних властивостей (стійкість до вологого стирання, міцність на розрив, водовідштовхувальні властивості тощо). Головним при цьому є їх безпечність та відповідність очікуванням споживачів.

5.1.1. Водно-дисперсійні фарби з підвищеними експлуатаційними властивостями

До покриттів, призначених для приміщень з підвищеним експлуатаційним навантаженням, висувуються особливі вимоги щодо стійкості до вологого стирання, чищення із застосуванням мийних засобів тощо з урахуванням максимально можливого ступеня наповнення (ОКП), щільності упакування наповнювачів, мінімального вмісту діоксиду титану, високих естетичних та експлуатаційних властивостей покриттів.

Позитивний технічний результат полягає в тому, що розроблено склади ВДФ із сумішшю карбонатних наповнювачів із різним середнім розміром частинок, які вводяться у визначеному співвідношенні, що є розрахунковою величиною і завдяки максимальному упакуванню частинок наповнювачів дозволяє створити щільну структуру покриття, тим самим підвищити його експлуатаційні властивості.

ВДФ додатково містять пігмент ультрамарин синій, який дасть змогу усунути небажаний жовтий відтінок природної крейди і каоліну та підвищити білизну отриманих покриттів, а також модифікуючу і гідрофобізуючу добавку (ГКЖ-11к), що дозволяє підвищити адгезію до мінеральних поверхонь, гідрофобність, стійкість до вологого стирання. Наповнення ВДФ карбонатами і каолінами українського походження знижує її собівартість.

З використанням отриманих експериментальних даних та з урахуванням результатів математичного планування з оптимізації складу ВДФ і властивостей покриттів (п. 4.4) розроблено 7 варіантів складу ВДФ з ОКП 60 об. % для внутрішніх та зовнішніх робіт, включаючи визначений за регресійним аналізом (табл. 5.1).

Карбонатні наповнювачі з різним середнім розміром частинок вводилися до складу ВДФ у визначеному співвідношенні, що розраховано за виведеними формулами згідно з розробленою математичною моделлю. У випадку наповнювача КНН та ММС-1 таке співвідношення становить 85,4:14,6 мас. %; частка загального об'єму, який буде зайнятий частинками обох розмірів, – 65,2%, об'єм вільного простору – 34,8%. Таке співвідношення забезпечує формування максимально щільної структури покриття, яке розраховано за математичною моделлю та експериментально підтверджено. У цьому випадку карбонатні наповнювачі будуть створювати основний каркас мінеральної фази у покритті. Вільний об'єм усередині каркаса буде заповнюватися пластинчастими частинками каоліну та діоксиду титану, які мають значно менший розмір.

Для підвищення білизни і зниження жовтизни покриттів до складу всіх ВДФ додавали пігмент ультрамарин синій у кількості 0,11% від маси наповнювачів, що визначено як оптимальний для цього складу і дозволило підвищити на 7–10 одиниць білизну покриттів за Бергером. ВДФ містять модифікуючу і гідрофобізуючу добавку у вигляді метилсиліконату калію (ГКЖ-11к) у кількості 0,50 мас. %.

Таблиця 5.1

Склад ВДФ для внутрішніх і зовнішніх робіт з ОКП 60 об. %

Компонент	Вміст компонента залежно від складу ВДФ, мас. %						
	1	2	3	4	5	6	7
Плівкоутворювач (стирол-акрилова дисперсія Usar DL 450)	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00	22,00
Наповнювач КНН	26,05	21,86	22,20	20,33	21,44	19,04	18,79
Крейда ММС-1	4,45	3,74	3,80	3,47	3,66	3,26	3,21
Каолін КС-1 просянівський	7,00	–	8,00	10,00	6,80	8,00	7,00
Каолін КНФ-86	–	10,00	–	–	–	–	–
Діоксид титану Stimea TiO _x -230	5,00	7,50	10,00	10,00	12,83	15,00	17,00
Ультрамарин синій	0,041	0,039	0,037	0,037	0,035	0,033	0,032
Диспергатор Axilat 32S	0,20	0,24	0,27	0,27	0,29	0,33	0,37
Модифікатор, гідрофобізатор, регулятор рН (ГКЖ-11к)	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
Піногасник (ВУК-037)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Загущувач (Cellosize-30000)	0,30	0,25	0,30	0,25	0,30	0,30	0,30
Коалесцент (Dowanol DPnB)	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88	0,88
Пропіленгліколь	0,50	0,50	0,50	0,50	1,00	1,00	0,50
Агент розливу (ВУК-381)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Консервант тарний (Mergal K14)	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Консервант плівковий (Polyphase 899)	–	–	–	–	0,50	0,50	–
Вода	решта	решта	решта	решта	решта	решта	решта
Усього	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Джерело: розроблено автором.

Розроблені ВДФ з ОКП 60 об. % можуть застосовуватися для внутрішніх стін і стель з бетону, цегли, піщано-цементної штукатурки, деревини, деревинних і гіпсокартонних плит. Запропоновані склади ВДФ утворюють покриття, стійкі до вологого стирання і багаторазового миття з використанням мийних засобів, тому рекомендуються для приміщень з підвищеним експлуатаційним навантаженням.

Властивості ВДФ з ОКП 60 об. % для внутрішніх робіт та експлуатаційні властивості покриттів наведені в табл. 5.2 і табл. 5.3 відповідно.

ВДФ з ОКП 60 об. % знаходяться на рівні КОКП, тому утворюють покриття з рівнем блиску від 6,0 до 8,6 од. (під кутом 85°), які відносяться до матових за класифікацією згідно з ДСТУ EN 13300:2012.

Таблиця 5.2

Властивості розроблених ВДФ з ОКП 60 об. %

Показник	Значення показника для покриття залежно від складу ВДФ						
	1	2	3	4	5	6	7
Ступінь перетиру, мкм	60±10				50±10		
В'язкість за Брукфільдом (20 об./хв), Па · с	5,8	6,4	6,0	6,1	5,7	5,7	5,6
Час висихання до ступеня 3 за температури 20° С, хв	30–35						
Масова частка нелетких речовин, %	55,0	55,7	56,7	56,8	56,9	58,1	58,4

Джерело: розроблено автором.

Склад № 1 ВДФ з ОКП 60 об. % має обмежене застосування як фінішне покриття через невисоку білизну (58,2 од.) і низьку покривність (250–260 г/м²). Проте висока адгезія до різних матеріалів (1 бал) дозволяє використовувати фарбу такого складу як ґрунтовку для пористих поверхонь з метою вирівнювання кольору і зниження її поглинальної здатності перед нанесенням фінішного покриття. Фарба може бути використана для отримання фінішного покриття після забарвлення пігментними концентратами.

Таблиця 5.3

**Експлуатаційні властивості покриттів
з ВДФ з ОКП 60 об. % для внутрішніх і зовнішніх робіт**

Показник	Значення показника для покриття залежно від складу ВДФ						
	1	2	3	4	5	6	7
Покривність, г/м ²	250– 260	210– 220	150– 155	150– 155	135– 140	115– 120	100– 110
Міцність на згин, мм	1						
Міцність плівки на розрив, МПа	8,63	8,40	8,50	8,65	8,05	7,74	7,53
Адгезія до скла, бетону, цементної штукатурки, деревинних і гіпсокартонних плит, бал	1						
Стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття), мкм	5,8	5,6	4,8	5,0	4,8	5,5	5,7
Білизна за Бергером, од.	58,2	63,0	70,5	70,1	73,5	74,1	75,0
Індекс жовтизни	8,5	7,7	6,5	6,8	5,7	5,2	4,8
Блиск під кутом 85°, од.	6,0	6,3	7,2	7,6	8,1	8,4	8,6
Стійкість до статичного впливу води, год	Більше 48 год. Покриття без видимих ознак погіршення якості						
Водопоглинання, мас. % за 24 год	10,6	12,0	11,1	12,2	10,8	11,4	11,0
Крайовий кут змочування покриття	88°	91	90	92	89	85	87

Джерело: розроблено автором.

ВДФ складів № 1–4 призначені для сухих приміщень, в яких не відбувається значний перепад температур і конденсація вологи. Для приміщень з підвищеною вологістю (ванна кімната, кухня, неопалювана веранда, балкон тощо), а також поверхонь, на яких може відбуватися конденсація вологи (відкоси біля зовнішніх вікон та дверей, балкони тощо) необхідно застосовувати ВДФ складів № 5 і № 6, оскільки вони містять більшу кількість плівкового консерванту, який захищає покриття від руйнування мікроорганізмами, що можуть розвиватися на зволоженій поверхні. ВДФ складу № 5 і № 6 можуть також використовуватися для зовнішніх робіт.

ВДФ складу № 5 може застосовуватися для отримання покриттів всередині і зовні приміщень. Склад ВДФ визначений із застосуванням симплексно-решіткового методу математичного планування експерименту, зокрема D-оптимального плану Кіфера, і є найбільш оптимальним серед представлених. ВДФ дозволяє отримати покриття з компромісними властивостями, які мають високу білизну за Бергером (73,5 од.), високу стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття 4,8 мкм) за достатньої покривності (135–140 г/м²) та міцності плівок на розрив (8,05 МПа).

Результати експериментальних досліджень показали деяку відмінність даних експлуатаційних властивостей покриттів від розрахованих за результатами математичного планування. Так, експериментальні дані вищі від розрахованих за показниками білизни за Бергером, міцності на розрив і покривності, а нижчі – за стійкістю до вологого стирання. Проте виявлені розбіжності знаходяться в межах допустимої похибки експерименту.

Відмітною особливістю покриттів з ВДФ складів № 3, № 4 і № 5 є висока стійкість до вологого стирання. Втрата товщини покриття після 200 циклів вологого стирання згідно з ISO 11998 становить 4,8–5,0 мкм. За цим показником покриття відносяться до 1-го, найвищого, класу згідно з ДСТУ EN 13300, що забезпечує стійкість до вологого стирання і багаторазове миття з використанням мийних засобів та робить їх придатними для приміщень з підвищеним експлуатаційним навантаженням.

Підвищення вмісту діоксиду титану у ВДФ складів № 6 і № 7 до 15,0 мас. % та 17,0 мас. % відповідно призводить до підвищення білизни та покривності, проте знижує стійкість до вологого стирання.

Таким чином, застосування симплексно-решіткового методу математичного планування експерименту дозволило обґрунтувати та отримати оптимальний склад ВДФ з ОКП 60 об. %, покриття на основі якої мають компромісно високі експлуатаційні властивості. Розроблені склади ВДФ і покриття з максимально щільною структурою, підвищеною стійкістю до миття та зносостійкістю захищені патентом України на корисну модель UA № 94677 [22].

Розробленим ВДФ притаманні прогнозовані експлуатаційні властивості покриттів завдяки максимальній щільності упакування частинок у покритті, що підвищує їх експлуатаційні властивості (стійкість до вологого стирання, міцність плівок на розрив тощо), шляхом використання карбонатних наповнювачів з різним середнім розміром частинок, які вводяться у чітко визначеному за виведеними математичними формулами співвідношенні, та каоліну. Крім того, ВДФ дозволяє отримати покриття з підвищеною білизною, а також адгезією до різних матеріалів, гідрофобністю, стійкістю до вологого стирання. Використання наповнювачів вітчизняного виробництва знижує собівартість ВДФ. Це оптимізує склад ВДФ, розширює їх асортимент і можливість вибору споживачами.

5.1.2. Водно-дисперсійні фарби з середнім гляncем і підвищеною зносостійкістю для різних видів поверхонь

З метою розширення асортименту і задоволення потреб споживачів розроблено ВДФ, що дозволяють отримати покриття з середнім гляncем для експлуатації всередині і зовні приміщень.

ВДФ можуть використовуватися для отримання захисно-декоративних покриттів на поверхні широкого спектра мінеральних і деревинних матеріалів (скло, цегла, бетон, цементно-піщана, гіпсова та інша штукатурка, ґрунтована поверхня металів, деревина і деревинні матеріали (ДСП, ДВП, МДФ та інші), гіпсокартонні і фіброцементні плити тощо).

Поставлена мета вирішується за рахунок розроблення складу ВДФ, що містять плівкоутворювач у вигляді водної дисперсії стирол-акрилового співполімеру, високодисперсний мінеральний наповнювач у вигляді природного або хімічно осадженого карбонату кальцію або їх суміші та каоліну збагаченого. Завдяки використанню високодисперсних наповнювачів і підвищеної кількості плівкоутворювача ВДФ утворюють рівномірне гладке покриття з середнім гляncем, що надає гарного зовнішнього вигляду пофарбованим поверхням. Розроблено 5 складів ВДФ (табл. 5.4).

Таблиця 5.4

Склад ВДФ, що утворюють покриття з середнім глянцем

Компонент	Вміст компонента залежно від складу ВДФ, мас.%				
	1	2	3	4	5
Плівкоутворювач Usar DL 450	30,0	35,0	35,0	35,0	40,0
Наповнювач КНН	16,1	9,1	10,2	7,7	–
Крейда ММС-1	2,9	–	1,8	1,4	4,9
ХОК	–	3,9	–	–	2,1
Каолін марки КНФ-86 (КВФ-90)	8,0	6,0	6,0	6,0	7,0
Діоксид титану Crimea TiO _x -230	10,0	15,0	17,0	20,0	20,0
Ультрамарин синій	0,027	0,023	0,018	0,016	0,014
Диспергатор (Axilat 32S)	0,22	0,31	0,28	0,32	0,31
Модифікатор (ГКЖ-11к)	0,34	0,35	0,35	0,35	0,37
Піногасник (ВУК-022)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,5
Загущувач акриловий (Viscoatex 730)	0,3	0,4	0,4	0,4	0,4
Коалесцент (Dowanol DPnB)	0,9	1,1	1,1	1,1	1,2
Консервант тарний	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Консервант плівковий	0,5	0,1	0,5	0,1	0,1
Вода	решта	решта	решта	решта	решта
Усього	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Джерело: розроблено автором.

