

**Тарас КАРАВАЄВ,
Валентин СВІДЕРСЬКИЙ**

МІЦНІСТЬ ПЛІВОК З ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ, НАПОВНЕНИХ КАРБОНАТАМИ І КАОЛІНАМИ

Досліджено показники міцності покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі карбонатів і каолінів українських родовищ. Визначено оптимальне співвідношення карбонатів різного фракційного складу та каолінів як наповнювачів водно-дисперсійних фарб для отримання покриттів із високими показниками міцності.

Ключові слова: водно-дисперсійні покриття, наповнювачі, карбонати, каоліни, крейда, міцність на розрив.

© Тарас Караваєв, Валентин Свідерський, 2013

Караваев Т., Сви́дєрський В. Прочность пленок из водно-дисперсионных красок, наполненных карбонатами и каолинами. Исследованы показатели прочности покрытий из водно-дисперсионных красок на основе карбонатов и каолинов украинских месторождений. Определено оптимальное соотношение карбонатов разного фракционного состава и каолинов как наполнителей водно-дисперсионных красок для получения покрытий с высокими показателями прочности.

Ключевые слова: водно-дисперсионные покрытия, наполнители, карбонаты, каолины, мел, прочность на разрыв.

Постановка проблеми. Міцність лакофарбових покриттів характеризується певними показниками: межа міцності плівки при розтягуванні, відносне видовження при розриві, модуль пружності. Однак ці показники не є константами, оскільки залежать від температури, тривалості дії деформуючої сили, швидкості та виду деформації тощо. Проте вони є вкрай важливими для визначення таких показників якості покриттів, як розтріскування та відшаровування плівки [1].

В Україні вже проводилися дослідження фізико-механічних властивостей покриттів, наповнених карбонатами та каолінами [2]. Однак вони стосуються покриттів на органічних розчинниках. Ця робота продовжує цикл публікацій, присвячених розробці водно-дисперсійних фарб із вітчизняними мінеральними наповнювачами та оцінці властивостей покриттів на їх основі [3].

Мета – визначення показників міцності водно-дисперсійних покриттів на основі вітчизняних карбонатів і каолінів.

Матеріали та методи. *Об'єкт дослідження* – водно-дисперсійні фарби різної об'ємної концентрації наповнювачів (ОКН), отримані з використанням вітчизняних карбонатів і каолінів, як найбільш перспективних для застосування за проведеними дослідженнями [4–9].

Як плівкоутворювач водно-дисперсійних фарб використано стил-рол-акрилову латексну дисперсію аніонного типу марки *Ucar DL 450* виробництва *Dow Chemical*, призначену для покриттів усередині та зовні приміщень і яка може бути високо наповненою. Для покращення плівкоутворення як коалесцент застосовано дипропілен-гліколевий моно-*n*-бутиловий ефір *Dowanol DPnB*, який відносять до гідрофобних коалесцентів зі здатністю до зниження поверхневого натягу. Його вміст у всіх водно-дисперсійних фарбах становив 4 мас. % від дисперсії.

Диспергування наповнювачів у середовищі плівкоутворювача здійснено з використанням натрієвої солі поліакрилової кислоти (*Axilat 32S*) у кількості 0.4–0.5 % маси наповнювача. Гідроксиетилцелюлозу *Cello-size QP 30000 H* у кількості 0.3–0.4 мас. % використано як загусник фарб залежно від виду наповнювачів, їх співвідношення та ОКН фарби. Вміст сухих речовин в отриманих фарбах становив 55–58 мас. %.

Дослідження показників міцності проведено на вільних плівках за ГОСТ 18299–72 [10]. Оскільки міцність може суттєво залежати від товщини покриття, для отримання вільних плівок водно-дисперсійні фарби наносили на поліетилен аплікатором однакової товщини мокрої плівки 400 мкм, що відповідало товщині сухої плівки 140±10 мкм. Це уможливило нівелювати вплив товщини плівки на значення показ-

ників міцності. Після нанесення покриття висушували за однакових нормальних умов і звичайної циркуляції повітря протягом семи діб. За цей час у покриттях із водно-дисперсійних фарб проходять основні фізико-хімічні процеси плівкоутворення, а самі покриття набувають основних фізико-механічних властивостей, що дає змогу порівняти вплив різних наповнювачів на ці показники. Проте максимальної міцності на розрив покриття набувають через 28–30 діб.

