

**Тарас КАРАВАЄВ,
Валентин СВІДЕРСЬКИЙ**

ПОРІВНЯЛЬНА ОЦІНКА ВЛАСТИВОСТЕЙ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ

Водно-дисперсійні фарби широко застосовуються в будівництві для зовнішнього та внутрішнього опоряджування. Такі матеріали повинні не тільки декоративно оздоблювати будинки та споруди, а й захищати будівлі від дії вологи, сонячного проміння, механічних і хімічних пошкоджень. Рецептури водно-дисперсійних фарб достатньо складні й можуть містити 10–20 різних компонентів, однак використання їх дає змогу позбавитися від негативного впливу токсичних і

© Тарас Караваєв, Валентин Свідерський, 2010

пожежонебезпечних розчинників (толуолу, ксилолу, уайт-спіриту, ацетону та ін.), які при затвердінні незворотно випаровуються в атмосферу, шкідливо впливаючи на екологію довкілля [1; 2]. Значні переваги водно-дисперсійних фарб також обумовлюються зручністю у використанні, можливістю полімеризації при кімнатній температурі, високими споживчими властивостями покриттів тощо. На сьогодні екологічно безпечні водно-дисперсійні фарби займають лідируючі позиції на ринку ремонтно-оздоблювальних робіт у розвинених країнах світу. В Україні останніми роками також зросли обсяги їх виробництва й застосування.

Водно-дисперсійні фарби – багатокомпонентна система, яка складається з плівкоутворювача та різних наповнювачів, пігментів, спеціальних добавок. До останніх належать емульгатори, які сприяють утворенню крапель лакофарбової композиції у воді, стабілізатори дисперсії, загусники, антисептики, біоциди та ін. [1].

У формуванні якості сучасних водно-дисперсійних фарб велике значення мають наповнювачі – дрібнодисперсні неорганічні сполуки з нижчим коефіцієнтом заломлення, ніж у пігментів, які майже не розчиняються у середовищі, де їх застосовують. Вони є інертними до плівкоутворювачів, надають і покращують деякі технологічні характеристики фарб, збільшують їхній об'єм (ступінь наповнення) і відрізняються від білих пігментів нижчим коефіцієнтом відбиття.

Донедавна наповнювачі вводилися здебільшого для зниження вартості лакофарбових товарів і виконували пасивну функцію заповнення вільного простору. Проте вони можуть бути активними компонентами, а саме виконувати модифікуючі функції, зміцнювати (армувати) та регулювати блиск покриття, покращувати механічні характеристики тощо. Як наповнювачі водно-дисперсійних фарб застосовують силікати, карбонати, діоксид кремнію, кремнієві кислоти, сульфати та ін., середній розмір яких більший, ніж у пігментів, і становить 1–100 мкм.

Ураховуючи тенденції розвитку виробництва та споживання водно-дисперсійних фарб в Україні, актуальним є пошук якісної доступної вітчизняної сировини з метою заміни імпортованих аналогів. Основу сировинної бази для розробки сучасних водно-дисперсійних фарб різного цільового призначення з поліпшеними споживчими властивостями становитимуть мінеральні наповнювачі вітчизняного походження – силікати й карбонати (зокрема крейда). Результати проведених нами порівняльних досліджень та обґрунтування перспектив застосування силікатних наповнювачів (зокрема вітчизняних каолінів Просянівського та Глуховецького родовищ) у виробництві сучасних водно-дисперсійних фарб подано в публікаціях [3; 4].

Мета роботи – порівняльні дослідження властивостей крейди українського виробництва з карбонатами турецького походження та визначення перспектив використання вітчизняної сировини як наповнювача сучасних водно-дисперсійних фарб.

Наповнювачі на основі природної крейди знайшли широке застосування на вітчизняних підприємствах за рахунок поширення крейדיх кар'єрів в Україні та ближньому зарубіжжі. Основна частка їх імпортується із Туреччини, де вихідною сировиною слугує мармурова крихта. Наповнювачі, які видобувають у турецьких кар'єрах, мають високу білизну (95–99 %), абразивність і великий вміст карбонату кальцію. Український ринок був практично монополізований торговими компаніями, які реалізують турецькі наповнювачі. Однак із появою українських марок тонкодисперсної крейди ситуація змінилася: знизилася ціна турецьких наповнювачів, виникла тенденція переходу підприємств на вітчизняну крейду.