ОКП розроблених ВДФ знаходиться нижче від КОКП. Для складу № 1 ОКП становить 47 об. %, для складів № 2, № 3 і № 4 – 40 об. %, для складу № 5 – 35 об. %. Мінеральні наповнювачі (карбонати, каоліни) вводилися до складу ВДФ у розрахованому співвідношенні залежно від середнього розміру частинок, що дозволяє створити покриття з максимально щільною структурою. Вміст діоксиду титану в межах 10–20 мас. % дає змогу отримати гарні на зовнішній вигляд шовковисто-матові покриття з середнім глянцем, високою білизною і покривністю.

**Розділ 5. Товарознавча оцінка асортименту
водно-дисперсійних фарб і якості покриттів різного цільового призначення**

Розроблені ВДФ після нанесення на поверхню формують рівномірне гладке покриття без сторонніх включень і дефектів. ВДФ мають широкий спектр застосування, призначені для отримання захисно-декоративних покриттів на поверхні мінеральних матеріалів, деревини і деревних матеріалів, гіпсокартонних плит тощо. Експлуатаційні властивості покриттів, отриманих із розроблених ВДФ, наведені в табл. 5.5.

Таблиця 5.5

**Експлуатаційні властивості покриттів
із середнім глянцем**

Показник	Значення показника для покриття залежно від складу ВДФ				
	1	2	3	4	5
Блиск під кутом 85°, од.	17,5	20,2	21,5	22,4	23,8
Покривність, г/м ²	180–200	150–160	130–140	120–130	110–120
Білизна за Бергером, од.	70,4	78,5	79,3	80,1	82,7
Індекс жовтизни	6,4	4,5	3,8	3,2	3,0
Адгезія, бал	1				
Стійкість до статичного впливу води за температури (20±2) °С, год	Більше 48 год. Покриття без змін				
Стійкість до вологого стирання (втрата товщини покриття), мкм	4,9	4,7	4,6	4,9	4,8
Міцність на згин, мм	1				
Час висихання до ступеня 3 за температури (20±2) °С, хв	35–40				

Джерело: розроблено автором.

Представлені склади ВДФ утворюють покриття, блиск яких під кутом 85° коливається від 17,5 до 23,8 од. і підвищується зі зростанням вмісту плівкоутворювача. Покриття належать до середньоглянцевих (шовковисто-матових) згідно з ДСТУ EN 13300 та ДСТУ EN 1062–1 і відрізняються високою адгезією до різних видів матеріалів, яка становить 1 бал за методом решіткових надрізів. Показники білизни та покривності прямо пропорційно залежать від вмісту діоксиду титану.

Білизна за Бергером покриттів із розроблених ВДФ становить від 70,4 од. для складу № 1 до 82,7 од. для складу № 5. Покривність, відповідно, становить від 180–200 г/м² до 110–120 г/м². Обидва показники прямо пропорційно залежать від вмісту діоксиду титану.

Склад № 1 ВДФ через знижений вміст діоксиду титану має нижчу порівняно з іншими покривність (180–200 г/м²) і білизну за Бергером (70,4 од.). Проте висока адгезія до різних матеріалів дозволяє використовувати фарбу для отримання фінішного покриття після забарвлення пігментними концентратами у відповідний колір.

ВДФ складів № 1 і № 3 рекомендуються для зовнішніх робіт та поверхонь, на яких може відбуватися конденсація вологи (відкоси біля зовнішніх вікон та дверей, балкони тощо), а також для внутрішніх приміщень із підвищеною вологістю (ванна кімната, кухня, неопалювана веранда, балкон тощо), оскільки містять збільшену кількість плівкового консерванту, який захищає покриття від руйнування мікроорганізмами.

Особливістю розроблених ВДФ всіх складів є можливість отримання покриттів з високою стійкістю до вологого стирання. Втрата товщини розроблених покриттів після 200 циклів вологого стирання знаходиться в межах 4,6–4,9 мкм. За цим показником всі покриття належать до 1-го, найвищого, класу згідно з ДСТУ EN 13300:2012. Це дозволяє багаторазове вологе прибирання, миття та чищення покриттів з використанням мийних засобів, що робить придатним застосування ВДФ для фарбування поверхонь з високим експлуатаційним навантаженням. Розроблені склади ВДФ і покриття з середнім гляncем та підвищеною зносостійкістю захищені патентом України на корисну модель UA № 94987 [23].

5.1.3. Водно-дисперсійні фарби матові для стін і стель всередині приміщень

Внаслідок зниження реальних доходів населення України, що спостерігається останні роки, на ринку існує стійкий попит на економні у використанні ВДФ. Нами розроблені такі ВДФ для задоволення потреб споживачів у цьому сегменті.

Особливістю таких ВДФ є знижений вміст плівкоутворювача (3–5 мас. %) у вигляді водної дисперсії стирол-акрилового співполімеру, підвищений вміст мінеральних наповнювачів у вигляді суміші карбонатів з різним середнім розміром частинок і каоліну збагаченого, а також пігменту ультрамарину синього.

Розроблені ВДФ призначені для отримання декоративних покриттів на поверхні мінеральних матеріалів (цегла, бетон, цементно-піщана штукатурка, гіпсокартонні та фіброцементні плити тощо) на стінах і стелях всередині приміщень з низьким експлуатаційним навантаженням. Покриття мають високу покривність, білизну, стійкі до сухого чищення та легкого вологого прибирання.

Склад ВДФ розроблявся з ОКП 89–93 об. %, що перевищує критичну. Це сприяє утворенню значної кількості повітряних пор і порожнин, що зумовлює підвищення покривності та білизни покриттів і дозволяє знизити вміст діоксиду титану до 3–5 мас. %.

Розроблено 5 базових ВДФ, склад яких наведено в табл. 5.6.

Таблиця 5.6

Склад ВДФ для стін і стель всередині приміщень

Компонент	Вміст компонента залежно від складу ВДФ, мас. %				
	1	2	3	4	5
Плівкоутворювач Usar DL 450	3,0	4,0	4,0	5,0	5,0
Наповнювач КНН	–	33,2	–	32,3	30,6
Крейда ММС-2	34,0	–	31,5	–	–
Крейда ММС-1	6,0	5,9	5,6	5,7	5,4

Закінчення табл. 5.6

Компонент	Вміст компонента залежно від складу ВДФ, мас. %				
	1	2	3	4	5
Каолін КС-1 просянівський	8,0	8,0	10,0	10,0	12,0
Діоксид титану Сгімеа TiO _x -230	3,0	4,0	5,0	4,0	5,0
Ультрамарин синій	0,077	0,071	0,071	0,072	0,073
Диспергатор Axilat 32S	0,20	0,20	0,22	0,24	0,25
Модифікатор (ГКЖ-11к)	0,54	0,55	0,56	0,57	0,58
Піногасник (ВУК-037)	0,30	0,30	0,30	0,30	0,30
Загущувач Cellosize QP 30000H	0,30	0,30	0,30	0,25	0,25
Коалесцент (Dowanol DPnB)	0,67	0,67	0,67	0,67	0,67
Консервант тарний	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
Вода	решта	решта	решта	решта	решта
Усього	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Джерело: розроблено автором.

У ВДФ використовувалася суміш карбонатних наповнювачів із різним середнім розміром частинок для отримання щільного упакування у покритті.

До складу ВДФ додавали пігмент ультрамарин синій у кількості 0,12–0,14% від маси наповнювачів, що дозволило підвищити білизну покриттів та усунути небажаний жовтий відтінок.

Експлуатаційні властивості покриттів, отриманих із розроблених ВДФ, наведені в табл. 5.7.

Таблиця 5.7

Експлуатаційні властивості покриттів з ВДФ для стін і стель всередині приміщень

Показник	Значення показника для покриття залежно від складу ВДФ				
	1	2	3	4	5
Покривність, г/м ²	130–140	120–130	110–120	120–130	110–120
Білизна за Бергером, од.	66,7	69,2	72,4	68,7	72,0
Індекс жовтизни	7,8	7,0	6,7	6,9	6,8

**Розділ 5. Товарознавча оцінка асортименту
водно-дисперсійних фарб і якості покриттів різного цільового призначення**

Закінчення табл. 5.7

Показник	Значення показника для покриття залежно від складу ВДФ				
	1	2	3	4	5
Блиск під кутом 85°, од.	6,5	7,0	7,6	7,4	7,8
Адгезія до мінеральних поверхонь, бал	1				

Джерело: розроблено автором.

Представлені ВДФ дозволяють отримати покриття з високою покривністю (110–140 г/м²) та білизою за Бергером (66,7–72,4 од.) за низького вмісту TiO₂. Висока адгезія покриттів (1 бал) надає змогу використовувати їх на різних мінеральних поверхнях всередині приміщення. ВДФ утворюють покриття з рівнем блиску від 6,3 до 7,8 од. (під кутом 85°), які відносяться до матових за класифікацією згідно з ДСТУ EN 13300:2012.

ВДФ призначені для отримання покриттів на стінах і стелях всередині приміщень з низьким експлуатаційним навантаженням. Розроблені ВДФ мають низьку собівартість за рахунок зниження вмісту плівкоутворювача і діоксиду титану (до 3–5 мас. %) та наповнення карбонатами і каолінами українського походження, завдяки чому є економними у використанні. Розроблені склади ВДФ і покриття з підвищеною покривністю і білизою для стін та стелі всередині приміщень захищені патентом України на корисну модель UA № 95350 [24].

На асортимент ВДФ розроблено та затверджено у встановленому порядку ТУУ 20.3-01566117-001:2014 «Водно-дисперсійні фарби для внутрішніх та зовнішніх робіт» [25]. Нормативний документ, який відповідає вимогам чинного санітарного законодавства України, введено в дію з 01.01.2015. Безпечність ВДФ і покриттів підтверджено висновком державної санітарно-епідеміологічної експертизи № 05.03.02-04/57983 від 17.09.2014. Розроблені ВДФ пройшли промислову апробацію на державному підприємстві «КОЛЮРАН» Інституту фізичної хімії НАН України.

5.2. Прогнозування надійності та довговічності покриттів з водно-дисперсійних фарб

Мінеральні наповнювачі зумовлюють суттєвий вплив на сповільнення процесів старіння, що відбуваються у покриттях з ВДФ. Вплив наповнювачів на процеси, що протікають під впливом світло- і термостаріння покриттів, зводяться до двох протилежних ефектів. З одного боку, частинки наповнювачів завдають екрануючої дії стосовно УФ- та ІЧ-випромінювання і тим самим захищають внутрішній об'єм покриття від руйнування.

Оцінка надійності та терміну експлуатації покриттів з розроблених ВДФ здійснювалася з використанням методик прискореного старіння за підвищених температур і вологості. Тривалість впливу теплового старіння розраховували за рівнянням Арреніуса, що описується формулою [268]:

$$\tau_1 = \frac{\tau_2}{2,66^{\frac{t_1 - t_2}{10}}}, \quad (5.1)$$

де τ_1 – тривалість тепловологісної обробки, год;

τ_2 – термін експлуатації покриття, год;

t_1 – задана температура тепловологісної обробки, °С;

t_2 – температура експлуатації покриття, °С;

2,66 – коефіцієнт підвищення швидкості тепловологісного старіння покриття за підвищеної температури на кожні 10° С.

Проведення прискорених випробувань здійснювалося в автоклаві, що дозволяло досягти значень температури випробування 100° С і відносної вологості середовища 100%. Виходячи із вказаної температури, було визначено необхідну тривалість випробувань. Моделювання експлуатаційного терміну 5 років за середньої температури 20° С розраховувалося таким чином:

$$\tau_1 = \frac{5 \cdot 365 \cdot 24}{2,66^{10}} = \frac{43800}{2,66^{10}} = 17,5 \text{ год.} \quad (5.2)$$

Моделювання експлуатаційного терміну 10 років за середньої температури 20° С, відповідно, передбачає вплив температури 100° С протягом 35 год.

Для проведення випробувань покриття з ВДФ наносили на скляні пластини і витримували за звичайних умов та нормальної циркуляції повітря протягом не менше 7 діб. Вимірювали значення вихідних показників експлуатаційних властивостей. Після цього пластини з нанесеним покриттям поміщали в автоклав і витримували протягом зазначеного часу після досягнення визначеної температури. При цьому відносна вологість становила 100%. Після тепловологісного випробування зразки витримували в нормальних умовах протягом 24 год.

З метою встановлення змін властивостей покриттів після прискореного тепловологісного старіння оцінювали зміни естетичних властивостей (білизни, жовтизни), фізико-механічних (адгезія), фізико-хімічних (крайовий кут змочування). Прискорене старіння проводили за визначених умов протягом 35 год, що відповідає 10 рокам експлуатації за температури 20° С.

Встановлено, що у покриттів, які не містять кремнійорганічної (КО) емульсії ІЕ-2404 за будь-якого ОКП, через 3–5 год старіння у зазначених умовах спостерігається розтріскування і зморщення покриття. Це пояснюється занадто жорсткими умовами прискореного випробування і нижчими водовідштовхувальними властивостями. За цих умов відбувається підвищене водопоглинання при високій вологості і температурі, що спричиняє виникнення зазначених дефектів і втрату якості покриття.

На покриттях, отриманих з ВДФ з ОКП 60–65 об. %, що містять 2–8 мас. % КО емульсії, після прискорених випробувань не виявлено дефектів, які погіршують їх якість. Це пояснюється підвищенням водовідштовхувальних властивостей покриттів після введення КО емульсії до складу ВДФ.

Зміну естетичних властивостей після випробування наведено в табл. 5.8. Встановлено, що у покриття з ВДФ з ОКП 60 об. % білизна за Бергером знизилася на 5,3 од. – з 73,4 до 68,1 од. При цьому індекс жовтизни зріс на 1,5 од. – з 5,5 до 7,0 од. У покриттів з ВДФ з ОКП 65 об. % зниження білизни за Бергером склало від 5,1 до 6,3 од., а підвищення жовтизни – від 1,8 до 2,4 од. залежно від вмісту КО емульсії.