Випробування проведено на розривній машині з електронним динамометром *Mecmesin* типу *AFG 1000N* компанії *Fisher Bioblock Scientific* на базі Спеціалізованої лабораторії з питань експертизи та досліджень Міністерства доходів і зборів України.

Розрахунок межі міцності плівки при розтягуванні для кожного одиничного зразка, відносного видовження покриття при розриві та модуля пружності проведено за ГОСТ 18299–72 [10].

Результати дослідження. Розроблено склад водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних каолінів і карбонатів як наповнювачів. Основний критерій – ОКН – як найважливіший параметр, що характеризує рецептуру водно-дисперсійної фарби та покриття на її основі. Цей показник для розроблених фарб на основі осадової крейди становив від 30 до 70 % із кроком 10 %.

При значеннях ОКН, близьких до критичної об'ємної концентрації наповнювача (КОКН), показники міцності лакофарбових плівок і покриттів зростають, а після досягнення – різко знижуються. Для більш точного встановлення КОКН досліджено фарби з ОКН 55, 58, 62 та 65 %. Водно-дисперсійні фарби на основі каолінів і хімічно осадженої крейди отримано з ОКН 30, 40, 50 та 60 %, оскільки ці матеріали не використовуватимуться у водно-дисперсійних фарбах як самостійні наповнювачі, а лише в сумішах із осадовою крейдою для створення максимальної упаковки частинок наповнювача в покритті.

У випадку застосування карбонатних наповнювачів міцність покриттів із водно-дисперсійних фарб залежить від ОКН і походження наповнювача (*таблиця*). При низьких ступенях наповнення (ОКН 30 і 40 %) різниця міцності на розрив покриттів із різними карбонатами є незначною. Міцність зростає в низці наповнювачів марки ММС-1 ПрАТ "Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів" (*далі* – Н.-Сіверський ЗБМ), наповнювача для норпластів ПрАТ "Слов'янська індустріальна спілка "Сода" (*далі* – СІС "Сода"), марки ММС-2 ПрАТ "Слов'янський крейдо-вапняний завод" (*далі* – Слов'янський КВЗ), хімічно осадженої крейди ТОВ "Реактив". При ОКН 50 % і вище найбільшу міцність серед природних крейд мають покриття з наповнювачем для норпластів СІС "Сода", а найнижчу – Н.-Сіверського ЗБМ.

Міцність на розрив покриттів, наповнених осадовою крейдою, значно вища, ніж наповнених хімічно осадженою. При низьких ступенях наповнення ця різниця є незначною, а при ОКН вище 50 % – суттєвою. Це пояснюється значно вищою маслоємністю хімічно осадженої крейди (57 г/100 г) порівняно з осадовою (21–23 г/100 г) [6].

Таблиця 1

**Значення показників міцності водно-дисперсійних покриттів
на основі карбонатів**

Наповнювач	Межа міцності на розрив (σ), МПа	Відносне видовження при розриві (L), %	Модуль пружності (E), МПа
ОКН 30 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	1.88	837.5	0.22
Слов'янський КВЗ	1.55	825.3	0.19
СІС "Сода"	1.60	840.0	0.19
ТОВ "Реактив"	1.70	416.3	0.41
ОКН 40 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	2.46	321.3	0.77
Слов'янський КВЗ	1.85	438.5	0.42
СІС "Сода"	2.02	527.5	0.38
ТОВ "Реактив"	2.25	58.8	3.83
ОКН 50 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	3.38	27.9	12.33
Слов'янський КВЗ	2.70	31.8	8.49
СІС "Сода"	3.83	32.5	11.78
ТОВ "Реактив"	1.77	24.4	7.26
ОКН 55 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	3.62	16.7	21.71
Слов'янський КВЗ	3.82	15.8	24.18
СІС "Сода"	4.51	16.9	26.70
ТОВ "Реактив"	1.23	8.4	14.64
ОКН 60 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	4.32	7.5	57.59
Слов'янський КВЗ	4.73	10.6	44.55
СІС "Сода"	5.43	11.5	47.22
ТОВ "Реактив"	0.94	3.1	30.32
ОКН 65 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	4.06	4.6	87.83
Слов'янський КВЗ	4.27	4.4	96.97
СІС "Сода"	4.53	5.6	80.89
ТОВ "Реактив"	–	–	–
ОКН 70 %			
Н.-Сіверський ЗБМ	2.75	3.1	88.62
Слов'янський КВЗ	2.60	2.8	92.86
СІС "Сода"	3.15	3.2	98.44
ТОВ "Реактив"	–	–	–