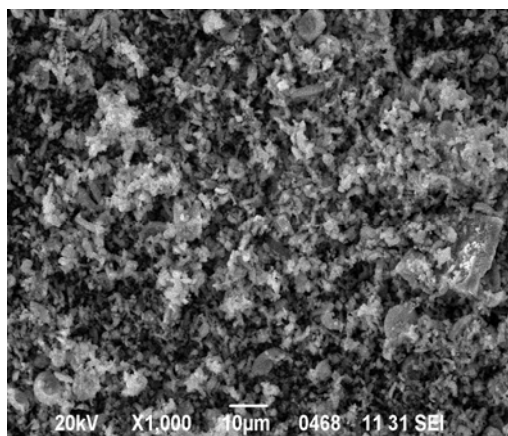
Проведено дослідження властивостей крейди Белгородського родовища марки *МТД-2* та кальцитів марок *Normcal-20* і *Normcal-40* турецького виробництва за показниками: форма частинок, гранулометричний розподіл, щільність упаковки, стан поверхні (питома поверхня, маслоємність, гідрофільність).

Крейда марки *МТД-2* є токодисперсним порошком білого кольору, який отримують подрібненням, сушкою і тонким помелом карбонату кальцію (CaCO_3). За проведеними експериментальними дослідженнями всі її технічні показники відповідають вимогам ТУ 5743-008-0512054236.

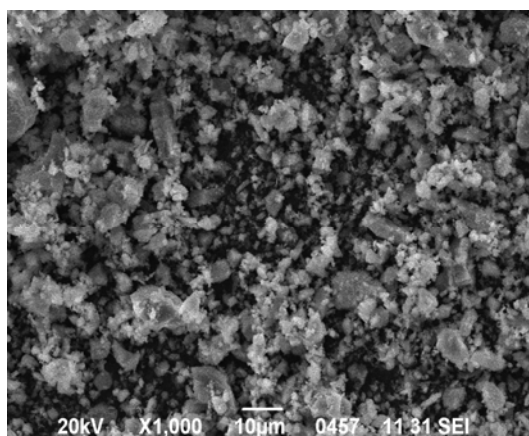
Турецький *Normcal-20* і *Normcal-40* – це тонко подрібнений порошок кальциту, який отримують із крупнокристалічного мармуру високого ступеню чистоти. Кальцит є наповнювачем, який використовують у значних обсягах в багатьох галузях промисловості. Він легко диспергується й підвищує гідрофобність, хімічну стійкість, міцність лакофарбових покриттів. Основний показник якості кальциту – високий вміст CaCO_3 , який досягає 99.11 %.

Форма частинок наповнювача – один із визначальних факторів об'ємної структури композиційних матеріалів. Найбільш точно розподіл частинок за розмірами та їх форму можна визначити електронною мікроскопією. Усі досліджувані наповнювачі мають форму частинок кубічну або паралелепіпеда зі співвідношенням довжини до ширини від 1-го до 2-х (рис. 1, 2).

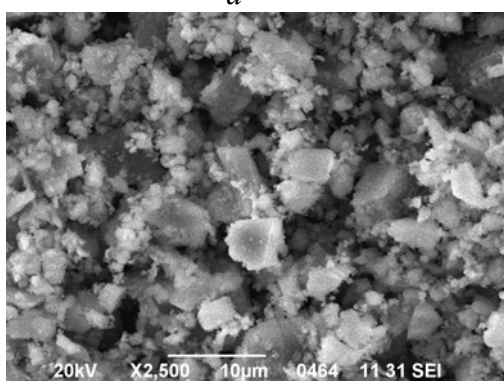
Частинки природної осадової крейди марки *МТД-2* мають округлені краї, а дробленого мармуру *Normcal-20* і *Normcal-40* – гострі. Розміри частинок як крупної, так і дрібної фракції всіх зразків перебувають у межах 1–25 мкм. Для крейди характерне утворення крупних агрегатів неправильної форми з розмірами 4–5 мкм, а для дробленого мармуру – від 1 до 2 мкм. Окрім добре помітної крупної фракції (5–25 мкм), значний об'єм матеріалу займають частинки розмірами 1–5 мкм, які сильно агреговані, що, ймовірно, спричиняється їх невеликою масою та підвищеною питоною поверхнею.



a



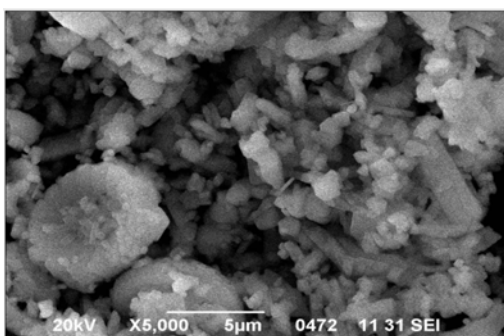
б



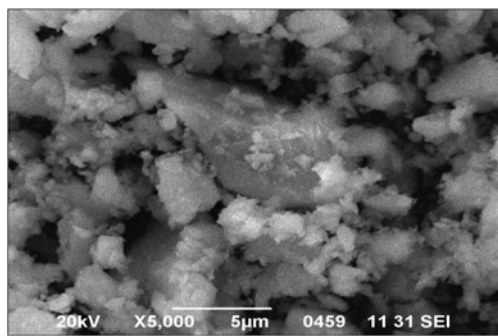
в

Рис. 1. Мікроскопічні фотознімки карбонатних наповнювачів (збільшення у 1000, 2500 разів):