Таблиця 5.8

Зміна естетичних властивостей покриттів з ВДФ після випробування на прискорене тепловологісне старіння

ОКП, об. %	Вміст КО емульсії, мас. %	Білизна за Бергером, од.		Індекс жовтизни	
		Вихідна	Після старіння	Вихідний	Після старіння
ОКП 60	2,0	73,4	68,1	5,5	7,0
ОКП 65	2,0	73,0	67,9	4,9	6,6
	5,0	73,7	67,4	4,4	6,8
	8,0	73,0	67,3	5,6	7,4

Джерело: розроблено автором.

При цьому не встановлено прямої залежності між зниженням естетичних властивостей покриттів після прискорених випробувань на довговічність і вмістом КО емульсії у ВДФ.

Фізико-механічні властивості, зокрема адгезія, після прискорених імітаційних випробувань залишилися без змін і становили 1 бал. При цьому відбулося незначне (2–7°) зниження крайового кута змочування покриттів водою. Це свідчить про деяке зниження водовідштовхувальних властивостей покриттів. Винятком стало покриття з ОКП 65 об. % та вмістом КО емульсії 2,0%, за якого відбулося підвищення крайового кута змочування на 4° (табл. 5.9).

Таблиця 5.9

Зміна фізико-механічних і фізико-хімічних властивостей покриттів з ВДФ після випробування на прискорене тепловологісне старіння

ОКП, об. %	Вміст КО емульсії, мас. %	Адгезія, бал		Крайовий кут змочування покриття водою	
		Вихідна	Після старіння	Вихідний	Після старіння
ОКП 60	2,0	1	1	98°	94°
ОКП 65	2,0	1	1	93	97
	5,0	1	1	102	100
	8,0	1	1	108	101

Джерело: розроблено автором.

Проведені дослідження показують, що недоцільно підвищувати вміст КО емульсії у складі ВДФ вище 5,0 мас. %, оскільки це не сприяє зростанню терміну експлуатації покриттів, проте суттєво підвищує їх собівартість.

Таким чином, проведені прискорені випробування на теплове старіння протягом 35 год за впливу температури 100° С і вологості середовища 100% засвідчили високу довговічність і надійність покриттів із розроблених ВДФ із вмістом КО емульсії 2–5 мас. %, яка відповідає 10 рокам експлуатації за температури 20° С.

ВИСНОВКИ

У монографії висвітлено результати комплексних досліджень з розробки наукових основ створення та товарознавчої оцінки ВДФ з вітчизняними мінеральними наповнювачами. Вони полягають у цілеспрямованому підборі, визначенні складу, структури та властивостей карбонатів кальцію і каолінів, фізико-хімічній модифікації їх поверхні для реалізації потенційних функцій структуроутворювачів ВДФ і покриттів.

Аналіз сучасного стану та перспектив розвитку показав, що формування попиту і пропозиції на ринку ЛФМ України відбувається під впливом світових тенденцій, постійно зростаючих вимог до екологічності ЛФМ, зниження вмісту шкідливих ЛОС та інших факторів. Завдяки екологічності, зручності отримання покриттів, легкості колерування та іншим перевагам частка ВД ЛФМ у загальному обсязі виробництва ЛФМ в Україні зростає останні 15 років, але тільки у 2014 р. перевищила обсяги виробництва ЛФМ на органічних розчинниках. Проте цей показник залишається значно нижчим, ніж у промислово розвинених країнах, що дає змогу прогнозувати подальше зростання обсягів виробництва і продажу ВДФ в Україні.

Мінеральні наповнювачі природного походження є найбільш використовуваними складовими інгредієнтами ВДФ у світі. Перспективність їх застосування в Україні зумовлена практично необмеженими покладами каоліну і крейди, а також потужностями з виробництва наповнювачів, що дозволить максимально реалізувати вітчизняний мінерально-сировинний потенціал.

З метою оцінки придатності карбонатів кальцію для використання як наповнювачів ВДФ із застосуванням незалежних методів комплексного фізико-хімічного аналізу були проведені порівняльні дослідження природної осадової крейди основних вітчизняних виробників та хімічно осадженої крейди із меленими мармурами закордонного виробництва, які представлені на ринку України і традиційно використовуються у виробництві ВДФ.

У монографії висвітлено результати комплексних досліджень хімічного складу, будови, дисперсності, властивостей поверхні та інших показників карбонатів кальцію і каолінів різних родовищ вітчизняних і закордонних виробників. Вперше в Україні проведено комплексні дослідження властивостей наповнювачів для застосування у складі водно-полімерних систем.

Встановлено, що дисперсність є важливим показником мінеральних наповнювачів. Згідно з даними лазерного аналізу середній розмір частинок карбонатних наповнювачів на основі осадової крейди вітчизняного виробництва становить від 0,94 мкм до 2,00 мкм, а закордонного меленого мармуру – від 1,39 мкм до 4,39 мкм.

Показано, що за допомогою наповнювачів з різним гранулометричним складом можна впливати на цілий комплекс властивостей ВДФ і покриттів, найважливішими з яких є реологія, стабільність впродовж зберігання, щільність структури покриття, гладкість та блиск, стійкість до вологого стирання тощо.

Розроблено математичні моделі, застосування яких дозволяє розрахувати співвідношення наповнювачів з різним середнім розміром частинок для створення максимально щільної структури покриття. Головна модель передбачає, що частинки наповнювачів більшого розміру утворюють основний каркас, проміжки у якому заповнюються частинками меншого розміру за пірамідальним типом. При цьому може відбуватися розклинювання основного каркаса, що позитивно впливає на фізико-механічні та інші властивості порівняно із незаповненими порожнинами.

За розробленими математичними моделями визначено співвідношення карбонатних наповнювачів з урахуванням середнього розміру їх частинок, що дозволяє отримати покриття з максимально щільною структурою. Вільний простір у проміжках основного скелета будуть заповнювати частинки каоліну і діоксиду титану меншого розміру, а також плівкоутворювач, який забезпечує формування полімерної матриці покриття.

Експериментально підтверджено, що формування покриття з максимально щільною структурою за розрахованого оптимального співвідношення наповнювачів з різним середнім розміром частинок зумовлює підвищення фізико-механічних властивостей, стійкості до вологого стирання та інших експлуатаційних властивостей покриттів.

Обґрунтовано застосування дисперсії стирол-акрилового плівкоутворювача у складі нових ВДФ завдяки універсальності, високій ємності щодо пігментів і наповнювачів, достатній атмосферостійкості, можливості використання у складі ВДФ для оздоблення матеріалів всередині і зовні приміщень, економічності.

Визначено критичну об'ємну концентрацію основних наповнювачів у поєднанні зі стирол-акриловим плівкоутворювачем. Отримані дані показали, що КОКН залежить від хімічної природи наповнювача, властивостей його поверхні і знижується зі зменшенням середнього розміру частинок і підвищенням оліємісткості наповнювача. Це дало змогу забезпечити максимальне наповнення ВДФ та отримання покриттів із високими експлуатаційними властивостями.

Показано доцільність керованого модифікування мінеральних наповнювачів полікарбонатами (натрієві та амонієві солі гомо- або співполімерів акрилової, метакрилової або малеїнової кислот), які широко представлені на ринку і використовуються як диспергатори. Модифікування поверхні пігментів і наповнювачів є необхідною передумовою ефективного диспергування і подальшої стабілізації утвореної дисперсії. Визначено оптимальну кількість модифікаторів, яка корелює із значенням питомої ефективної поверхні наповнювачів. Встановлено ефективність досліджених модифікаторів у забезпеченні структуроутворення, досягненні необхідних технологічних властивостей ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів.

Адсорбція молекул модифікаторів дозволяє створити йонно-електростатичний бар'єр на поверхні частинок пігментів і наповнювачів для забезпечення стабілізації дисперсії

під час зберігання ВДФ. Отримані дані дозволяють констатувати формування адсорбційного шару на поверхні мінеральних наповнювачів. За допомогою методів ІЧ-спектрального аналізу досліджено процеси взаємодії в системі мінеральний наповнювач – модифікатор – плівкоутворювач.

На основі результатів комплексних досліджень доведено перспективність використання вітчизняних карбонатів кальцію і каолінів як мінеральних наповнювачів, на основі яких розроблено склади сучасних ВДФ. Проведено товарознавчу оцінку якості ВДФ та експлуатаційних властивостей покриттів різного цільового призначення.

Досліджено показники фізико-механічних властивостей покриттів з ВДФ. Значення міцності і відносного видовження покриттів також є індикаторами ефективності взаємодії наповнювачів і плівкоутворювача, щільності структури покриття тощо. Встановлено, що на міцність плівок найбільше впливають ОКН, хімічна природа, властивості та модифікація поверхні наповнювача.

Одночасне використання різних за дисперсністю та формою частинок наповнювачів у складі ВДФ дозволяє отримати покриття з вищими фізико-механічними властивостями порівняно із застосуванням кожного наповнювача окремо. Покриття на основі каолінів мають вищу міцність на розрив порівняно з карбонатами.

Поєднання декількох карбонатних наповнювачів з різним розміром частинок і каолінів дає змогу отримати основний каркас із частинок карбонатних наповнювачів, проміжки між якими будуть заповнені пластинчастими частинками каоліну. Таке поєднання наповнювачів дозволяє створити максимально щільну структуру покриття і підвищити фізико-механічні та експлуатаційні властивості, знизити собівартість за рахунок зменшення вмісту полімерної дисперсії. Введення каоліну до складу ВДФ підвищує також технологічні та ергономічні властивості, зокрема покращує реологію систем, полегшує нанесення.

Максимальну міцність на розрив покриттів з ВДФ вдається отримати за ОКН, наближеній до КОКН, і розрахованому співвідношенні за розробленою математичною моделлю, що дозволяє одержати покриття з максимально щільною структурою. Найвищої міцності на розрив покриття досягають через 28 діб після нанесення.

Здатність покриття до водовідштовхування є важливим показником лакофарбових покриттів, що характеризує їх гідрофобність, стійкість до дії води тощо. Особливо важливий цей показник для покриттів, призначених для захисту зовнішніх поверхонь будівель і споруд від впливу підвищеної вологості, опадів у вигляді дощу і снігу та інших атмосферних чинників.

Встановлено, що з підвищенням ОКП спостерігається лінійне зростання крайового кута змочування покриття (гідрофобності), максимальне значення якого становить за досягнення КОКП. Частинки наповнювачів і пігментів змочуються при цьому мінімальною кількістю полімеру, активні центри якого задіяні в адсорбційній взаємодії з поверхнею пігментів і наповнювачів. У результаті досягається максимальне зниження кількості активних центрів на поверхні покриття і, як наслідок, підвищення крайового кута та зменшення змочуваності покриття водою.

Результати проведених досліджень показали, що водовідштовхувальні властивості покриттів з ВДФ залежать від хімічної природи мінерального наповнювача, енергетичного стану його поверхні, кількості модифікатора та ОКП фарби. Найбільш ефективними способами підвищення гідрофобності покриттів є введення до складу ВДФ метилсиліконату калію (ГКЖ-11к) у кількості 0,5–0,55 мас. % та кремнійорганічної емульсії ІЕ-2404 у кількості 4,0–5,0 мас. %.

Встановлено, що зростання білизни і зниження жовтизни покриттів спостерігається зі збільшенням ОКН, особливо після перевищення КОКН. Останнє пояснюється суттєвим зростанням пористості покриттів, яке зумовлює підвищення світлорозсіювання на гранях порожнин і повітряних включень, що сприяє підвищенню білизни.

Для підвищення білизни та усунення небажаного жовтуватого відтінку покриттів доведено ефективність використання пігменту ультрамарину синього у складі ВДФ у кількості 0,10–0,14% від маси наповнювачів, що дозволило підвищити білизну покриттів за Бергером на 8–10 од. Додавання білого пігменту діоксиду титану, крім покращення естетичних властивостей, дозволяє суттєво підвищити покривність ВДФ.

Здійснено оптимізацію складу ВДФ та властивостей покриттів методами математичного моделювання. Досліджено та розроблено шляхи підвищення фізико-механічних, водовідштовхувальних, естетичних та інших експлуатаційних властивостей покриттів.

Запропоновано методику прогнозування надійності та довговічності покриттів з ВДФ, в основу якої покладено прискорене старіння під впливом підвищених температур і вологості. Тривалість впливу теплового старіння розраховано за рівнянням Арреніуса.

Сформовано асортимент ВДФ для захисно-декоративного оздоблення поверхонь різного цільового призначення, який включає такі: з підвищеними експлуатаційними властивостями, призначені для отримання покриттів всередині і зовні приміщень; ВДФ з середнім глянцем і підвищеною зносостійкістю для різних видів поверхонь; ВДФ для приміщень з підвищеною вологістю та зовнішніх робіт; ВДФ, що утворюють матові покриття, для стін і стель всередині приміщень з низьким експлуатаційним навантаженням та інші. Проведено комплексну товарознавчу оцінку експлуатаційних властивостей покриттів із розроблених нових ВДФ. Показано їх відповідність сучасним вимогам споживачів.

