

УДОСКОНАЛЕННЯ СПОЖИВЧИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ НЕПРОДОВОЛЬЧИХ ТОВАРІВ

УДК 7.05:667.621.2

**Тарас КАРАВАЄВ,
Валентин СВІДЕРСЬКИЙ**

ЕСТЕТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ З ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

Наведено результати дослідження білизни та жовтизни як найважливіших показників естетичних властивостей лакофарбових покриттів. Доведено, що найбільш дієвим способом підвищення естетичних властивостей покриттів є введення до складу фарб пігментного діоксиду титану. Застосування наповнювачів із високою білизою в складі розроблених водно-дисперсійних фарб незначно підвищують естетичні властивості.

Ключові слова: водно-дисперсійні фарби, покриття, естетичні властивості, білизна, жовтизна.

Зважаючи на екологічність, відсутність у складі шкідливих розчинників, зручність отримання покриттів, легкість колірування та інші переваги, водно-дисперсійні фарби набувають все більшого розповсюдження на ринку України [1–3].

Якість водно-дисперсійних фарб проявляється через властивості покриттів на їх основі. Для споживача одними з основних є естетичні властивості, які характеризуються білизою та жовтизою. Білий колір асоціюється з чистотою, свіжістю, новизною покриття й виробу. Жовтизна може зумовлюватися наявністю домішок у складі наповнювачів, їх дисперсністю тощо.

На сьогодні українські виробники виготовляють водно-дисперсійні фарби з використанням наповнювачів закордонного виробництва, переважно кальцитів виробництва Туреччини, які імпортуються в Україну значними партіями [4].

Україна володіє потужною сировинною базою каолінів і карбонатів. Вони є перспективними мінеральними наповнювачами й широко використовуються у виробництві композиційних матеріалів, але не застосовуються у складі водно-дисперсійних фарб. Проведені нами дослідження показали, що за більшістю параметрів українські каоліни й карбонати не поступаються кращим закордонним аналогам (за виключенням білизни) і є перспективними для застосування у складі водно-полімерних систем [5–8].

Постійне подорожчання нафти та паливно-мастильних матеріалів, політика Уряду України на підвищення ввізного мита призводить до зростання ціни на імпортовану сировину, а отже й на готові лакофарбові матеріали. Саме тому, перехід вітчизняних виробників водно-дисперсійних фарб на використання доступної місцевої сировини як наповнювачів є актуальним.

Мета статті – провести оцінювання естетичних властивостей покриттів, отриманих із водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних мінеральних наповнювачів і запропонувати раціональні способи їх покращення.

Об'єкти дослідження – покриття на основі розроблених водно-дисперсійних фарб із мінеральними наповнювачами осадового походження українських родовищ – первинні каоліни та крейди. За результатами досліджень [5–8] обрано: серед *силікатних* – збагачені каоліни марки КС-1 Просянівського родовища (виробник – ТОВ "Проско Ресурси", м. Просяна Дніпропетровської обл.) і Глуховецького (ЗАТ "Глуховецький каоліновий комбінат", м. Глухівці Вінницької обл.); серед *карбонатних* – крейди осадового походження виробництва ПАТ "Слов'янський крейдо-вапняний завод" (Шидлівське родовище, смт Черкаське, Слов'янського р-ну Донецької обл., марка ММС-2) та ЗАТ "Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів" (м. Новгород-Сіверський Чернігівської обл., марка ММС-1). Як наповнювачі з підвищеною білизнаю обрано хімічно осажену крейду виробництва ТОВ "Реактив" (м. Слов'янськ Донецької обл.) та воластоніт виробництва ЗАТ "Геоком" (Калузька обл., Росія). Як білий пігмент використано діоксид титану марки *Crimea TiOx-230* виробництва ПрАТ "Кримський титан" (м. Армянськ, АР Крим).

Вимірювання білизни й жовтизни проведено на спектрофотометрі *Techkon SP 820λ* фірми *Fisher Bioblock Scientific* при стандартному джерелі освітлення D65 (денне світло, кольорова температура 6504 К), кут спостереження – 10°. Точність вимірювання – 0.01.