Максимум міцності на розрив для всіх наповнювачів спостерігається при наближенні до КОКН: Н.-Сіверського ЗБМ – 4.81 МПа, Слов'янського КВЗ – 5.10 МПа (ОКН 58 %); СІС "Сода" – 5.43 МПа при ОКН 60 %. Із зростанням міцності покриттів знижується показник їх відносного видовження при розриві, а отже – еластичність. Найвище значення цього показника отримано при ОКН 30 %, а найменше – при 70 %. Для всіх значень ОКН відносне видовження при розриві покриттів, наповнених природною осадовою крейдою, є в 1.3–7.3 раза вищим порівняно з хімічно осадженою крейдою.

Покриттям із водно-дисперсійних фарб, наповненим природною осадовою крейдою різних виробників, властива суттєва різниця еластич-

ності при низьких ОКН, яка практично нівелюється при високих. Найвище значення показника відносного видовження при ОКН 30 % для Слов'янського КВЗ з наповнювачем СІС "Сода". Найбільша різниця відносного видовження при розриві встановлена для ОКН 40 %. Зростання еластичності покриттів залежно від виду карбонатного наповнювача описується рядом: ТОВ "Реактив", Слов'янський КВЗ, Н.-Сіверський ЗБМ, СІС "Сода".

Із збільшенням ОКН підвищується модуль пружності внаслідок зростання межі міцності покриттів на розрив і зниження відносного видовження. Цей показник при ОКН 30 % є практично однаковий для всіх покриттів, наповнених природною осадовою крейдою, та в 2 рази нижчий, ніж хімічно осадженою крейдою.

Значення модуля пружності для покриттів, наповнених природною крейдою, зростає зі зростанням ОКН. Покриття, наповнені крейдою ММС-1 Н.-Сіверського ЗБМ, мають найвищий модуль пружності при ОКН 30 і 40 % через високу міцність і незначну еластичність порівняно з іншими. Це пояснюється найменшим розміром частинок і найвищою однорідністю за дисперсністю цього наповнювача, що забезпечує рівномірний розподіл у полімерній матриці покриття, проте не дає змоги створити міцний каркас через відсутність фракції з крупних частинок при більш високих ОКН.

Покриття з водно-дисперсійних фарб, наповнених каолінами, мають вищу міцність порівняно з карбонатами. При зростанні ОКН спостерігається майже лінійне збільшення межі міцності на розрив покриттів залежно від марки й родовища каоліну (рис. 1).

Зростання міцності на розрив покриття з різними каолінами представлено рядом: глуховецький КС-1; просянівський П-2; просянівський КС-1. Найвищу міцність покриттів у останньому випадку можна пояснити найменшим розміром частинок і найбільшою однорідністю за дисперсним складом порівняно з іншими.