Безпечність розроблених ВДФ і покриттів підтверджено висновком державної санітарно-епідеміологічної експертизи № 05.03.02-04/57983 від 17.09.2014. Розроблені ВДФ пройшли промислову апробацію на державному підприємстві «КОЛОРАН» Інституту фізичної хімії НАН України. На ВДФ розроблено та затверджено у встановленому порядку ТУУ 20.3-01566117-001:2014 «Водно-дисперсійні фарби для внутрішніх та зовнішніх робіт». Склад ВДФ та ключові наукові підходи до отримання покриттів з підвищеними експлуатаційними властивостями захищено чотирма патентами України на корисну модель.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. History of Paint Science and Technology. – Режим доступу : <http://www.ndsu.edu/fileadmin/croll/HistoryofPaintSGC.pdf>
2. Brief history of acrylic coatings. – Режим доступу : http://www.industrialpaintquality.com/education/inthecan/wbac_02
3. Scott Dativeaux. The State of the Global Coatings Industry. / Coatings world. – 2010. – March, 16. – Режим доступу : www.coatingsworld.com/contents/view/19771
4. World's Top ten Paints Companies 2014 Annual Report (Published by World Paint & Coatings Industry Association January 5, 2015 Washington). – Режим доступу : <http://www.wpcia.org/news/World's%20Top%20ten%20Paints%20Companies%202014%20Annual%20Report.html>
5. Paints and Coatings: Global Markets & Advanced Technologies. – Режим доступу : <http://www.bccresearch.com/market-research/chemicals/paints-coatings-markets-chm049b.html>
6. Prieto J. Painting the future green // European Coating Journal / J. Prieto. – 2010. – № 4. – P. 20–25.
7. Final review of scientific information on lead : Version of December 2010. – Режим доступу : http://www.unep.org/hazardoussubstances/Lead_Cadmium/docs/Interim_reviews/UNEP_GC26_INF_11_Add_1_Final_UNEP_Lead_review_and_appendix_Dec_2010.pdf
8. Щодо обмеження викидів летючих органічних сполук унаслідок використання органічних розчинників у певній діяльності та установках : Директива Ради від 11.03.1999 № 1999/13/ЄС. – Режим доступу : http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/994_923
9. Про обмеження викидів летючих органічних сполук шляхом використання органічних розчинників у певних фарбах і лаках та продукції полірування транспортних засобів та внесення змін і доповнень до Директиви 1999/13/ЄС : Директива Європейського Парламенту та Ради від 21.04.2004

- № 2004/42/ЄС. – Режим доступу : <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/TXT/PDF/?uri=CELEX:32004L0042&from=EN>
10. Угода про асоціацію між Україною та Європейським Союзом. – Режим доступу : <http://www.kmu.gov.ua/kmu/control/uk/publish/article/246581344>.
11. Про схвалення розроблених Міністерством економічного розвитку і торгівлі планів імплементації деяких актів законодавства ЄС : Розпорядження Кабінету Міністрів України від 04.03.2015 № 164-р. – Режим доступу : <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/164-2015-p>
12. A Guide to VOC Reduction in Decorative Coatings. – Режим доступу : http://www.cepe.org/doc/easnet.dll/GetDoc? Appl=2&DAT_IM=00E83D&Type=PDF
13. Свидерский В.А. Состояние, структура и перспективы развития рынка лакокрасочной продукции в Украине / В.А. Свидерский, Т.А. Караваев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 9. – С. 8–16.
14. Karavayev T. Solventbased paints still dominate (An overview of the Ukrainian paint and coatings market) / T. Karavayev // European Coatings Journal. – 2012. – Vol. 11. – P. 12–13.
15. Караваєв Т. Ринок лакофарбових матеріалів в Україні: стан, проблеми, перспективи / Т. Караваєв // Покраска профессиональная. – 2012. – № 6. – С. 34–36.
16. Промисловість України у 2007–2010 роках. Статистичний збірник / за ред. Л.М. Овденко. – К. : Державна служба статистики України, 2011. – 307 с.
17. Ковеня Т.В. Підсумки роботи хімічного комплексу України у 2008 році. Основні тенденції та прогнози розвитку галузі на 2009 рік / Т.В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2009. – № 2. – С. 3–19.

18. Статистичний щорічник України за 2013 рік / за ред. О.Г. Осауленка. – К. : Державна служба статистики України, 2014. – 534 с.
19. Столяров О. Перша сотня бійців-лакофарбовиків. Найактивніше розвиваються малі та середні виробники / О. Столяров // Дзеркало тижня. – № 36 від 10.09.2004. – Режим доступу : http://gazeta.dt.ua/ECONOMICS/persha_sotnya_biytsiv-lakofarbovikiv_nayaktivnishe_rozvivayutsya_mali_ta_seredni_virobniki.html
20. Gysau D. Fillers for Paints / D. Gysau 2nd revised edition. – Hannover : Vincentz Network, 2011. – 207 p.
21. Патент на корисну модель UA № 94676 U, МПК C09D 4/02; C09D 5/02 (2006.01). Спосіб отримання лакофарбового покриття з щільною упаковкою наповнювачів / Винахідники: Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський; заявник і патентовласник: Київ. нац. торг.-екон. ун-т № u 201406178; заявл. 05.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
22. Патент на корисну модель UA №94677 U, МПК C09D 4/02; C09D 5/02 (2006.01). Водно-дисперсійна фарба з максимально щільною упаковкою наповнювачів у покритті / Винахідники: Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський; заявник і патентовласник: Київ. нац. торг.-екон. ун-т № u 201406179; заявл. 05.06.2014; опубл. 25.11.2014, Бюл. № 22.
23. Патент на корисну модель UA № 94987 U, МПК C09D 4/00; C09D 5/00 (2014.01). Водно-дисперсійна фарба з середнім глянцем / Винахідники: Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський; заявник і патентовласник: Київ. нац. торг.-екон. ун-т № u 201406177; заявл. 05.06.2014; опубл. 10.12.2014, Бюл. № 23.
24. Патент на корисну модель UA №95350 U, МПК C09D 4/02; C09D 5/02 (2006.01). Водно-дисперсійна фарба з підвищеною покривністю і білизною для внутрішніх робіт / Винахідники:

- Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський; заявник і патентовласник: Київ. нац. торг.-екон. ун-т № и 201406180; заявл. 05.06.2014; опубл. 25.12.2014, Бюл. № 23.
25. ТУ У 20.3-01566117-001:2014. Водно-дисперсійні фарби для внутрішніх та зовнішніх робіт / Розроблено: Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський [Чинний від 2015–01–01]. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2014. – 20 с.
26. United Nations Environment Programme : Global Alliance to Eliminate Lead Paint. – Режим доступу : <http://www.unep.org/hazardoussubstances/LeadCadmium/PrioritiesforAction/GAELP/tabid/6176/Default.aspx>
27. Guidelines for the Evaluation and Control of Lead-Based Paint Hazards in Housing (2012 Edition). – Режим доступу : http://portal.hud.gov/hudportal/HUD?src=/program_offices/healthy_homes/lbp/hudguidelines
28. ДСТУ EN 13300:2012. Фарби та лаки. Водно-дисперсійні лакофарбові матеріали та системи покриттів для внутрішніх стін і стель. Класифікація (EN 13300:2001, IDT) / пер. і наук.-техн. ред.: С. Гонтарь (наук. кер.); А. Громов; В. Дмитренко; Т. Караваєв, Ю. Кожина та ін. [Чинний від 2013–07–01]. – К. : Мінекономрозвитку України, 2013. – 13 с.
29. ДСТУ EN 1062–1:2012. Фарби та лаки. Лакофарбові матеріали та системи покриттів для зовнішніх мінеральних і бетонних поверхонь. Частина 1: Класифікація (EN 1062–1:2004, IDT) / пер. і наук.-техн. ред. : С. Гонтарь, А. Громов, В. Дмитренко, Т. Караваєв, В. Мясніков (наук. кер.) та ін. [Чинний від 2013–07–01]. – К. : Мінекономрозвитку України, 2013. – 24 с.
30. Караваєв Т. Вимоги до якості лакофарбових матеріалів і покриттів: європейський підхід в Україні / Т. Караваєв // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [Україна та ЄС:

- подолання технічних бар'єрів у торгівлі] (18–19 квітня 2015 р., м. Київ). – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2015.
31. Про загальну безпечність нехарчової продукції : Закон України від 02.12.2010 № 2736–VI (зі змінами). – Режим доступу : <http://zakon2.rada.gov.ua/laws/show/2736–17>.
32. Каравасєв Т. Проблеми регламентування безпечності лакофарбової продукції в Україні / Т. Каравасєв, Л. Черняк // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [Товарознавство і торговельне підприємництво: стан, проблеми, перспективи] (18–19 квітня 2013 р., м. Київ). – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2013. – С. 314–317.
33. Казакова Е.Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е.Е. Казакова, О.Н. Скороходова. – М. : Пэйнт–Медиа, 2003. – 136 с.
34. Мережко Н.В. Безпека лакофарбових товарів / Н.В. Мережко, Л.В. Черняк, Т.А. Каравасєв // Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [Товарознавство і торговельне підприємництво: фахова професіоналізація, дослідження, інновації] (15–16 квітня 2009 р., м. Київ). — К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2009. – С. 274–276.
35. ДСТУ 3993–2000. Товарознавство. Терміни та визначення. [Чинний від 01.01.2001]. – К. : Держстандарт України, 2000. – 24 с.
36. Товароведение непродовольственных товаров / [В.Л. Агбаш, В.Ф. Елизарова, Д.П. Лойко и др.]. – М. : Экономика, 1989. – 495 с.
37. Сім'ячко О.І. До проблеми експлуатаційних властивостей лакофарбових покриттів / О.І. Сім'ячко, Н.В. Мережко // Сучасні проблеми товарознавства : зб. наук. пр. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т – 2002. – С. 64–67.

38. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика / пер. с англ. под ред. Р. Ламбурна. – СПб. : Химия, 1991. – 512 с.
39. Ермилов О.П. О понятии «потребительские свойства» лакокрасочных материалов бытового назначения / О.П. Ермилов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 5. – С. 7–13.
40. Караваєв Т. Удосконалення класифікації лакофарбових матеріалів і покриттів / Т. Караваєв, В. Свідерський // Товари і ринки. – 2011. – №1 (11). – С. 98–102.
41. Толмачев И.А. Водно-дисперсионные краски: краткое руководство для инженеров-технологов / И.А. Толмачев, Н.А. Петренко. – М. : Пейнт–Медиа, 2010. – 106 с.
42. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия / А.И. Рейбман. – Л. : Химия, 1982. – 320 с.
43. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
44. ДСТУ ISO 4618:2014. Фарби та лаки. Терміни та визначення понять (ISO 4618:2006, IDT) / пер. і наук.-техн. ред.: С. Гонтарь, А. Громов, В. Дмитренко, Т. Караваєв, Ю. Кожина, В. Крамаренко та ін. [Чинний від 2015–01–01]. – К. : Мінекономрозвитку України, 2014. — 55 с.
45. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке ; под ред. У. Цорлля ; пер. с англ. под общей ред. Л.Н. Машляковского. – М. : Пэйнт–Медиа, 2004. – 550 с.
46. Березин В.А. О методике оценки эксплуатационных свойств атмосферостойких лакокрасочных покрытий / В.А. Березин, В.В. Верхованцев, М.И. Карякина // Синтетические лакокрасочные материалы. Техника и технология лакокрасочных покрытий. –М.: НИИТЭХИМ, 1976. – С. 81–86.

-
-
47. Верхованцев В.В. О возможности прогнозирования долговечности атмосферостойких лакокрасочных покрытий с использованием квалиметрических характеристик / В.В. Верхованцев, М.И. Карякина, В.А. Березин, Т.И. Гуль // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1979. – № 6. – С. 20–22.
 48. Державні санітарні правила охорони атмосферного повітря населених місць (від забруднення хімічними та біологічними речовинами) : Наказ М-ва охорони здоров'я України від 09.07.1997 № 201. – Режим доступу : zakon.vada.gov.ua.
 49. Про встановлення узгоджених умов для реалізації на ринку будівельної продукції та припинення дії Директиви Ради 89/106/ЕЕС від 9 березня 2011 р. : Регламент Європейського парламенту та Ради № 305/2011/ЄС // Офіційний вісник Європейського Союзу. – L88. – 04.04.2011. – С. 5–43.
 50. Гігієнічна регламентація лакофарбових матеріалів, призначених для застосування у будівництві [методичні вказівки] : затв. постановою головного державного санітарного лікаря України від 13.12.2002. – № 41. – Режим доступу : zakon.rada.gov.ua.
 51. Технічний комітет стандартизації №168 «Лаки та фарби». – Режим доступу : <http://auvlp.org.ua/lk-standards.html>
 52. Толмачев И.А. Опыт применения водно-дисперсионных противокоррозионных грунтовок / И.А. Толмачев, В.В. Данилова, А.И. Плюснина, Л.Н. Аристова. – Л. : ЛДНТП, 1988. – 20 с.
 53. Верхованцев В.В. Водно-дисперсионные краски на основе смесей синтетических латексов / В.В. Верхованцев. – Л. : Ленинградское отделение организации «Знание», 1968. – 16 с.

54. Верхованцев В.В. Водные краски на основе синтетических полимеров / В.В. Верхованцев ; под ред. В.О. Рейхефельда. – Л. : Химия, 1968. – 200 с.
55. Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур / Б. Мюллер, У. Пот ; пер. с нем. С.А. Яковлева, под ред. А.Д. Яковлева. – М. : Пейнт-Медиа, 2007. – 237 с.
56. Пикалова В.Ю. Стирол-акриловая дисперсия «Сандисп-250» – оптимальный выбор для интерьерных водно-дисперсионных красок / В.Ю. Пикалова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – №1–2. – С.56–57.
57. Кудрявцев Б.Б. О некоторых основных проблемах отечественной промышленности / Б.Б. Кудрявцев, А.Д. Еселев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – № 2–3. – С. 3–12.
58. Суйкин И. Значение базисных красок в системах колеровки / И. Суйкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2002. – № 1. – С. 25–27.
59. Кузмичев В.И. Водорастворимые пленкообразователи и лакокрасочные материалы на их основе / В.И. Кузмичев, Р.К. Абрамян, М.П. Чагин. – М. : Химия, 1986. – 152 с.
60. Елисеева В.И. Полимерные дисперсии / В.И. Елисеева. – М. : Химия, 1980. – 296 с.
61. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – 3-е изд., перераб. – СПб. : Химиздат, 2008. – 448 с.
62. Полимерные эмульсии: к 2016 году мировой спрос вырастет // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 12. – С. 5.
63. Ермилов П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л. : Химия, 1987. – 198 с.