Білизна та жовтизна покриттів розрахована приладом, виходячи із тристимульних координат кольору X , Y , Z . Білизну розраховано за формулою Бергера (1):

$$W_B = Y + 3.452 \cdot Z - 3.908 \cdot X, \quad (1)$$

де W_B – білизна за Бергером;

X , Y , Z – тристимульні координати кольору;
3.452 та 3.908 – коефіцієнти для D65, 10°.

Індекс жовтизни покриттів розраховано відповідно до стандарту ASTM E313 за формулою (2) [9]:

$$YI = 100 (C_x X - C_z Z) / Y, \quad (2)$$

де YI – індекс жовтизни за ASTM E313;

X, Y, Z – трестимульні координати кольору, виміряні приладом;

C_x, C_z – коефіцієнти для D65, 10° – 1.3013 та 1.1498 відповідно.

Розроблено склади водно-дисперсійних фарб на основі українських природних крейд і каолінів, а також хімічно осадженої крейди як мінеральних наповнювачів. Ступінь наповнення для карбонатів становив 30, 40, 50, 60, 65 та 70 мас. %, для каолінів – 30, 40, 50 та 60 мас. %.

Покриття на основі хімічно осадженої крейди мають значно вищу білизну й нижчу жовтизну порівняно з природною осадовою крейдою (табл. 1). Це пояснюється вищою білизною хімічно осадженої крейди у вихідному стані та меншою кількістю фарбувальних домішок (оксиди заліза, титану тощо) [8].

Таблиця 1

Естетичні властивості покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатних наповнювачів

Вид наповнювача, виробник, марка	Ступінь наповнення, мас. %	Білизна, од.	Індекс жовтизни за ASTM E313
Природна осадова крейда, Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів, ММС-1	30	11.5	30.0
	40	8.6	32.4
	50	12.3	29.4
	60	37.6	18.9
	65	47.0	15.0
	70	48.4	15.2
Природна осадова крейда, Слов'янський крейдо-вапняний завод, ММС-2	30	11.1	29.3
	40	8.2	31.8
	50	12.1	31.4
	60	25.9	24.4
	65	31.3	22.2
	70	38.7	19.7
Хімічно осаджена крейда, ТОВ "Реактив"	30	66.3	6.9
	40	77.0	5.8
	50	80.0	5.4
	60	80.7	5.1
	65	81.4	4.7
	70	83.3	4.5

Зі зростанням ступеня наповнення водно-дисперсійних фарб на основі природної крейди зростає білизна покриттів і знижується жовтизна. Виняток становить збільшення від 30 до 40 мас. %.

Зазначені явища можна пояснити тим, що максимальне світлорозсіювання на одиницю кількості матеріалу має місце для частинок з діаметром, дещо меншим ніж довжина хвилі падаючого світла. Це твердження відноситься до розсіювання на одиничній частинці, тобто коли світло розсіюється кожною частинкою. У плівці-покритті оптимальний для світлорозсіювання розмір частинок не сильно відрізняється при низьких ступенях наповнення (у досліді – до 50 мас. %). Зростання світлорозсіювання (а отже й білизни) відбувається у високо наповнених (пігментованих) покриттях через значне наближення частинок наповнювача одна до одної. Факт зниження білизни при наповненні 40 мас. % може пояснюватися тим, що зростання розсіювання світла від збільшення кількості частинок менше, ніж збільшення розсіювання від зростання щільності упаковки частинок наповнювача в покритті.

Білизна покриттів на основі крейди Новгород-Сіверського ЗБМ зростає майже на 40 од. При цьому жовтизна знизилася майже на 17 од. при цих же ступенях наповнення. Білизна покриттів на основі крейди Слов'янського КВЗ зросла більше ніж на 30 од., а жовтизна знизилася майже на 12 од.

Покриття на основі крейди ММС-1 Новгород-Сіверського ЗБМ загалом мають вищу білизну й нижчу жовтизну порівняно з покриттями на основі крейди ММС-2 Слов'янського КВЗ (рис. 1).