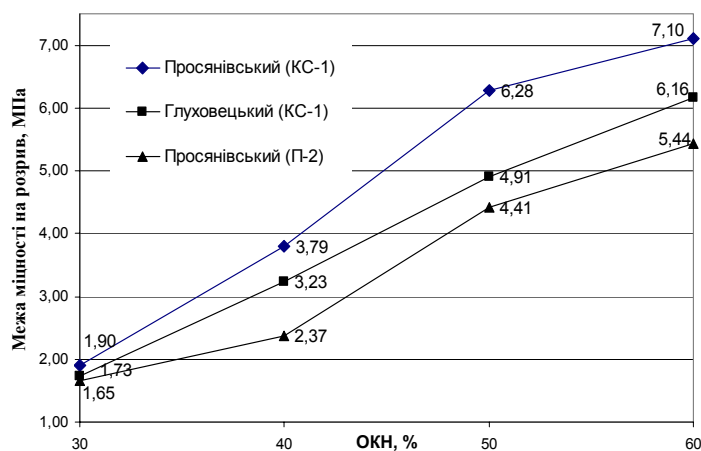


Рис. 1. Межа міцності на розрив покриттів із водно-дисперсійних фарб із різною ОКН на основі каолінів

Покриття на основі каолінів мають нижчу еластичність порівняно з карбонатами (рис. 2). При високих ступенях наповнення (ОКН 50 і 60 %) відносне видовження при розриві незначною мірою залежить від виду застосованого каоліну.

Однотимчасне використання різних за дисперсністю та формою частинок наповнювачів у складі водно-дисперсійних фарб уможливило отримати покриття з вищими фізико-механічними властивостями порівняно із застосуванням кожного наповнювача самостійно.

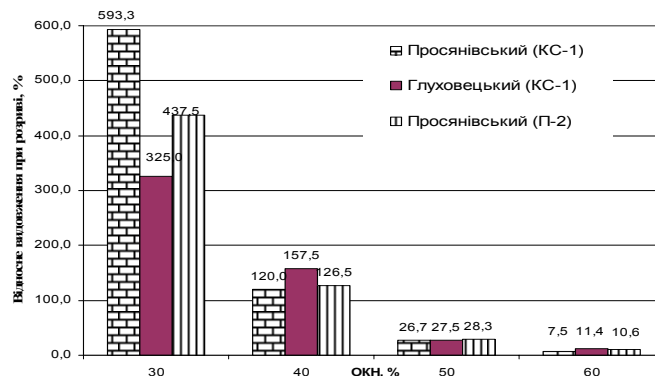


Рис. 2. Відносне видовження при розриві покриттів із водно-дисперсійних фарб із різною ОКН на основі каолінів

Максимальну міцність на розрив покриттів із водно-дисперсійних фарб за різної ОКН вдається отримати для суміші карбонатних наповнювачів при співвідношенні 85 : 15 мас. % крейди з більшим розміром частинок до менших (рис. 3). При сумісному застосуванні крейди Слов'янського КВЗ та Н.-Сіверського ЗБМ (середній розмір частинок 2 мкм і 1 мкм відповідно) та наповнювача для норпластів СІС "Сода" (середній розмір частинок 1.8 мкм) і крейди Н.-Сіверського ЗБМ значення міцності на розрив перевищують міцність у випадку застосування кожного із наповнювачів окремо.

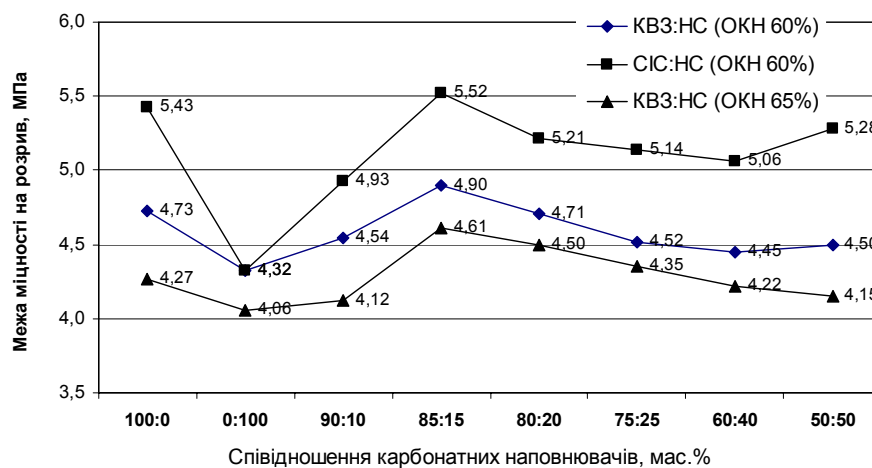


Рис. 3. Межа міцності на розрив покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі карбонатних наповнювачів

Покриття із суміші крейд СІС "Сода" і Н.-Сіверського ЗБМ при ОКН 60 % мають вищу міцність порівняно із сумішшю Слов'янського КВЗ і Н.-Сіверського ЗБМ.