-
64. Chern C. Principles and applications of emulsion polymerization / C. Chern. – Weinheim : Wiley-Vch Verlag GmbH, 2008. – 350 p.
 65. Толмачев И.А. Новые водно-дисперсионные краски / И.А. Толмачев, В.В. Верхованцев. – Л. : Химия, 1979. – 198 с.
 66. Гагро Д. Полиуретаны: динамично растущий рынок. Оценка рынка полиуретанов и возможные трудности / Д. Гагро // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 1–2. – С. 10–15.
 67. Новиков В.Т. Модификация поливинилацетатной дисперсии глиоксалем для получения защитных покрытий и клеев / В.Т. Новиков, Ал.С. Князев, Ан.С. Князев, Е.П. Фитерер, Ю.Е. Похарукова, А.В. Яркова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 10. – С. 32–33.
 68. Anastas P.T. (Ed.) Handbook of Green Chemistry – Set II: Green Solvents – Volume 5: Reactions in Water / P.T. Anastas. – Wiley, 2010. – 410 p.
 69. Фрейдин А.С. Полимерные водные клеи / А.С. Фрейдин. – М. : Химия, 1985. – 153 с.
 70. Дисперсии Duvilax в производстве водно-дисперсионных красок. – Режим доступа : www.duvilax.sk/docs/duvilax_rusky.pdf.
 71. Bleuzen M. Продление срока службы покрытий для минеральных оснований. Новая акриловая технология для превосходной долговечности наружных покрытий / M. Bleuzen, F. Signoret, L. Chaillox, A. Trapani, D. Rodionov // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 1–2. – С. 52–56.

72. Поройков А. Российский рынок акриловых и стирол-акриловых дисперсий / А. Поройков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 10. – С. 10.
73. Чиркова М.В. Водные ЛКМ: большое будущее в надежных руках разработчиков / М.В. Чиркова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 7. – С. 11–13.
74. Орлова О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. – М. : Химия, 1990. – 384 с.
75. High-performance organic coatings / Edited by Anand S. Khanna. – Cambridge : Woodhead Publishing Limited, 2008. – 455 p.
76. Поверхностно-активные вещества и композиции : справочник / под ред. М.Ю. Плетнева. – М. : Фирма Кламель, 2002. – 768 с.
77. Лецкий Д.В. Бициды для лакокрасочных материалов / Д.В. Лецкий, С.В. Вурзель // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2005. – № 12. – С. 20–22.
78. Зеemann У. Внутритарные консерванты для водных систем. От соединений ртути к экологически безопасным продуктам / У. Зеemann // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 1–2. – С. 28–33.
79. Zhao Ch.–L. and Heckmann W. Mechanical strength and morphology of polymer latex films, 27th International Water-Borne, High Solids and Powder Coatings Symposium, March 1–3, 1996, New Orleans, USA.
80. Stoye D. Paints, Coatings and Solvents / D. Stoye, W. Freitag. – Weinheim; New York; Basel; Cambridge; Tokyo : Wiley-VCH, 1998. – 417 p.
81. Индейкин Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.

-
-
82. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. Г.С. Каца, Д.В. Милевски. – М. : Химия, 1981. – 386 с.
 83. Сырье и полуфабрикаты для лакокрасочных материалов / под ред. М.М. Гольдберга. – М. : Химия, 1978. – 510 с.
 84. Наполнители для полимерных композиционных материалов / под ред. П.Г. Бабаевского. – М. : Химия, 1981. – 736 с.
 85. Липатов Ю.С. Будущее полимерных композиций / Ю.С. Липатов. – К. : Наук. думка, 1984. – 136 с.
 86. Мэнсон Дж. Полимерные смеси и композиты / Дж. Мэнсон, Л. Сперлинг. – М. : Химия, 1979. – 439 с.
 87. Липатов Ю.С. Композиционные полимерные материалы и их применение / Ю.С. Липатов, Е.В. Лебедев. – К. : Знание, 1983. – 16 с.
 88. Hurlburt G.S. Dana's Manual of Mineralogy / 18th Edition / G.S. Hurlburt. – New York : John Wiley & Sons, 1971.
 89. Натансон Э.М. Металлополимеры / Э.М. Натансон, М.И. Брык // Успехи химии. – 1972. – Ч. 1. – № 8. – С. 1465–1493.
 90. Скороходова О.Н. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах / О.Н. Скороходова, Е.Е. Казакова. – М. : Пэйнт–Медиа, 2005. – 168 с.
 91. Власова И.Н. Правильный наполнитель – правильная краска / И.Н. Власова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 6. – С. 27–28.
 92. Бассел С. Новое экологическое решение: как минеральные наполнители могут помочь снизить содержание ЛОС в лакокрасочных материалах / С. Бассел // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 1–2. – С. 47–51.

93. Липатов Ю.С. Физическая химия наполненных полимеров / Ю.С. Липатов. – М.: Химия, 1977.–304 с.
94. Липатов Ю.С. Коллоидная химия полимеров / Ю.С. Липатов. – К. : Наук. думка, 1984. – 344 с.
95. Усиление эластомеров / под ред. Дж. Краусса. – М. : Химия, 1968. – 484 с.
96. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С. Липатов Л.М. Сергеева. – К. : Наук. думка, 1972. – 195 с.
97. Караваєв Т.А. Класифікація та застосування крейди вітчизняних родовищ у виробництві будівельних і лакофарбових матеріалів / Т.А. Караваєв // Зб. наук. доп. Першої міжнар. наук.-практ. конф. [Системи сухого будівництва: впровадження сучасних технологій в навчальний процес] (15–16 листопада 2011 р., м. Київ). – К. : Київ. нац. ун-т буд-ва і арх-ри, 2011. – С. 109–121.
98. Wyruch George. Handbook of fillers / George Wyruch. – Toronto : Chem Tech Publishing, 2009. – 800 p.
99. Симонов-Емельянов И.Д. Основные характеристики наполнителей пластмасс / И.Д. Симонов-Емельянов // Наполнители полимерных материалов. – М. : МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1977. – С. 19–26.
100. Салагаев Г.В. Модель наполненной системы / Г.В. Салагаев // Пластические массы. – 1976. – № 11. – С. 17–21.
101. Наполненные термопласты / под ред. Ю.С. Липатова. – К. : Техника, 1986. – 183 с.
102. Сырье и полуфабрикаты для лакокрасочных материалов / под ред. М.М. Гольдберга. – М. : Химия, 1978. – 510 с.
103. Остроумова Т.С. Карбонатные наполнители в лакокрасочной промышленности / Т.С. Остроумова, Р.С. Казакова, И.Т. Ермилова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1976. – № 6. – С. 12–14.

104. Сагалаев Г.В. Общие технические требования к наполнителям / Г.В. Салагаев // Наполнители полимерных материалов. – М. : МДНТП им. Ф.Э. Дзержинского, 1983. – С. 57–60.
105. Караваєв Т. Порівняльна оцінка властивостей карбонатних наповнювачів водно-дисперсійних фарб / Т. Караваєв, В. Свідерський // Товари і ринки. – 2010. – № 2. – С. 164–170.
106. Караваєв Т.А. Дисперсність і структура каолінів українських родовищ / Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський // Кераміка: наука и жизнь. – 2012. – № 1–2 (15–16). – С. 4–10.
107. Липатов Ю.С. Взаимопроникающие полимерные сетки / Ю.С. Липатов. – К. : Наук. думка, 1979. – 155 с.
108. Чистяков Б.З. Использование отходов промышленности в строительстве / Б.З. Чистяков. – Л. : Лениздат, 1977. – 142 с.
109. Влияние обработки наполнителя силанами в композициях полиэтилена с каолином / [И. Геде, В. Мюллер, Е.В. Лебедев и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1977. – № 6. – С. 1254–1259.
110. Вудхемс Р. Слюда и другие чешуйчатые наполнители / Р. Вудхемс, М. Ксантос // Наполнители для полимерных материалов. – М. : Химия, 1981. – С. 382–429.
111. Александров Н.Н. Электроизоляционные слюдяные бумаги / Н.Н. Александров. – М. : Информэлектро, 1978. – 56 с.
112. Промышленные полимерные композиционные материалы / под ред. М. Ричардсона. – М. : Химия, 1980. – 472 с.
113. Караваєв Т.А. Реологічні властивості систем каолін – водна дисперсія латексу / Т.А. Караваєв, В.А. Свідер-

- ський // *Керамика: наука и жизнь*. – 2011. – № 1(11). – С. 4–11.
114. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов / П.И. Ермилов. – М. : Химия, 1971. – 300 с.
115. Рыжов В.А. Диспергирование пигментных паст для водно-дисперсионных красок в дисольвере / В.А. Рыжов, Л.Г. Евграфова, Н.Р. Быкова // *Неорганические пигменты и наполнители : тезисы докладов Всесоюзного совещания (г. Армянск, 17–19 апреля 1984 г)*. – Черкассы : Отделение НИИТЭХИМ, 1984. – С. 94.
116. Караваєв Т. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. Караваєв, В. Свідерський // *Товари і ринки*. – 2011. – № 2(12). – С. 18–26.
117. Караваєв Т. Комплексная оценка свойств карбонатных наполнителей для водно-дисперсионных красок / Т. Караваєв // *Специализированный технологический форум [ColorMix Украина 2012] (26–27 апреля 2012 г., г. Киев)*. – К. : Funky PR Company, 2012. – С. 53.
118. Караваєв Т. Перспективи застосування крейди українських родовищ як наповнювача вододисперсійних фарб / Т. Караваєв // *Матеріали Міжнар. наук.-практ. конф. [Товарознавство і торговельне підприємництво: дослідження, інновації, освіта] (6–7 квітня 2011 р., м. Київ)*. – К. : Київ. нац. торг.-екон. ун-т, 2011. – С. 220–223.
119. Караваєв Т.А. Порівняльна оцінка силікатних наповнювачів для вододисперсійних фарб / Т.А. Караваєв // *Матеріали V Міжнар. наук.-техн. WEB-конф. [Композиційні матеріали] (травень 2010 р., м. Київ)*. – К. : НТУУ «КПІ», 2010. – С. 59–62.
120. Sviderskyi V. Scientific ground of usage of Ukrainian kaolins in the production of water-dispersion paints / V. Sviderskyi, T. Karavayev // *Proceedings of the 17th*

- IGWT Symposium [Facing the Challenges of the Future: Excellence in Business and in Commodity Science] (September 21–25, 2010, Bucharest, Romania). – Volume II. Part VII «Researching activities within theoretical studies». – 2010. – P. 1004–1010.
121. Dorr H. KRONOS Titanium dioxide in emulsion paints / H. Dorr, F. Holzinger. – Leverkusen : Published by KRONOS International Inc, 1990.
122. Караваєв Т.А. Застосування українських мінеральних наповнювачів у виробництві декоративних водно-дисперсійних фарб / Т.А. Караваєв // Сборник докладов 4-й Междунар. конф. [Лакокраска UA] (19–21 марта 2014, г. Ирпень). – Днепропетровск : Musthaevents, 2014. – С. 18–22.
123. Латышев Ю.В. Тенденции на мировом рынке диоксида титана / Ю.В. Латышев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 12. – С. 10–11.
124. Гагро Д. Пигменты – растущий рынок. Мировой спрос увеличивается, а ситуация с диоксидом титана остается напряженной / Д. Гагро // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – №3. – С. 12–20.
125. Латышев Ю.В. Проблемы рынка диоксида титана / Ю.В. Латышев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – №11. – С. 10–16.
126. Караваєв Т.А. Покривність водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатних наповнювачів / Т.А. Караваєв, І.В. Земляной, О.О. Сікорський // Матеріали VI Міжнар. наук.-техн. WEB-конф. [Композиційні матеріали] (березень–квітень 2012 р., м. Київ). – К. : НТУУ «КПІ», 2012. – С. 216–217.
127. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм. – М. : Химия, 1971. – 362 с.

128. Курта С.А. Хімія і технологія високомолекулярних сполук / С.А. Курта, В.С. Курганський. – Івано-Франківськ : «Плай»; ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2010. – 291 с.
129. Тагер А.А. Физико-химия полимеров / А.А. Тагер ; под ред. А.А. Аскадского. – М. : Научный мир, 2007. – 573 с.
130. Липатов Ю.С. О влиянии малых полимерных добавок на свойства полимеров / Ю.С. Липатов, Е.В. Лебедев, Л.И. Безрук // Физико-химические свойства и структура полимеров [зб. науч. трудов]. – К. : Наук. думка, 1977. – С. 3–11.
131. Караваєв Т. Міцність плівок з водно-дисперсійних фарб, наповнених карбонатами і каолінами / Т. Караваєв, В. Свідерський // Товари і ринки. – 2013. – № 2. – С. 139–148.
132. Киселев В.В. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках / В.В. Киселев, О.В. Крылов. – М. : Наука, 1980. – 234 с.
133. Киселев А.В. Инфракрасные спектры поверхностных соединений / А.В. Киселев, В.И. Лыгин. – М. : Наука, 1972. – 460 с.
134. Литтл Л. Инфракрасные спектры поверхностных соединений / Л. Литтл. – М. : Мир, 1969. – 514 с.
135. Куковский Е.Г. Превращения слоистых силикатов / Е.Г. Куковский. – К. : Наук. думка, 1973. – 103 с.
136. Липатов Ю.С. Межфазные явления в полимерах / Ю.С. Липатов. – К. : Наук. думка, 1980. – 260 с.
137. Сагалаев Г.В. Перспективы применения наполнителей // Наполнители полимерных материалов / Г.В. Сагалаев. – М. : МДНТП им. Дзержинского, 1983. – С. 35–38.