У випадку застосування природної крейди більш суттєве зростання білизни та зниження жовтизни покриттів спостерігається при ступенях наповнення 60, 65 і 70 мас. %. Це можна пояснити наближенням і перевищенням критичної об'ємної концентрації пігменту, суттєвим зростанням щільності упаковки частинок у покритті, що зумовлює підвищення розсіювання світла і, як наслідок, зростання білизни. Підвищення білизни також зумовлюється зростанням світлорозсіювання на гранях порожнин і повітряних включень у більшій мірі, ніж на окремих частинках.

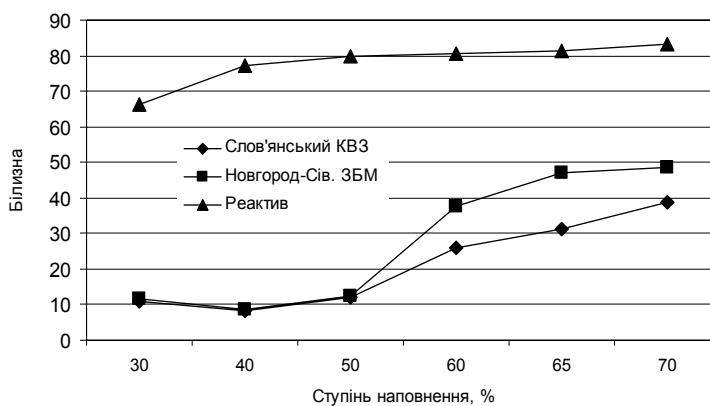


Рис. 1. Залежність білизни покриттів від ступеня наповнення карбонатами водно-дисперсійних фарб

Суттєве зростання білизни для карбонатних наповнювачів на основі природної крейди встановлено при підвищенні ступеня наповнення від 50 до 65 мас. % (рис. 2).

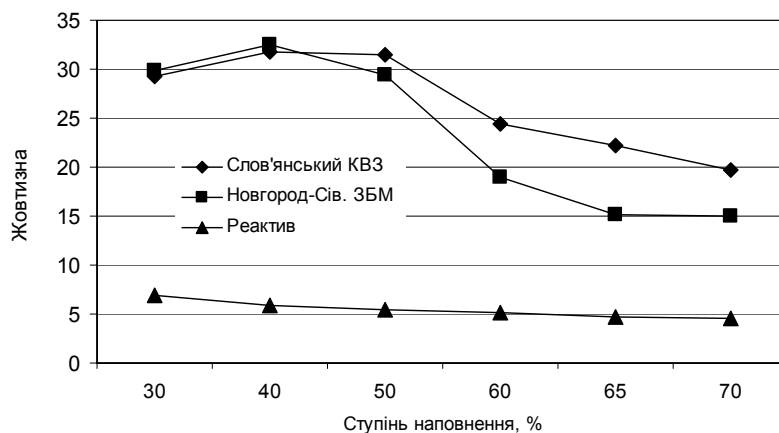


Рис. 2. Залежність жовтизни покриттів від ступеня наповнення карбонатами водно-дисперсійних фарб

У вихідному стані крейди Новгород-Сіверського ЗБМ та Слов'янського КВЗ мають практично однакову білизну, тому вища білизна покриттів на основі крейди першого виробника зумовлена вищою дисперсністю (середній розмір частинок 3.2 мкм проти 3.8 мкм у Слов'янського КВЗ) [7]. Більша дисперсність забезпечує кращий розподіл наповнювача в полімерній матриці після формування покриття, а отже – кращу здатність до розсіювання світла, що зумовлює вищу білизну.

Покриття з водно-дисперсійних фарб на основі хімічно осадженої крейди виробництва ТОВ "Реактив" мають значно вищу білизну і нижчу жовтизну порівняно з покриттями на основі природної осадової крейди. При найнижчому ступені наповнення 30 мас. % ця різниця становить 55 од. по білизні та 23 од. по жовтизні. При максимальному ступені наповнення різниця суттєво скорочується. На відміну від природної крейди при застосуванні хімічно осадженої підвищення білизни залежно від зростання ступеня наповнення є незначним.