Наведені дані показують, що покриття на основі каолінів мають вищу міцність на розрив порівняно з карбонатами. Введення до 30 мас. % каоліну до сумішів із карбонатами в складі водно-дисперсійних фарб позитивно впливає на покращення фізико-механічних властивостей покриттів і дає можливість підвищити межу міцності на 0.9 МПа. При збільшенні вмісту каоліну до 40 і 50 мас. % у суміші з крейдою спостерігається різке зниження міцності на розрив (рис. 4).

Межа міцності на розрив покриттів із сумішшю наповнювачів є вищою при застосуванні каоліну просянівського марок КС-1, КНФ-86, КВФ-90 (рис. 5). Додавання цих каолінів останнього у кількості 20–30 мас. % дає можливість підвищити міцність на розрив покриттів порівняно із сумішшю карбонатів.

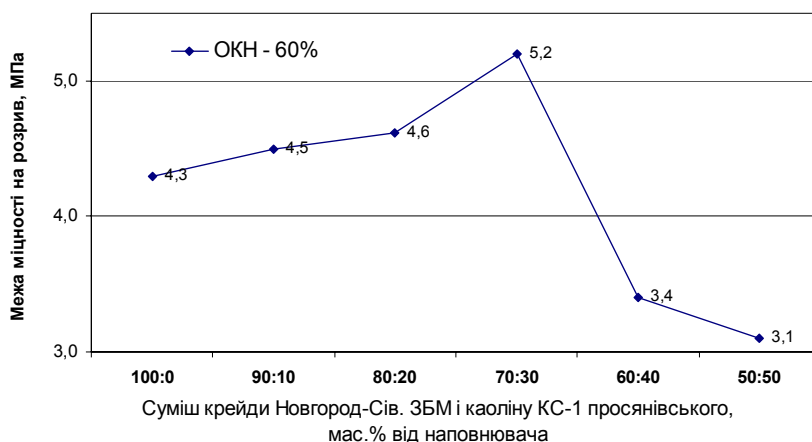


Рис. 4. Межа міцності на розрив покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі суміші крейди та каоліну

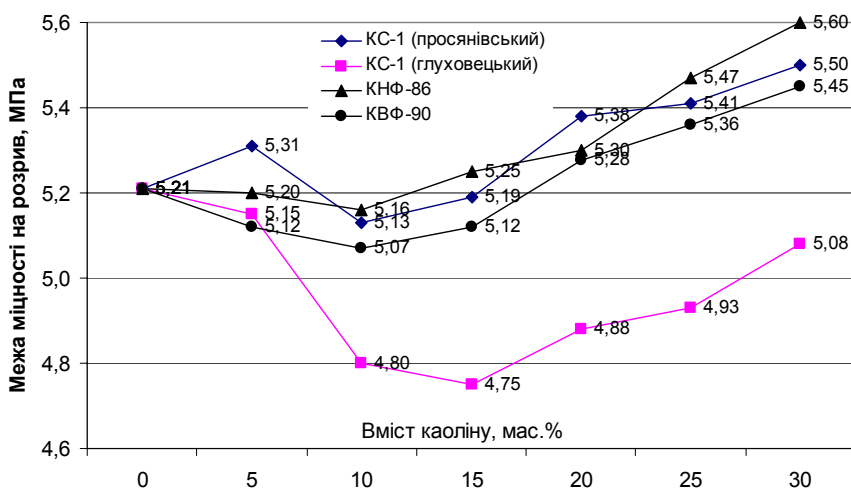


Рис. 5. Межа міцності на розрив покриттів із водно-дисперсійних фарб на основі суміші карбонатних наповнювачів СІС "Сода": Н.-Сіверський ЗБМ (80:20 мас. %) та каоліну (ОКН 60 %)

Додавання глуховецького каоліну знижує міцність покриттів, що пояснюється значним вмістом частинок крупного розміру (понад 15 мкм), які можуть суттєво впливати на структуру покриття.