138. Волинский А.Л. Структурная самоорганизация аморфных полимеров / А.Л. Волинский, Н.Ф. Бакеев. – М. : ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 232 с.
139. Argon A.S. The Physics of Deformation and Fracture of Polymers. New York, Cambridge University Press / A.S. Argon. – 2013. – 532 p.
140. Физико-химия многокомпонентных полимерных систем / под ред. Ю.С. Липатова. – К. : Наук. думка, 1986. – 376 с.
141. Современные технологии получения и переработки полимерных и композиционных материалов / [В.Е. Галыгин, Г.С. Баронин и др.]. – Тамбов : Изд-во ФГБОУ ВПО «ТГТУ», 2012. – 180 с.
142. Липатов Ю.С. О влиянии минерального наполнителя на поверхностные свойства бинарной полимерной смеси / Ю.С. Липатов, А.Е. Файнерман, В.В. Шифрин // Докл. АН СССР. – 1977. – 234, № 3. – С. 596–599.
143. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий / [С.И. Соколов и др.]. – М. : Наука, 1966. – С. 180–183.
144. Каравасєв Т. Естетичні властивості покриттів з водно-дисперсійних фарб / Т. Каравасєв, В. Свідерський // Товари і ринки. – 2012. – № 2. – С. 180–190.
145. Позинковский В.М. Влияние пигментной части эмали на адгезионную прочность покрытия по стали / В.М. Позинковский, Т.С. Тимофеева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1982. – № 5. – С. 52–53.
146. Воюцкий С.С. О роли адгезии в усилении эластомеров / С.С. Воюцкий, В.Г. Раевский, СМ. Ягнятинская // Успехи коллоидной химии. – М. : Наука, 1973. – 359 с.
147. Сухарева Л.В. Карбонатные наполнители для лакокрасочных материалов / Л.В. Сухарева, Е.Н. Костовская,

- Г.Ю. Гладышев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – № 5. – С. 14–16.
148. Perry J.H. Chemical Engineers Handbook, McGraw Hill / J.H. Perry. – New York, 1975.
149. Зубов П.И. Структура и свойства полимерных покрытий / П.И. Зубов, Л.А. Сухарева. – М. : Химия, 1982. – 255 с.
150. Werner R. Effect of extenders with narrow and broad particle size distributions on the properties of coatings / R. Werner // Journal of coatings technology. – 1998. – Vol. 72, Is. 903. – P. 71–76.
151. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий / А.Д. Зимон. – М. : Химия, 1977. – 352 с.
152. Белый В.А. Полимерные покрытия / В.А. Белый, В.А. Довгяло, О.Р. Юркевич. – Минск : Наука и техника, 1976. – 414 с.
153. Санжаровский А.Т. Методы определения механических и адгезионных свойств полимерных покрытий / А.Т. Санжаровский. – М. : Наука, 1974. – 115 с.
154. Ермилов П.И. Диспергирование пигментов / П.И. Ермилов. – М. : Химия, 1971. – 299 с.
155. Riegel E.R. Industrial Chemistry, Van Nostrand Reinhold / E.R. Riegel. – New York, 1975.
156. Гольдберг М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. – М. : Химия, 1972. – 343 с.
157. Санжаровский А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский. – М. : Химия, 1978. – 184 с.
158. Басин В.Е. Адгезионная прочность / В.Е. Басин. – М. : Химия, 1981. – 208 с.
159. Пустовгар А.П. Применение природного мела в составах лакокрасочных материалов / А.П. Пустовгар // Лако-

- красочные материалы и их применение. – 2008. – № 7. – С. 20–23.
160. Сравнение атмосферостойкости натуральных и осажденных карбонатов кальция / Omya Research and Technology Service // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 4. – С. 48–50.
161. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов / В.И. Кодолов. – М. : Химия, 1980. – 143 с.
162. Андриющенко Е.А. Светостойкость лакокрасочных покрытий / Е.А. Андриющенко. – М. : Химия, 1986. – 185 с.
163. Выбор наполнителя для термоударостойкого покрытия / В.А. Фирсов, В.Н. Артемов, Л.В. Лукьяненко, Н.И. Мироненко, А.П. Андреева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1983. – № 2. – С. 17–18.
164. Кузнецов Г.К. Влияние силикатных наполнителей на отверждение полиэфирных смол / Г.К. Кузнецов, Е.А. Чиркова // Пластические массы. – 1982. – № 3. – С. 20–22.
165. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М. : Мир, 1979. – 568 с.
166. Поверхностные явления в полимерах // Материалы республиканского симпозиума. – К., 1982. – 146 с.
167. Зелевский В.И. Тонкодисперсный технический мел: применение, шансы роста производства и потребления в Украине / В.И. Зелевский, В.И. Миголь, Т.В. Ковеня // Хімічна промисловість України. – 2003. – № 3. – С. 52–56.
168. Каолины Украины : справочник / [Ф.Д. Овчаренко, Н.Н. Круглицкий, Ю.А. Руської др.]. – К. : Наук. думка, 1982. – 368 с.
169. Broom T.T. Origins of Certain Kaolin Pigments and Their Relative Performance in Flat Wall Paints. Mod. Pt. and Ctgs / T.T. Broom. – Jan 1997.

170. Куден Х. Большие решения с помощью маленьких частиц / Х. Куден // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1–2. – С. 44–50.
171. Властивості та застосування діоксиду титану. – Режим доступу : <http://www.titanexport.com/rus/products/index.html>
172. Діоксид титану пігментний SUMTITAN. Марки та застосування. – Режим доступу : <http://www.sumykhimprom.com.ua/index.php/ru/dvuokis-titana-i-pigmenty>
173. Корсунский Л.Ф. Неорганические пигменты : справочник / Л.Ф. Корсунский, Т.В. Калининская, С.Н. Степин. – СПб. : Химия, 1992. – 450 с.
174. Миллер Р. Выбор концентрации диспергирующих агентов в водно-дисперсионных колеровочных пастах / Р. Миллер // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 1–2. – С. 82–84.
175. Additives for coatings / Edited by J. Bielemann. – Weinheim : Wiley-Vch Verlag GmbH, 2000. – 372 p.
176. Зомборн Р. Добавки / Р. Зомборн. – 2-е изд., стереотип ; пер. с нем. – М. : Пейнт-Медиа, 2007. – 88 с.
177. Мілоцький Р.В. Реологія суспензій на основі карбонату кальцію / [Р.В. Мілоцький, О.В. Миронюк, І.В. Земляной та ін.] // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 1/6 (55). – С. 20–23.
178. Сиразиева Л.Ф. Диспергирующие добавки для водно-дисперсионных лакокрасочных материалов. Обзор литературы / Л.Ф. Сиразиева, С.Н. Степин, Л.Ю. Махоткина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 10. – С. 25–28.
179. Судовцова Л. Диспергирующие добавки от ВУК-Chemie / Л. Судовцова // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 7–8. – С. 28–32.

-
-
180. Холмберг К. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / К. Холмберг, Б. Йёнссон, Б. Кронберг, Б. Линдман ; пер. с англ. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
 181. Файнгольд С.И. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ / С.И. Файнгольд, А.Э. Кууск, Х.Э. Кийк. – Таллинн : Валгус, 1984. – 290 с.
 182. Oyarzun J. Pigment Processing. Physico-Chemical Principles / J. Oyarzun. – Hannover : Vincentz Verlag, 2000. – 234 p.
 183. Bouvy A. European Coating Journal / A. Bouvy. – 1996. – № 11. – P. 822–826.
 184. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Наука. Сиб. Предприятие РАН, 1999. – 470 с.
 185. Мала гірнича енциклопедія : в 3 т. / за ред. В.С. Білецького. – Донецьк : Донбас, 2004.
 186. Миронюк А.В. Реологическое поведение водных суспензий талька / А.В. Миронюк, А.А. Сикорский, Т.А. Караваєв, В.А. Свидерский // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/6 (60). – С. 12–15.
 187. Караваєв Т.А. Гідрофобність покриттів з водно-дисперсійних фарб та способи її підвищення / Т.А. Караваєв // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – Серія: Технічні науки. – 2014. – № 2. – С. 106–112.
 188. Хаяс Я. Улучшение смачивания подложки покрытиями на водной основе / Я. Хаяс // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 6. – С. 44–49.

189. Кучерина А. Поверхностные добавки от ВУК–Chemie / А. Кучерина // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 11. – С. 36–32.
190. Гусев А.С. Вспомогательные добавки Ciba–EFKA / А.С. Гусев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 1–2. – С. 54–58.
191. Верхованцев В.В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий / В.В. Верхованцев. – М. : ЛКМ-пресс, 2008. – 280 с.
192. Хайлен В. Добавки для водорастворимых лакокрасочных материалов / В. Хайлен. – М. : Пэйнт–Медиа, 2011. – 176 с.
193. France Patent 2807045–A1. Method for preparing water-soluble acrylic copolymers Date of publication / С. Collette, J.P.Michel, M.D. Franco. – October 5, 2001.
194. Караваєв Т.А. Реологія водних дисперсій модифікованих мінеральних наповнювачів / Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський, Л.В. Черняк // Матер. VIII Міжнар. наук.-техн. WEB-конф. [Композиційні матеріали] (березень–квітень 2014 р., м. Київ). – К. : НТУУ «КПІ», 2014. – С. 198–202.
195. Месмер Ш. Создание полимеров для стабилизации пигментов / Ш. Месмер, М. Кноспе, Б. Гёбельт // Украинский лакокрасочный журнал. – 2008. – № 1–2. – С. 52–56.
196. Нагель К. Новая концепция диспергаторов для водных систем / К. Нагель, В. Весселс // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 1–2. – С. 22–25.
197. Караваєв Т.А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський // Вісник Національного технічного університету «ХПІ» : зб. наук. пр. – Серія: Хімія, хімічні технології та екологія. – 2012. – № 32. – С. 116–124.

-
198. Караваєв Т.А. Свойства поверхности каолинов / Т.А. Караваєв, В.А. Свидерский // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 11–16.
 199. Караваєв Т.А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т.А. Merezhko N. Pre-conditions of creation of ecological water–dispersion paints on the basis of Ukrainian raw materials / N. Merezhko, T. Karavayev // Theses of 10th International Commodity Science Conference IComSC'2009 [Current Trends in Commodity Science] (September 17–18, 2009, Poznan). – Poznan : PUE, 2009. – P. 159–160.
 200. Караваєв Т.А. Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювача у водно-дисперсійних фарбах / Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – Серія: Технічні науки. – 2013. – № 4. – С. 141–149.
 201. Краски, покрытия и растворители / под ред. Д. Стойе, В. Фрейтага ; пер. с англ. – СПб. : Профессия, 2007. – 526 с.
 202. Свон П. Основные принципы выбора коалесцента при разработке современных водно-дисперсионных красок / П. Свон // Лакокрасочная промышленность. – 2009. – № 1–2. – С. 24–26.
 203. Загустители для водно-дисперсионных красок. – Режим доступа : <http://www.ua.all.biz/zagustiteli-dlya-vodoemulsionnyh-krasok-bgg1083953>.
 204. Кучерина А. Пеногасители и деаэраторы от ВУК-Chemie / А. Кучерина // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 9. – С. 36–39.
 205. Зауэр Ф. Консерванты для экологически безопасных покрытий / Ф. Зауэр // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 1–2. – С. 70–71.

206. Wright T. Additives Market Report / T. Wright // Coatings World. – P. 34–37. – Режим доступу : <http://shows.coatingsworld.com/articles/2008/01/additives-market-report.php>
207. Судовцова Л. Реологические добавки от ВУК–Chemie / Л. Судовцова // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 10. – С. 28–33.
208. Зализный В. Восковые добавки от ВУК-Chemie / В. Зализный // Украинский лакокрасочный журнал. – 2007. – № 12. – С. 54–60.
209. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий / А.Д. Яковлев. – Л. : Химия, 1989. – 384 с.
210. Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М. : Химия, 1989.
211. Толстая С.Н. Применение поверхностно-активных веществ в лакокрасочной промышленности / С.Н. Толстая, С.А. Шабанова. – М. : Химия, 1976. – 176 с.
212. Handbook of Coatings Additives / Edited by John J. Florio, Daniel J. Miller. – New York : CRC Press, 2004. – 500 p.
213. Соснина С.А. Регулирование взаимодействия компонентов в наполненных лакокрасочных композициях / С.А. Соснина, И.Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 1–2. – С. 54–58.
214. Кошевар В.Д. Органо-минеральные дисперсии. Регулирование их свойств и применение / В.Д. Кошевар. – Минск : Белорус. наука, 2008. – 312 с.
215. Калинская Т.В. Основные направления модифицирования неорганических пигментов / Т.В. Калинская, Л.Н. Иофе // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1977. – № 6. – С. 21–23.

216. Химическое модифицирование поверхности адсорбентов и его влияние на адсорбционные свойства / А.В. Киселев, Н.В. Ковалева, А.Я. Королев, К.Д. Щербакова // Докл. АН СССР. – 1959. – Т. 124. – № 3. – С. 617–620.
217. Киселев А.В. Модифицирование поверхности – химическое. Краткая химическая энциклопедия. – Т. 3 / А.В. Киселев. – М. : Сов. энциклопедия, 1964. – С. 262.
218. Химическая природа поверхности кремнеземов и ее влияние на их адсорбционные и технологические свойства / [И.Е. Неймарк, Г.Б. Будкевич, Т.Н. Бурушкина и др.] // Природные сорбенты. – М. : Наука, 1967. – С. 57–72.
219. Воронков Г.М. О природе связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизированных материалов / Г.М. Воронков, Е.А. Лаская, А.А. Пащенко // Прикладная химия. – 1968. – Т. 38. – № 7. – С. 1430–1487.
220. Мунд С.Л. Некоторые закономерности отдельной и совместной радиационной полимеризации виниацетата и акрилонитрила в адсорбционном слое на поверхности аэросила / С.Л. Мунд, М.А. Брук, А.Д. Абкин // Высокомолекулярные соединения. – Сер. А. – 1976. – Т. 18. – № 12. – С. 2631–2638.
221. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия / А.И. Рейбман. – Л. : Химия, 1982. – 320 с.
222. Михайлова С.С. К вопросу о структуре слоев полимера на твердой поверхности / С.С. Михайлова, И.Д. Кулешова // Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. – К. : Наук. думка, 1972. – С. 113–117.
223. Амелина Е.А. Исследование сцепления между твердыми частицами в жидких средах / Е.А. Амелина, Р.К. Юсупов // Коллоид. журн. – 1975. – Т. 37. – № 2. – С. 332–335.