Естетичні властивості покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі каолінів вітчизняних родовищ характеризуються значно нижчою білизною та вищою жовтизною порівняно з покриттями на карбонатних наповнювачах (табл. 2).

Покриття на основі каолінів із низьким ступенем наповнення мають від'ємне значення білизни, що дає право говорити швидше про жовтизну. Лише при наповненні 60 мас. % покриття мають позитивне, хоча й низьке значення білизни для просянівського та глуховецького каоліну, що є значно нижчим порівняно з природною крейдою. Вища білизна покриття на основі просянівського каоліну зумовлена такою у вихідному стані.

**Естетичні властивості покриттів із водно-дисперсійних фарб
на основі вітчизняних каолінів**

Ступінь наповнення, мас. %	Білизна, од.		Індекс жовтизни	
	Каоліни з родовища			
	Просянівське	Глуховецьке	Просянівське	Глуховецьке
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

Отримані значення білизни покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі природних мінеральних наповнювачів не можуть задовольнити вимоги сучасного споживача. Розповсюдженим способом збільшення значення білизни покриттів є застосування білих пігментів, зокрема TiO_2 , який суттєво підвищує світлорозсіювання через співвимірний з довжиною хвилі розмір частинок.

Досліджено вплив додавання TiO_2 на естетичні властивості водно-дисперсійних фарб при загальному ступені наповнення фарб 50 мас. %. Мінеральна частина композиції включала каолін чи крейду як наповнювач і діоксид титану як пігмент у кількості від 2.5 до 10 мас. % із кроком 2.5 мас. %.

Додавання діоксиду титану до складу водно-дисперсійних фарб дає змогу суттєво підвищити естетичні властивості покриттів на їх основі (рис. 3).

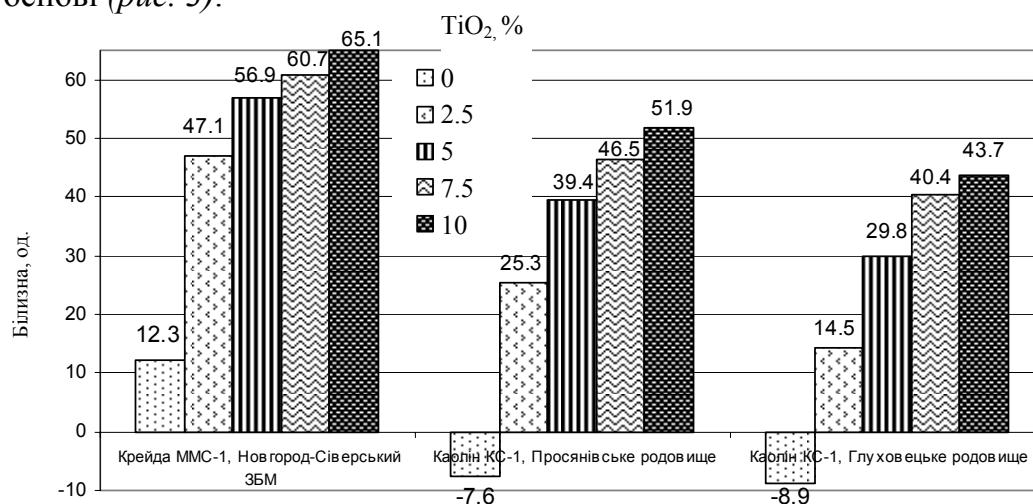


Рис. 3. Залежність білизни покриттів від вмісту TiO_2

Найбільше підвищення білизни покриттів встановлено при додаванні 2.5 мас. % діоксиду титану. Збільшення його вмісту до 5 мас. % підвищує білизна покриттів на основі крейди на 10 од., а на каолінах просянівському й глуховецькому на 14 і 15 од. відповідно. Подальше

збільшення вмісту пігменту на кожні 2.5 мас. % не суттєво впливає на підвищення білизни покриттів.