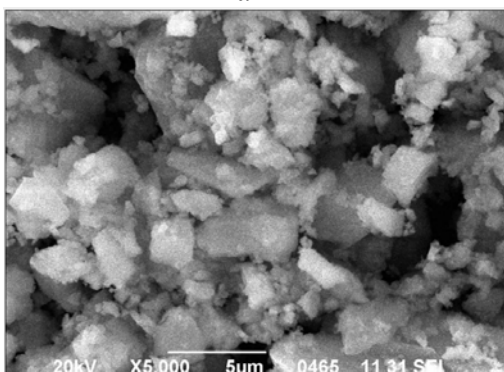
- a* – крейда марки *MTД-2*;
- б* – кальцит марки *Normcal-20*;
- в* – кальцит марки *Normcal-40*



a



б



в

Рис. 2. Мікроскопічні фотознімки досліджуваних карбонатних наповнювачів (збільшення у 5000 разів):

- a* – крейда марки *MTД-2*;
- б* – кальцит марки *Normcal-20*;
- в* – кальцит марки *Normcal-40*

На основі статистичного аналізу знімків можна зробити висновок про гранулометричний склад наповнювачів (*табл. 1*), який відіграє помітну роль у формуванні композиційного матеріалу. Відомо, що зміна характеру антикорозійних властивостей композитів залежить від розміру частинок наповнювача (при збереженні аналогічного хімічного складу).

Таблиця 1

Розподіл частинок карбонатних наповнювачів за розмірами

Марка наповнювача	Середній розмір частинок, мкм	Фактор форми інтегральної кривої*
<i>МТД-2</i>	2.78	1.59
<i>Normcal-20</i>	4.49	1.34
<i>Normcal-40</i>	6.27	1.26

Примітка. * Фактор форми (ФФ) – гранулометричний показник, що визначається шириною моди розподілу. Значення ФФ = 1 характерне для абсолютно монодисперсного матеріалу, реальні матеріали мають ФФ > 1.

Параметри розподілу частинок наповнювача за розмірами суттєво впливають на кількість питомого вільного об'єму в композиційному матеріалі, що займає плівкоутворювач, таким чином визначаючи критичну концентрацію наповнення. Аналіз даних, наведених у *табл. 1*, дає змогу зробити висновок, що найменший середній розмір частинок має крейда *МТД-2*. У кальцитів турецького походження марок *Normcal-20* і *Normcal-40* розмір частинок більший в 1.6 і 2.3 рази відповідно.

Дроблений мармур марок *Normcal-20* і *Normcal-40* має практично однакові значення параметру ФФ. Деяко ширшим розподілом за розмірами відрізняється крейда белгородського родовища марки *МТД-2*, що зумовлено найменшим вільним об'ємом.

При виробництві водно-дисперсійних лакофарбових матеріалів важливими параметрами наповнювачів є стан поверхні, а показником, який характеризує його, – значення маслоємності наповнювача. Цей параметр є комплексним, оскільки олія, що використовується у цьому методі, витрачається як на заповнення міжчасткових проміжків, так і на змочування поверхні. Отже, можна зробити висновок, що найбільшою маслоємністю володітиме наповнювач з найменш щільною упаковкою частинок, найбільшою активністю поверхні по відношенню до лляної олії та найвищим значенням питомої поверхні.

Питома поверхня за методикою БЕТ (Брюнера – Емета – Теллера) може використовуватися як характеристика розвиненості поверхні та її адсорбційної здатності. Як видно з *табл. 2*, крейда *МТД-2* має майже в два рази більшу питому поверхню, ніж обидва матеріали на основі дробленого мармуру, що може пояснюватися наявністю підвищеної кількості колоїдної фракції. Високе значення коефіцієнта К (13.1) вказує на високу ступінь агрегації крейди.