224. Industrial Inorganic Pigments: Third, Completely Revised Edition / Edited by G. Vuxbaum and G. Pfaff. – Weinheim : Wiley–Vch Verlag GmbH, 2005. – 313 p.
225. Доклад о развитии глобального рынка лакокрасочных материалов // Укр. лакокрасочный журн. – 2007. – № 3. – С. 16–24.
226. Кулешова И.Д. Состояние и перспективы российского рынка минеральных наполнителей для ЛКМ / И.Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 7. – С. 10–13.
227. Karavayev T., Sviderskyi V. Scientific Ground of Water–Dispersion Paints with Mineral Extenders of Ukrainian Origin // Proceedings of the 18th IGWT Symposium [Technology and Innovation for a Sustainable Future: a Commodity Science Perspective] (September 24–28, 2012, Rome, Italy). – Topic: «Commodity Science and Materials Technology». – Editor: Roberto Merli.
228. Галака И. Рынок тонкодисперсного мела Украины / И. Галака. – Режим доступа : <http://mel.it-studio.biz/ru/publikatsii/rynok-tonkodispersnogo-mela-ukrainy.html>
229. Виробництво основних видів промислової продукції за 2003–2013 роки. – Режим доступа : <http://www.ukrstat.gov.ua>
230. Виробництво основних видів промислової продукції по місяцях 2014 року. – Режим доступа : <http://www.ukrstat.gov.ua>
231. Иванов Н.С. Производство и потребление мела / Н.С. Иванов, Н.Ф. Мясников. – Белгород : Полиграф-Интер, 2000. – 263 с.
232. Химическая энциклопедия : в 5 т. – Т. 2 : Даффа-Меди / [ред.-кол. ; И.Л. Кнунянц (глав. ред.) и др.]. – М. : Изд-во Советская энциклопедия, 1990. – 671 с.

-
233. Карбонат кальция – наполнитель и пигмент / [А.К. Валиуллин, Ф.И. Стригунов, А.М. Черкасова и др.] // Неорганические пигменты и наполнители : тезисы докладов Всесоюзного совещания (г. Армянск, 17–19 апреля 1984 г.). – Черкассы : Отделение НИИТЭХИМ, 1984. – С. 104–106.
234. Караваєв Т.А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т.А. Караваєв, В.А. Свідерський, І.В. Земляной // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2012. – № 4. – С. 95–100. – Серія: Технічні науки.
235. Свідерський В.А. Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В.А. Свідерський, Т.А. Караваєв // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2012. – № 2. – С. 102–108. – Серія: Технічні науки.
236. Свойства, область применения и способы производства химически осажденного карбоната кальция / [Е.А. Михайлова, А.Я. Лобойко, А.А. Сахаров и др.] // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 1. – С. 81–84.
237. Применение химически осажденного карбоната кальция и перспективные методы его получения / Е.Н. Михайлова, Н.Б. Маркова, С.И. Авина, И.В. Багрова // Вісник НТУ «ХП» – 2013. – № 47 (1020). – С. 77–80. – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія).
238. Валиуллин А.К. Производство химически осажденного мела / А.К Валиуллин. – М. : НИИТЭХИМ, 1984. – 73 с.
239. Gysau D. Nanofunctional Calcium Carbonate for Architectural Paints / D.Gysau // European Coatings Journal. – 2008. – № 9. – P. 24–29.
240. Lehner F. Modified Calcium Carbonate – A New Generation of Functional Filler [38th International Conference on

- Coatings Technology] / F. Lehner, D. Gysau. – May 21–23, 2007, Czech Republic.
241. Karavayev T. Der ukrainische Farben– und Lackmarkt im Überblick (Lösemittelhaltige Farben dominieren) / T. Karavayev // FARBE und LACK. – 2012. – V10. – P. 6–7.
242. Бердоносів С.С. Промышленный синтез, свойства и практическое применение высокодисперсного карбоната кальция / С.С. Бердоносів, Д.Г. Бердоносів, И.В. Знаменская // Химическая технология. – 2002. – № 8. – С. 2–11.
243. Тарасов Д.А. Роль минеральных наполнителей в производстве водно-дисперсионных лакокрасочных материалов / Д.А. Тарасов, И.Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2006. – № 2. – С. 32–35.
244. Кулешова И.Д. Наполнители в прогрессивном ассортименте лакокрасочных материалов / И.Д. Кулешова, Д.А. Тарасов, Г.Л. Чеботарь // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2008. – № 1–2. – С. 37–43.
245. Природные силикаты: строение, свойства, реакционная способность / Н.Г. Васильев, В.В. Гончарук ; отв. ред. В.Ю. Третинник АН Украины. Ин-т коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского. – К. : Наук. думка, 1992. – 176 с.
246. Stoneback, C. Using Kaolin as a High Performance Coating Additive. PCI / C. Stoneback. – October 1996.
247. Sviderskyi V. Composition and Physico–Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface / V.Sviderskyi, T. Karavayev // Chemistry and Chemical Technology (Scopus Journal). – 2013. – Vol. 7, No. 2. – P. 197–203.
248. Либай Ф. Структурная химия силикатов / Ф. Либай. – М. : Мир, 1988. – 412 с.
249. Куколев Г.В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г.В. Куколев. – М. : Высш. шк., 1966. – 464 с.

-
-
250. Березина Л.А. Применение каолина компании Imerys Minerals в производстве лакокрасочных материалов / Л.А. Березина, З.А. Абдулберов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 1–2. – С. 61.
 251. Особенности электронного строения силикатов / Ю.П. Дидков, И.А. Братов, Ю.М. Романенко, С.П. Долин. – М. : Наука, 1979. – 125 с.
 252. Физическая химия силикатов / под ред. А.А. Пащенко. – К. : Вища шк., 1977. – 384 с.
 253. Овчаренко Ф.Д. Дисперсные минералы в огнетушащих композициях / Ф.Д. Овчаренко, З.Э. Суюнова, Ю.Н. Теодорович. – К. : Наук. думка, 1984. – 158 с.
 254. Миронюк А.В. Реологическое поведение водных суспензий талька / А.В. Миронюк, А.А. Сикорский, Т.А. Караваев, В.А. Свидерский // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – № 6/6 (60). – С. 12–15.
 255. Broom T.T. Origins of Certain Kaolin Pigments and Their Relative Performance in Flat Wall Paints. Mod. Pt. and Ctgs / T.T. Broom. – Jan 1997.
 256. Ashek L. New Generation Kaolin-based Pigment Extenders. PCI / L. Ashek. – March 2003.
 257. McGuffog R. Высокоэффективный наполнитель для лакокрасочных материалов / R. McGuffog // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1997. – № 9. – С. 3–6.
 258. Cuillo P.A. Kaolin Clay: Functional Optical Additives. PCI / P.A. Cuillo, S. Robinson. – Aug 2003.
 259. Irvine E. No Compromise: The Effectiveness of Specialty Ultrafine Kaolin Pigments as TiO₂ Augmenters. Mod. Pt. and Ctgs / E. Irvine. – Jan. 2001.

260. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М. : Моск. гос. ун-т, 1967. – 260 с.
261. Химическая технология керамики и огнеупоров / [П.П. Будников, В.Л. Балкевич, А.С. Бережной и др.] ; под общ. ред. П.П. Будникова, Д.Н. Полубояринова. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1972. – 552 с.
262. Караваєв Т.А. Математичні моделі для розрахунку щільності упаковки наповнювачів у лакофарбовому покритті / Т.А. Караваєв, В.І. Денисенко // Матер. І Міжнар. наук.-практ. інтернет-конф. [Актуальні проблеми теорії і практики експертизи товарів] (18–20 березня 2014 р., м. Полтава). – Полтава : ПУЕТ, 2014. – С. 165–168.
263. Караваєв Т.А. Вплив щільності упаковки наповнювачів на експлуатаційні властивості водно-дисперсійних покриттів / Т.А. Караваєв // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – № 3/6 (69). – С. 47–50.
264. Андруцкая О.М. Инновации от Bang & Borsomeg для водных ЛКМ / О.М. Андруцкая // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2012. – № 1–2. – С. 34–37.
265. Шахназарова С.Л. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии / С.Л. Шахназарова, В.В. Кафаров. – М. : Высш. шк., 1985. – 327 с.
266. Зедгинидзе И.Г. Планирование эксперимента для исследования многокомпонентных систем / И.Г. Зедгинидзе. – М. : Наука, 1976. – 390 с.
267. Гордон А. Спутник химика / А. Гордон, Р. Форд. – М. : Мир, 1976. – 541 с.
268. Физико-химические основы композиции «Неорганическое вяжущее – стекловолокно» / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, В.С. Клименко, А.П. Паславская. – К. : Вища шк., 1979. – 256 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Класифікація ВД ЛФМ та системи покриттів для внутрішніх стін і стель згідно з ДСТУ EN 13300:2012

Ознаки класифікації	Класифікаційні групування	Норма	
Загальна класифікація			
Призначення	– Декорування; – спеціальні властивості		
Хімічний тип зв'язувальної речовини	– Гідралічне вапно, цемент, силікат; – акрилова смола, вінілова смола, алкідна смола, епоксидна смола, співполімери		
Додаткова класифікація			
За ступенем блиску	– Глянцевий; – середній глянець; – матовий; – глибоко матовий	Кут виміру	Блиск
		60° 60 85 85 85	≥ 60 < 60 ≥ 10 < 10 < 5
За розміром частинок (зернистість)	– Дрібнозернисті; – середньозернисті; – крупнозернисті; – грубозернисті	до 100 мкм до 300 мкм до 1500 мкм понад 1500 мкм	
За стійкістю до воло- гого стирання	– Клас 1; – клас 2; – клас 3; – клас 4; – клас 5	< 5 мкм після 200 циклів стирання; ≥ 5 мкм та < 20 мкм після 200 циклів стирання; ≥ 20 мкм та < 70 мкм після 200 циклів стирання; < 70 мкм після 40 циклів стирання; ≥ 70 мкм після 40 циклів стирання	
За коефіцієнтом конт- растності (покривності) для білих і світлих сис- тем покриттів	– Клас 1; – клас 2; – клас 3; – клас 4	≥ 99,5 ≥ 98,0 та < 99,5 ≥ 95,0 та < 98,0 < 95,0	
Інші критерії класи- фікації	– Стійкість до забруднення; – стійкість до грибків і водоростей; – адгезія у вологих умовах; – стійкість до утворення тріщин під час висихання; – можливість дезінфекції; – легкість очищення; – вміст органічних розчинників/ співрозчинників (коалесцентів)		

**Класифікація ЛФМ та системи покриттів
для зовнішніх мінеральних і бетонних поверхонь
згідно з ДСТУ EN 1062-1:2012**

Ознаки класифікації	Класифікаційні групування	Норма	
<i>Опис</i>			
За типом середовища	– Водорозчинні; – органорозчинні		
За хімічним типом зв'язувальної речовини	– Акрилова смола, алкідна смола, бітум, цемент, хлоркаучук, епоксидна смола, гідравлічне вапно, поліестер, силікат, силіконова смола, поліуретан, полівінілова смола		
<i>Класифікація</i>		<i>Класи</i>	
За ступенем блиску (G)	G ₁ – глянцевий; G ₂ – середній глянець; G ₃ – матовий	Кут виміру	Блиск
		60°	≥ 60
		60	< 60
		85	≥ 10
		85	< 10
За товщиною сухої плівки (E)	E ₁	≤ 50 мкм	
	E ₂	> 50 мкм	
	E ₃	≤ 100 мкм	
		> 100 мкм	
		≤ 200 мкм	
E ₄	> 200 мкм		
	≤ 400 мкм		
E ₅	> 400 мкм		
За розміром частинок (зернистість) (S ₁)	S ₁ – дрібнозернисті;	< 100 мкм	
	S ₂ – середньозернисті;	< 300 мкм	
	S ₃ – крупнозернисті;	< 1500 мкм	
	S ₄ – грубозернисті	> 1500 мкм	

Закінчення дод. 2

Ознаки класифікації	Класифікаційні групування	Норма	
За паропроникністю (V)		г/(м ² · добу)	Значення дифузії, еквівалентне товщині повітряного шару (S _d)
	V ₀	Не регламентується	
	V ₁ – високий;	> 150	≥ 0,14
	V ₂ – середній;	≤ 150	< 1,4
	V ₃ – низький	> 15	< 0,14
		≤ 15	≥ 1,4
За водопроникністю (W)	W ₀	Не регламентується	
	W ₁ – високий;	> 0,5	
	W ₂ – середній;	≤ 0,5	
	W ₃ – низький	> 0,1	
		≤ 0,1	
За здатністю перекривати тріщини (A)		мкм	За швидкості в мм/хв
	A ₀	Не регламентується	
	A ₁	> 100	–
	A ₂	> 250	0,05
	A ₃	> 500	0,05
	A ₄	> 1250	0,5
	A ₅	> 2500	0,5
За проникністю щодо діоксиду карбону (C)		г/(м ² · добу)	Значення дифузії, еквівалентне товщині повітряного шару (S _d)
	C ₀	Не регламентується	
	C ₁	< 5	> 50