Аналогічно додавання діоксиду титану впливає на зниження жовтизни покриттів: найбільша дія встановлена при вмісті 2.5 мас. % (рис. 4). Подальше його підвищення практично не знижує жовтизну покриттів із крейдою і не суттєво для покриттів із каолінами.

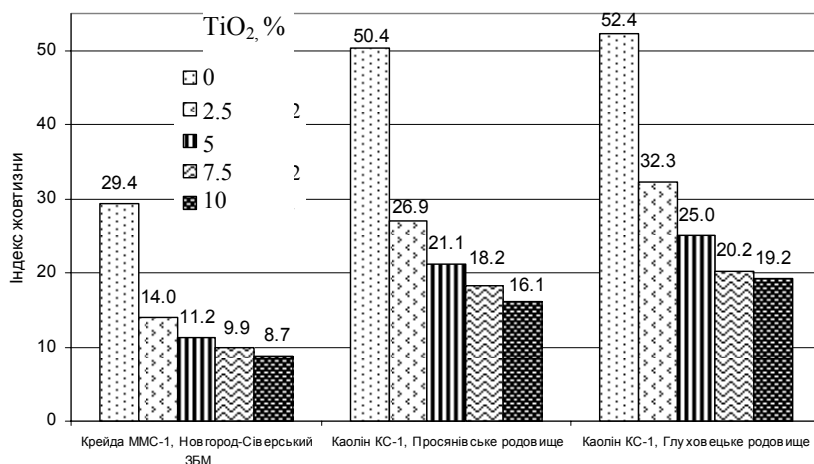


Рис. 4. Залежність жовтизни покриттів від вмісту TiO_2

Зважаючи на високу білизну інших мінеральних наповнювачів (хімічно осадженої крейди та воластоніту), досліджено їхній вплив на підвищення естетичних властивостей покриттів у сумішах з природними крейдою та каолінами із загальним наповненням композицій 50 мас. %.

Додавання до складу водно-дисперсійних фарб хімічно осадженої крейди в кількості 10–15 мас. % від вмісту наповнювача, яким є переважно крейда ММС-1, не суттєво впливає на підвищення білизни покриттів (рис. 5). При додаванні 20 мас. % білизна підвищується більше ніж у 2 рази. Проте майже аналогічного ефекту вдається досягти при додаванні вдвічі меншої кількості воластоніту, білизна якого у вихідному стані становить 97 мас. % проти 93 мас. % у хімічно осадженої крейди.

При вмісті хімічно осадженої крейди 50 мас. % від всієї кількості карбонатного наповнювача білизна покриттів підвищується більше ніж у 4 рази порівняно з вихідним значенням і майже в 2 рази порівняно з вмістом 20 мас. %. Проте водно-дисперсійні фарби з таким високим вмістом хімічно осадженої крейди дають покриття з низькими фізико-механічними властивостями, що обмежує їх практичне застосування. Аналогічного ефекту щодо підвищення білизни (і пропорційним зниженням індексу жовтизни) вдається досягти при додаванні 2.5 мас. % діоксиду титану до композицій на основі природної крейди.