Таблиця 2

Питома поверхня карбонатних наповнювачів

Марка наповнювача	Питома геометрична поверхня, м ² /г	Питома поверхня, м ² /г (за БЕТ)	Коефіцієнт розвиненості поверхні, К (S _{БЕТ} /S _{геом.})
МТД-2	0.183	2.4	13.1
Normcal-20	0.190	1.4	7.5
Normcal-40	0.169	1.1	6.5

За результатами дослідження можна стверджувати, що найбільша поверхнева взаємодія (і розвиненість міжфазного контакту) буде при-таманна саме крейді МТД-2, а найменша – Normcal-40, оскільки значення його повної питомої поверхні найнижче.

Іншим суттєвим фактором, який впливає на рівень поверхневої взаємодії (відповідно й на структуру та кількість зв'язаного в поверхневому шарі полімеру), є гідрофільно-гідрофобний баланс поверхні наповнювача. Він означає здатність поверхні до взаємодії з полярними речовинами, зокрема з водою. Така властивість характеризується кутом змочування поверхні матеріалу рідиною при натіканні. Цей показник, а також адсорбція парів води в умовах 98-процентної відносної вологості та в точці В, наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Гідрофільність і адсорбційна здатність наповнювачів

Марка наповнювача	Кут змочування водою, град.	Коефіцієнт гідрофільності (β)	Адсорбція парів води, г/г	Адсорбція парів води у В, мг/м ²	Умовний тангенс кута діелектричних втрат ($tg \delta$)
МТД-2	26	0.90	0.010	6.4	0.062
Normcal-20	30	0.85	0.010	6.3	0.060
Normcal-40	29	0.86	0.009	6.0	0.057

Найбільш гідрофільною є поверхня карбонату кальцію марки МТД-2 (кут змочування водою 26°), а найменш гідрофільною – дробленого мармуру Normcal-20 (30°), що залежить від поверхні матеріалу, яка обумовлена способом одержання та хімічним складом наповнювача.

Значення умовного тангенса кута діелектричних втрат матеріалу є мірою енергетичного стану поверхні, обумовленого наявністю на ній зв'язаних ОН-груп. Чим він вищий, тим вищу гідрофільність (здатність притягувати й адсорбувати на поверхні воду й водяну пару) та нижчу гідрофобність (водовідштовхувальну здатність) мають досліджувані наповнювачі. Коефіцієнт ліофільності зростає в низці наповнювачів Normcal-40 – Normcal-20 – крейда МТД-2 (найнижчу гідрофіль-

ність має *Normcal-40*, а найвищу – крейда *МТД-2*), що підтверджується даними стосовно адсорбції парів води поверхнею наповнювачів: найнижча у *Normcal-40* – 0.009 г/г і найвища у *Normcal-20* та крейди *МТД-2* – 0.010 г/г.

Істотною характеристикою властивостей наповнювачів є показник маслоємності. Аналіз результатів досліджень, наведених у *табл. 4*, дає змогу зробити висновок, що найменше значення маслоємності має карбонат кальцію марки *Normcal-20* – 19 г/100 г. Йому ж характерна й найвища щільність упаковки в сухому стані. Внаслідок більш розвиненої поверхні крейда белгородського родовища марки *МТД-2* має найвищу маслоємність (24 г/100 г) серед досліджуваних наповнювачів.

Таблиця 4

Маслоємність карбонатних наповнювачів

Марка наповнювача	Маслоємність, г/ 100 г	Кількість олії, адсорбованої поверхнею, г/г	Кількість олії, адсорбованої поверхнею, г/м ²
<i>МТД-2</i>	24	0.08	0.034
<i>Normcal-20</i>	19	0.04	0.032
<i>Normcal-40</i>	23	0.08	0.029

Таким чином, крейда белгородського родовища марки *МТД-2* за більшістю показників не поступається закордонним аналогам карбонатних наповнювачів, а саме дробленому мармуру турецького походження марок *Normcal-20* і *Normcal-40*. Підвищена й прогнозована адсорбційна активність і розвиненість поверхні уможливорює взаємодію крейди з водно-дисперсійними плівкоутворювачами та виступати заміниками досліджених закордонних карбонатних наповнювачів у складі водно-дисперсійних фарб.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Толмачев И. А. Новые водно-дисперсионные краски / И. А. Толмачев, В. В. Верхоланцев. — Л. : Химия, 1979. — 198 с.
2. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика : пер. с англ. / под ред. Р. Ламбуерна. — СПб. : Химия, 1991. — 512 с.
3. Караваев Т. А. Порівняльна оцінка силікатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / Т. А. Караваев : матеріали V міжнар. наук.-техн. WEB-конференції "Композиційні матеріали". — К. : НТУУ "КПІ", 2010. — С. 59—62.
4. 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], (Bucharest, 21th–25th Sept. 2010) / Bucharest Academy of Economic Studies. — Bucharest. — Vol. II, Part VII "Researching activities within theoretical studies", 2010. — P. 1004—1010.