Технічні характеристики змочувачів і диспергаторів для наповнювачів і пігментів ВДФ

Назва	Виробник	Хімічний склад	Амінне число, мг КОН/г	Кислотне число, мг КОН/г	Густина г/см ³	Масова частка нелетких речовин, %	Рекомендоване дозування, мас. % від	
							Наповнювачів	ТіО ₂
Axilat 32S	Hexion, Чехія	Розчин натрієвої солі поліакрилової кислоти		pH 8,3	1,26	40	0,25–1	
Orotan 731 A ER	Dow	Розчин натрієвої солі гідрофобного акрилового співполімеру	–	pH 10,5	1,10	25		
ВУК-151		Розчин алкіл амонієвої солі поліфункціонального полімеру з аніонним характером	–	–	1,09	40	0,5–1	1,5–2
ВУК-154	ВУК, Німеччина	Розчин амонієвої солі співполімеру акрилової кислоти	–	–	1,16	42	0,5–1	1,5–2
ВУК-155/35		Розчин натрієвої солі співполімеру акрилової кислоти	125	25	1,19	35	0,5–1	1,5–2
ANTI-TERRA-250		Розчин алкіл амонієвої солі кислотного полімеру з високою молекулярною масою (з ефектом керованої флокуляції)	41	46	1,07	70	1–1,5	1,5–3,0
Disperbyk		Розчин алкіл амонієвої солі низькомолекулярного полімеру, що містить полікарбонову кислоту	85	85	1,08	50	0,8–1,2	1,5–2,5

Закінчення дод. 3

Назва	Виробник	Хімічний склад	Амінне число, мг КОН/г	Кислотне число, мг КОН/г	Густина г/см ³	Масова частка нелетких речовин, %	Рекомендоване дозування, мас. % від	
							Наповнювачів	TiO ₂
Disperbyk-180		Алкіламонієва сіль співполімеру з кислотними групами	94	94	1,08	81	5–10	1,5–2,5
Disperbyk-184		Розчин високомолекулярного блок-співполімеру зі спорідненістю до пігментних груп	15	–	1,09	52	15–20	4–6
Disprex A40	Basf, Німеччина	Розчин амонієвої солі акрилового співполімеру	–	pH 7,5		43	0,5–	2
Disprex N40		Розчин натрієвої солі акрилового співполімеру	–	pH 8,0		45	0,5–	2

**Характеристичні смуги поглинання плівкоутворювачів і модифікаторів
та систем на їх основі**

Ucar DL 450 (смуга / інтенсивність, ум. од.)	Axilat 32S	Ucar DL 450 + Axilat 32S	ГКЖ-11к	Ucar DL 450 + ГКЖ-11к	IE-2404	Ucar DL 450 + IE-2404	Axilat 32S + ГКЖ-11к
	-	3340 / 54	3205 / 45	3359 / 143	3438 / 29	3390 / 59	3356 / 18
3027 / 34		3060 / 162		3060 / 44		3060 / 24	
2957 / 80	2971 / 63	3027 / 80		3026 / 64		3027 / 38	2966 / 87
2932 / 76	2927 / 66	2957 / 99	2964 / 143	2957 / 104	2948 / 110	2958 / 91	
2872 / 45		2872 / 91		2873 / 77	2860 / 84	2932 / 84	
-	2278 / 52		2359 / 38	2248 / 9		2872 / 53	
1730 / 128	1711 / 69	1945 / 7	2340 / 35				
-	1664 / 63	1733 / 104		1731 / 138	1733 / 116	1730 / 126	1653 / 28
1601 / 27	1597 / 85	1601 / 59	1656 / 69	1601 / 50	1683 / 116	1601 / 30	1560 / 83
-	1541 / 99	1563 / 59		1582 / 50			
-	1510 / 102				1522 / 83		
-		1493 / 68		1493 / 60	1456 / 83	1493 / 40	1413 / 121
1439 / 35	1452 / 71	1452 / 95		1452 / 102		1452 / 70	
1453 / 63		1395 / 67	1385 / 113	1393 / 78	1383 / 95		
-	1374 / 62	1262 / 88	1266 / 101	1255 / 111	1269 / 118	1269 / 90	1270 / 102
-	1309 / 80	1165 / 100		1162 / 123	1141 / 122	1159 / 110	
1258 / 51	1233 / 84	1115 / 69		1114 / 88		1115 / 100	
-		1066 / 72		1066 / 75	1078 / 120	1069 / 102	1023 / 137
1162 / 90	1105 / 85	1029 / 59		1027 / 83			
1116 / 41	1017 / 35						

Закінчення дод. 4

Ucar DL 450 (смуґа / інтенсивність, ум. од.)	Axilat 32S	Ucar DL 450 + Axilat 32S	ГКЖ-11к	Ucar DL 450 + ГКЖ-11к	IE-2404	Ucar DL 450 + IE-2404	Axilat 32S + ГКЖ-11к
	інтенсивність, ум. од.)						
1067 / 45	816 / 32	962 / 32	995 / 133	908 / 20	850 / 40	850 / 40	928 / 63
–	808 / 17	808 / 17		857 / 59	765 / 70	765 / 70	
–	841 / 22	841 / 22		761 / 67	700 / 90	700 / 90	886 / 56
761 / 35	761 / 70	761 / 70	770 / 104	700 / 97	554 / 16	554 / 16	775 / 123
700 / 79	701 / 96	701 / 96	668 / 42	550 / 20	557 / 12	557 / 12	

Додаток 5

**Зміна положення та інтенсивність смуг поглинання карбонатів (КНН)
у системах з Axilat 32S і Ucar DL 450**

Вихідний КНН (смуґа / інтенсивність, ум. од.)	Без промивання водою		Після промивання водою	
	КНН + Axilat 32S	КНН + Ucar DL 450	КНН + Axilat 32S + Ucar DL 450	КНН + Ucar DL 450
3439 / 15 (H ₂ O)	3423 / 8	3439 / 14	3427 / 14	3422 / 9
2958 / 20 (C–H)	–	2958 / 18	–	–
2873 / 19 (C–H)	2873 / 10	2873 / 18	2923 / 12	2922 / 10
2512 / 26 (C–H)	2512 / 19	–	2873 / 14	2873 / 11
1797 / 60 C=H	1797 / 37	1797 / 53	2513 / 25	2512 / 21
1731 / 59 C=H	–	1731 / 57	2359 / 9	1797 / 42 (17)
1428 / 129 (CO ₃)	1433 / 132	1428 / 127	1797 / 50(18)	1429 / 137
874 / 114 (CO ₃)	874 / 107	874 / 108	1429 / 135	1086 / 27
712 / 82 (CO ₃)	712 / 60	712 / 79	1086 / 34	874 / 102
			874 / 107	712 / 45
			712 / 64	

**Зміна положення та інтенсивність смуг поглинання карбонатів (КНН)
у системах з ГКЖ-11к, а також Usar DL 450 та ІЕ-2404**

Вихідний КНН (смуга / інтенсивність, ум. од.)	КНН + ГКЖ-11к	КНН + ГКЖ-11к (після промивання водою)	КНН + ГКЖ-11к + Usar DL 450	КНН + ГКЖ-11к + Usar DL 450 (після промивання водою)	КНН + ІЕ-2404	КНН + ІЕ-2404 (після промивання водою)
3422 / 25	3441 / 6	3422 / 5	3422 / 16	3422 / 7	3423 / 8	3440 / 11
2982 / 12	–	2986 / 6	3027 / 9	–	–	2978 / 14
2917 / 11	2817 / 7	–	2958 / 27	–	–	–
2873 / 18	2873 / 8	2873 / 10	2925 / 30	2922 / 7	2924 / 14	2924 / 15
2512 / 35	2512 / 12	2512 / 21	2873 / 24	2873 / 8	2876 / 12	2873 / 13
2359 / 7	–	–	2513 / 30	2512 / 16	2513 / 20	2513 / 23
1797 / 68 (32)	1797 / 39 (19)	1797 / 42 (21)	2359 / 16	–	–	–
1429 / 14	1429 / 143	1429 / 128	2341 / 12	–	–	–
1086 / 51	1037 / 29	1082 / 32	1798 / 57 (16)	1797 / 37 (16)	1799 / 55 (18)	1798 / 54 (190)
875 / 134	874 / 115	1037 / 31	1732 / 64 (10)	–	–	–
848 / 32	–	874 / 110	1428 / 135	1428 / 128	1428 / 134	1429 / 136
712 / 92	712 / 57	–	1032 / 60	1037 / 25	1123 / 46	1269 / 84
		712 / 62	874 / 115	874 / 101	1082 / 46	1119 / 46
			712 / 88	712 / 5	874 / 119	1033 / 70
					799 / 27	874 / 115
					771 / 27	798 / 27
					712 / 77	775 / 26
						712 / 73

**Зміна положення та інтенсивність смуг поглинання каолінів (КС-1 просянівський)
у системах з Axilat 32S і Ucar DL 450**

Вихідний КС-1 (смуга / інтенсив- ність, ум. од.)	Без промивання водою			Після промивання водою	
	КС-1 + + Axilat 32S	КС-1 + + Ucar DL 450	КС-1 + + Axilat 32S + + Ucar DL 450	КС-1 + + Ucar DL 450	КС-1 + + Axilat 32S + + Ucar DL 450
3694 / 101	3694 / 110	3695 / 78	3695 / 83	3694 / 78	3694 / 102
3619 / 98	3619 / 109	3619 / 75	3620 / 76	3619 / 75	3619 / 98
3436 / 29	3460 / 42	3440 / 25	3436 / 15	3436 / 18	3436 / 29
1635 / 7	–	2958 / 30	2958 / 31	2958 / 8	–
1115 / 107	1115 / 113	2929 / 32	2933 / 30	2929 / 9	2926 / 4
1008 / 112	1008 / 117	2873 / 17	2873 / 17	–	2847 / 2
912 / 110	912 / 118	1731 / 40	1731 / 38	1731 / 12	1944 / 3
789 / 40	796 / 47	1453 / 24	1453 / 23	–	1821 / 3
754 / 36	754 / 36	1116 / 94	1115 / 90	1158 / 91	1727 / 4
697 / 55	696 / 55	1032 / 125	1032 / 114	1031 / 112	1631 / 18
536 / 58	536 / 46	1008 / 124	1007 / 116	1008 / 113	1111 / 105
		911 / 100	911 / 95	911 / 103	1032 / 112
		789 / 25	789 / 24	795 / 29	912 / 113
		755 / 25	758 / 24	754 / 25	789 / 42
		700 / 40	700 / 30	697 / 31	754 / 39
		537 / 76	535 / 66	537 / 63	696 / 50
					539 / 49

**Зміна положення та інтенсивність смуг поглинання каолінів (КС-1 просянівський)
у системах з ГКЖ-11к, а також Usar DL 450 та ІЕ-2404**

Вихідний КС-1 (смуга / інтенсивність, ум. од.)	КС-1 + + ГКЖ-11к	КС-1 + + ГКЖ-11к (після промивання водою)	КС-1 + + ГКЖ-11к + + Usar DL 450	КС-1 + + ГКЖ-11к + + Usar DL 450 (після промивання водою)	КС-1 + + ІЕ-2404	КС-1 + + ІЕ-2404 (після промивання водою)
3694 / 109	3695 / 85	3695 / 84	3696 / 73	3695 / 78	3695 / 79	3695 / 85
3619 / 104	3620 / 78	3619 / 81	3619 / 72	3619 / 79	3619 / 75	3619 / 78
3436 / 30	—	—	3423 / 34	3450 / 14	—	—
2922 / 5	2917 / 4	2917 / 3	3027 / 17	—	—	—
2851 / 3	2851 / 2	—	2957 / 50	—	2967 / 6	2969 / 7
1941 / 3	—	—	2924 / 59	2922 / 10	—	2923 / 8
1824 / 3	—	—	2872 / 33	—	—	—
1635 / 7	—	—	2853 / 34	2852 / 5	2847 / 4	2851 / 5
1115 / 115	1115 / 93	1115 / 93	1732 / 72 (45)	1731 / 15 (6)	—	—
1008 / 121	1029 / 113	1033 / 112	1454 / 77 (24)	1427 / 36 (10)	—	—
912 / 118	1009 / 110	1008 / 107	1032 / 119	1115 / 95	1271 / 31 (7)	1272 / 36 (7)
789 / 40	913 / 94	912 / 96	1009 / 118	1031 / 115	1115 / 89 (20)	1115 / 96 (20)
754 / 32	793 / 22	789 / 23	912 / 107	1008 / 114	1032 / 109	1031 / 116
697 / 50	754 / 19	754 / 20	795 / 37	912 / 96	1009 / 107	1008 / 114
645 / 8	697 / 29	695 / 33	757 / 30	795 / 26	912 / 86	912 / 92
536 / 58	—	—	699 / 30	754 / 20	796 / 24	796 / 26
469 / 54	533 / 64	538 / 66	—	696 / 32	755 / 19	755 / 22
431 / 45	469 / 55	468 / 59	537 / 47	644 / 7	695 / 28	695 / 30
	429 / 30	429 / 34	469 / 27	537 / 60	—	—
			—	468 / 52	538 / 45	538 / 48
				—	468 / 50	469 / 54
					430 / 32	

Наукове видання

КАРАВАЄВ Тарас Анатолійович

ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНІ ФАРБИ: ТОВАРОЗНАВЧА ОЦІНКА

Монографія

Редактор Т.В. Москалюк
Комп'ютерне верстання Л.І. Власової
Дизайн обкладинки Т.В. Матвієнко

Формат 60x84/16. Ум. друк. арк. 14,88. Тираж 150 пр. Зам. 649.

Видавець і виготовлювач

Київський національний торговельно-економічний університет
вул. Кіото, 19, м. Київ-156, Україна, 02156

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи серія ДК № 4620 від 03.10.2013 р.