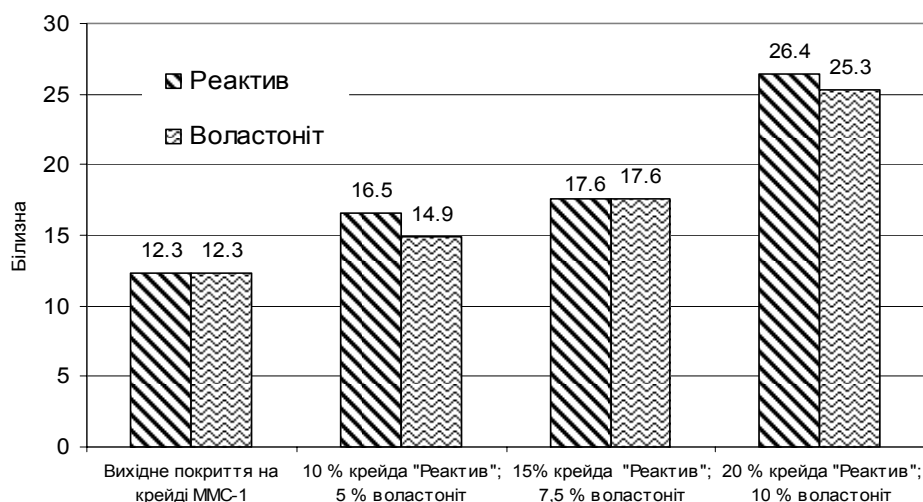


Рис. 5. Білізна покриттів на основі крейди MMC-1 Новгород-Сіверського ЗБМ залежно від вмісту хімічно осадженої крейди ТОВ "Реактив" та воластоніту

Дещо іншу динаміку визначених показників виявлено при заміні каоліну просянівського марки КС-1 на хімічно осаджену крейду, зважаючи на вищу білізну у вихідному стані та покриттях. При заміні 25 мас. % каоліну хімічно осадженою крейдою виробництва ТОВ "Реактив" білізна покриттів практично не підвищилася порівняно з покриттями на 100-процентному каоліні, а жовтизна знизилася на 1 од. (табл. 4). Заміна 50 мас. % каоліну уможлиблює підвищення білізни покриттів майже на 10, а жовтизну знизити на 9 од.

Таблиця 4

Показники естетичних властивостей покриттів із водно-дисперсійних фарб (загальний ступінь наповнення 50 мас. %)

Вміст хімічно осадженої крейди, мас. % від наповнювача	Білізна, од.	Індекс жовтизни
0	-7.6	50.4
25	-8.7	49.5
50	1.0	40.6
75	29.5	24.3

Зовнішній вигляд покриттів навіть при вмісті у композиції 50 мас. % хімічно осадженої крейди незадовільний. Лише заміна 75 мас. % каоліну просянівського на хімічно осаджену крейду дає змогу отримати прийнятні за зовнішнім виглядом покриття й підвищити білізну до 30 од., знизивши при цьому жовтизну до 24 од. Такий високий вміст хімічно осадженої крейди в сумішах з каоліном є економічно недоцільним, оскільки майже аналогічного ефекту вдається досягти введенням 2.5 мас. % діоксиду титану до складу водно-дисперсійних фарб.

Отже, основним і найбільш дієвим способом підвищення білизни й зниження жовтизни покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі природних каолінів і карбонатів як мінеральних наповнювачів є введення пігментного діоксиду титану, що також уможливило суттєво підвищити покривність, покращити реологічні властивості, зручність нанесення тощо розроблених водно-дисперсійних фарб. Результати цих досліджень буде наведено у наступних публікаціях.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *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.
2. *Karavayev T.* Цsemittelhaltige Farben dominieren / T. Karavayev // FARBE und LACK. — 2012. — Vol. 10. — P. 6—7.
3. *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.
4. *Караваєв Т.* Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. Караваєв, В. Свідерський // Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". — 2011. — № 2 (12). — С. 18—26.
5. *Караваєв Т.* Порівняльна оцінка властивостей карбонатних наповнювачів водно-дисперсійних фарб / Т. Караваєв, В. Свідерський // Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". — 2010. — № 2. — С. 164—170.
6. *Караваєв Т. А.* Дисперсність і структура каолінів українських родовищ / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Кераміка: наука и жизнь. — 2012. — № 1—2. — С. 4—10.
7. *Свідерський В. А.* Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В. А. Свідерський, Т. А. Караваєв // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. Сер. Технічні науки. — 2012. — № 2. — С. 102—108.
8. *Караваєв Т. А.* Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Вісн. Нац. техн. ун-ту "ХПІ" : зб. наук. пр. Сер. Хімія, хімічні технології та екологія. — 2012. — № 32. — С. 116—124.
9. ASTM E313–10. Standard Practice for Calculating Yellowness and Whiteness Indices from Instrumentally Measured Color Coordinates. — Way of access : <http://www.astm.org/Standards/E313.htm>.