Висновки. Поєднання декількох наповнювачів із різною дисперсністю і формою частинок дає змогу отримати основний скелет із крупних частинок карбонатного наповнювача, проміжки між якими будуть заповнені дрібнішими частинками іншого карбонатного наповнювача та пластинчастими частинками каоліну. Таке сполучення наповнювачів уможливорює отримати максимальну упаковку частинок у покритті – тим самим суттєво підвищити їх фізико-механічні та експлуатаційні властивості та знизити собівартість за рахунок зменшення вмісту полімерної дисперсії. Введення каоліну до складу водно-дисперсійних фарб сприяє зниженню пористості, підвищує технологічні та ергономічні властивості, зокрема покращує реологію систем, полегшує нанесення.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. *Карякина М. И.* Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. — М. : Химия, 1988. — 272 с.
2. *Мережко Н. В.* Властивості та структура наповнених кремнійорганічних покриттів / Н. В. Мережко : монографія — К. : Київ. держ. торг.-екон. ун-т, 2000. — 257 с.
3. *Караваєв Т.* Естетичні властивості покриттів з водно-дисперсійних фарб / Т. Караваєв, В. Свідерський // Міжнар. наук.-практ. журн. "Товари і ринки". — 2012. — № 2. — С. 180—190.
4. *Свідерський В. А.* Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В. А. Свідерський, Т. А. Караваєв // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. — 2012. — № 2. — С. 102—108. — (Серія : "Технічні науки").
5. *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. — 2012. — № 32. — С. 116—124. — (Серія : "Хімія. Хімічні технології та екологія").
6. *Караваєв Т. А.* Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський, І. В. Земляной // Вісн. Черкаського держ. технол. ун-ту. — 2012. — № 4. — С. 95—100. — (Серія : Технічні науки).
7. *Караваєв Т. А.* Дисперсність і структура каолінів українських родовищ / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Керамика: наука и жизнь. — 2012. — № 1—2 (15—16). — С. 4—10.
8. *Sviderskyi V., Karavayev T.* Composition and Physical-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface / V. Sviderskyi, T. Karavayev // Chemistry and Chemical Technology Journal (Scopus Journal). — 2013. — Vol. 7, N 2. — P. 197—203.
9. *Караваєв Т. А.* Свойства поверхности каолинов / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Техника и технология силикатов. — 2013. — Т. 20, № 4. — С. 11—16.

10. ГОСТ 18299–72. Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении относительного удлинения при разрыве и модуля упругости. — [Введ. 1974—01—01]. — М. : Изд-во стандартов, 1972. — 11 с.

Стаття надійшла до редакції 21.10.2013.

Karavayev T., Sviderskyi V. Strength of coating from water-dispersion paint filled with carbonates and kaolins.

Background. The strength of the paint coatings is characterized by strength tensile point, percent elongation at rupture, coefficient of elasticity. They are essential for the determination of such coatings parameters, as resistance to cracking and flaking. This article continues a series of publications devoted to the development of water-dispersion paints with mineral fillers of Ukrainian origin and testing of coatings properties based on it.

The purpose of the article is estimation of strength properties of water-dispersion coatings based on Ukrainian carbonate and kaolins.

Material and methods. Object of study are the created water-dispersion paints with different fillers volume concentration (FVC) on the base of Ukrainian carbonates and kaolins. The styrene-acrylic dispersion Ucar DL 450 was used as the film-former in water-dispersion paints. The strength tests were performed on tensile-testing machine with an electronic dynamometer Mecmesin AFG 1000N by Fisher Bioblock Scientific.