Стаття надійшла до редакції 26.07.2012.

Караваєв Т., Свидерский В. Эстетические свойства покрытий из водно-дисперсионных красок. Приведены результаты исследований белизны и желтизны как наиболее важных показателей эстетических свойств лакокрасочных покрытий. Показано, что наиболее действенным способом повышения эстетических свойств покрытий является введение в состав красок пигментного диоксида титана. Применение наполнителей с высокой белизной в составе разработанных водно-дисперсионных красок дает возможность незначительно повысить эстетические свойства.

Ключевые слова: водно-дисперсионные краски, покрытия, эстетические свойства, белизна, желтизна.

Karavayev T., Sviderskyi V. Aesthetic properties of coatings from water-dispersion paints. The article contains the results of research of water-dispersion paints mineral fillers and pigments influence on coatings whiteness and yellowness. Aesthetic properties of coatings were evaluated according to the degree of filling of water-dispersion paints with carbonates (30, 40, 50, 60, 65 and 70 wt. %) and with kaolins (30, 40, 50 and 60 wt. %). The whiteness was calculated by Berger formula, yellowness index was calculated according to ASTM E313. Data of tri-stimulus color coordinates was obtained on a spectrophotometer Techkon SP 820λ (illuminant D65, observation 10°).

It has been identified that whiteness increased and yellowness decreased with enhancement degree of coatings filling. Coatings from water-dispersion paints with carbonate have higher whiteness than with kaolin. When the content of natural chalk MMC-1 of Novgorod-Siverskyi Plant of Buildings Materials increases from 30 to 70 wt. % the coatings whiteness increases for more than 35 units from 11.5 to 48.4, and yellowness index reduces for almost 17 units. When filling with chalk MMC-2 of Sloviansk Chalk-Lime Plant the increase of coatings whiteness is smaller by 10 units and yellowness index smaller by 5 units.

Coatings based on chemically precipitated chalk have a significantly higher whiteness (83.3 at 70 wt. % filling) and lower yellowness (4.5), due to its higher whiteness in the initial state (93 %). When using chemically precipitated chalk rise of coatings whiteness not so strongly depends on degree of filling increase, unlike natural chalk and kaolin.

Coatings from water-dispersion paints based on kaolin Proslanivskyi mark KC-1 have higher whiteness and lower yellowness compared with coatings based on kaolin Glukhovetskyi KC-1, which can be explained by higher whiteness and dispersion of first mentioned in the initial state.

The most significant growth of coatings whiteness is observed at 60–70 wt. % content of carbonates and 50–60 wt. % content of kaolin, which can be explained by increased light scattering due to maximum packing density of the filler particles in the coating.

Significantly improve the aesthetic properties of coatings based on water-dispersion paints allows adding of 2.5 wt. % TiO_2 pigment, representing 35 units during the application of chalk MMC-1 of Novgorod-Siversk and 33 units with kaolin Proslanivskyi mark KC-1. The increase of TiO_2 content up to 5 wt. % the coatings whiteness based on natural chalk increase by 10 units and based on kaolin proslanivskyi and glukhovetskyi by 14 and 15 units accordingly. Further increase of pigment content per 2.5 wt. % does not significantly affect on increase of coatings whiteness. Maximum coatings whiteness at 10 % TiO_2 content was 65 units in mixed with carbonate filler MMC-1 mark, and with kaolin Proslanivskyi and Glukhovetskyi – 52 and 44 units accordingly.

Adding the fillers with high whiteness (chemically precipitated chalk, wollastonite) mixed with natural fillers (kaolin, chalk) into water-dispersion paints allow only marginally increase the aesthetic properties of coatings.

These data obtained allow us to adjust the aesthetic properties of coatings with water-dispersion paints in a wide range by varying the content of mineral fillers, adding TiO_2 pigment, fillers with high whiteness while providing high performance characteristics of coatings.

Key words: water-dispersion paints, aesthetic properties, coatings, whiteness, yellowness.