Results. The strength of water-dispersion paint coatings increases according to use the carbonate fillers in such line: chemically precipitated chalk, chalk grade MMC-1, chalk grade MMC-2, carbonate filler for norplasts. Maximum tensile strength is observed when approaching the critical FVC. Filled by kaolin coatings have higher strength compared with carbonates. The maximum tensile strength of the coating from water-dispersion paints with different FVC manage to get in a mixture of carbonate fillers with the ratio of 85 wt. % chalk with bigger particle size (carbonate filler for norplasts) to 15 wt. % chalk with smaller particle size (MMC-1). Adding from 20 to 30 wt. % of kaolins grade KC-1, КНФ-86 і КВФ-90 produced by LLC "Proscos Resursy" combined with carbonates in water-dispersion paints increases the tensile strength of coatings.

Conclusion. The optimum ratio of different fractional composition of carbonate and kaolin as filler water-dispersion paints provides a coating with high tensile strength, the basic framework of it will form big particles of carbonate filler with spaces filled with smaller particles other carbonate filler and lamellar particles of kaolin.

Key words: water-dispersion coatings, fillers, carbonate, kaolin, chalk, tensile strength.

REFERENCES

1. *Karyakina M. I.* Ispytanie lakokrasochnykh materialov i pokrytiy / M. I. Karyakina. — М. : Khimiya, 1988. — 272 s.
2. *Merezhko N. V.* Vlastyvosti ta struktura napovnenykh kremniyorhanichnykh pokryttiv / N. V. Merezhko : monohrafiya. — К. : Kyiv. derzh. torh.-ekon. un-t, 2000. — 257 s.
3. *Karavayev T.* Estetychni vlastyvosti pokryttiv z vodno-dyspersiynykh farb / T. Karavayev, V. Sviderskyi // Mizhnar. nauk.-prakt. zhurn. "Tovary i rynky". — 2012. — № 2. — S. 180—190.
4. *Sviderskyi V. A.* Dyspersnist ta struktura karbonatnykh napovnyuvachiv dlya vodno-dyspersiynykh farb / V. A. Sviderskyi, T. A. Karavayev // Visn. Cherkaskoho derzh. tekhnol. un-tu. — 2012. — № 2. — S. 102—108. — (Seriya: "Tekhnichni nauky").
5. *Karavayev T. A.* Osoblyvosti khimichnoho skladu ta struktury vitchyznyanykh i zakordonnykh karbonatnykh napovnyuvachiv / T. A. Karavayev, V. A. Sviderskyi // Visn. nats. tekhn. un-tu "KHPI" : zb. nauk. pr. — 2012. — № 32. — S. 116—124. — (Seriya: "Khimiya. Khmichni tekhnolohii ta ekolohiya").
6. *Karavayev T. A.* Vlastyvosti poverkhni karbonatnykh napovnyuvachiv / T. A. Karavayev, V. A. Sviderskyi, I. V. Zemlyanoy // Visn. Cherkaskoho derzh. tekhnol. un-tu. — 2012. — № 4. — S. 95—100. — (Seriya: Tekhnichni nauky).

7. Karavayev T. A. Dyspersnist i struktura kaoliniv ukrainskykh rodovyshch / T. A. Karavayev, V. A. Sviderskyi // *Keramyka: nauka i zhyzn.* — 2012. — № 1—2 (15—16). — S. 4—10.
8. Sviderskyi V., Karavayev T. Composition and Physical-Chemical Properties of Ukrainian Kaolins Surface // *Chemistry and Chemical Technology.* — 2013. — Vol. 7, N 2. — P. 197—203.
9. Karavayev T. A. Svoystva poverkhnosti kaolinov / T. A. Karavayev, V. A. Sviderskyi // *Tekhnika i tekhnologiya silikatov.* — 2013. — Vol. 20, № 4. — P. 11—16.
10. GOST 18299–72. Materialy lakokrasochnye. Metod opredeleniya predela prochnosti pri rastyazhenii, odnosytnogo udlineniya pri razryve i modul'ia uprugosti : — Vved. 1974—01—01]. — M. : Izd-vo standartov, 1972. — 11 s.