

УДК 667.622.5.

## ВИЗНАЧЕННЯ КРИТИЧНОЇ ОБ'ЄМНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ НАПОВНЮВАЧА У ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБАХ

**Караваєв Т. А.,** *к.т.н., доцент кафедри товарознавства та експертизи непродовольчих товарів*  
Київський національний торговельно-економічний університет,  
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156,

E-mail: [tak@knteu.kiev.ua](mailto:tak@knteu.kiev.ua)

**Свідерський В. А.,** *д.т.н., професор, завідувач кафедри хімічної технології*  
*композиційних матеріалів*

Національний технічний університет України «КПІ»,  
пр-т Перемоги, 37, м. Київ, 03056,

E-mail: [xtkm@kpi.kiev.ua](mailto:xtkm@kpi.kiev.ua)

**Анотація.** У статті досліджено вплив карбонатів, каолінів та їх сумішей на критичну об'ємну концентрацію наповнювача (КОКН) у водно-дисперсійних фарбах. Встановлено, що поєднання декількох карбонатних наповнювачів різної дисперсності та каолінів сприяє формуванню максимальної упаковки частинок у покритті. Це дозволяє знизити пористість, підвищити КОКН, покращити експлуатаційні властивості отриманих водно-дисперсійних покриттів.

**Ключові слова:** водно-дисперсійні фарби, мінеральні наповнювачі, карбонати, каоліни, Gilsonite-тест.

## THE DETERMINATION OF CRITICAL FILLER VOLUME CONCENTRATION IN WATER-DISPERSION PAINTS

**Karavayev T. A.,** *PhD, associate professor of the department*  
*of commodity science and nonfoods examination,*

Kyiv National University of Trade and Economics,  
Kioto str., 19, Kyiv, 02156, Ukraine,

E-mail: [tak@knteu.kiev.ua](mailto:tak@knteu.kiev.ua)

**Sviderskyi V. A.,** *D.Sc., professor, the head of the department*  
*of chemical technology of composition materials,*

National Technical University of Ukraine "Kyiv Polytechnic Institute",  
Peremogy Ave., 37, Kyiv, 03056, Ukraine,

E-mail: [xtkm@kpi.kiev.ua](mailto:xtkm@kpi.kiev.ua)

**Abstract.** In the article the influence of carbonates, kaolins and their mixtures on critical filler volume concentration (CFVC) in water-dispersion paints is investigated. It is established that the combination of several carbonate filler of different dispersion and kaolins helps to the formation of maximum particles packing in the coating. This allows to reduce the porosity, to increase CFVC, to improve performance properties of created water-dispersion coatings.

**Keywords:** water-dispersion paints, mineral fillers, carbonates, kaolins, Gilsonite-test.

**Постановка проблеми та її зв'язок з найважливішими науковими і практичними завданнями.** Водно-дисперсійні фарби набувають все більшого розповсюдження на ринку України завдяки їх екологічності через відсутність у складі шкідливих розчинників, зручність отримання покриттів, легкість колювання та інші переваги порівняно з фарбами на органічних розчинниках [1–3].

Значна роль у формуванні якості водно-дисперсійних фарб і покриттів належить наповнювачам, які можуть частково замінювати дорогі пігменти, покращувати властивості фарб і покриттів, виконувати специфічні функції: регулювати реологічні властивості фарб, виступати армуючими елементами у покриттях тощо [4, 5]. Проведені нами дослідження показали, що крейди і каоліни українських родо-

вищ є перспективними мінеральними наповнювачами водно-дисперсійних фарб [6–12].

Якість водно-дисперсійних фарб проявляється через властивості покриттів. Найбільш важливим параметром, який характеризує рецептуру фарби й отриманого покриття, є об'ємна концентрація наповнювачів/пігментів (ОКН). Відомо, що ОКН визначається в об'ємних відсотках як відношення об'єму наповнювачів до загального об'єму наповнювачів і плівкоутворювачів, які входять до складу фарби, помножене на 100 % [4, 5]. Чим вище значення ОКН, тим менше плівкоутворювача і більше наповнювачів містить фарба. Критична об'ємна концентрація наповнювача (КОКН) досягається, коли плівкоутворювач у покритті ще повністю змочує частинки наповнювачів і заповнює всі проміжки між ними, що забезпечує отримання гладкого рівного покриття. При перевищенні КОКН властивості покриттів різко погіршуються: знижуються міцність на розрив, відносне видовження плівки при розтягуванні; підвищується пористість, паропроникність, знижується стійкість до вологого стирання тощо [4, 5, 13].

Чим вище значення КОКН досягається при використанні визначеного плівкоутворювача і наповнювачів, тим менша кількість першого необхідна для досягнення необхідних властивостей покриття. Таким чином, КОКН визначає економічність застосування плівкоутворювача, оскільки його вартість значно вища порівняно з наповнювачами. У зарубіжній літературі здатність плівкоутворювача до «зв'язування» пігментів і наповнювачів часто називають пігментною ємністю плівкоутворювача [4].

Проведений нами аналіз літературних джерел показав, що в Україні відсутні дослідження щодо визначення КОКН водно-дисперсійних фарб і покриттів на основі вітчизняних мінеральних наповнювачів, що підтверджує актуальність статті.

**Метою статті** є висвітлити результати оцінки КОКН водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатів і каолінів та запропонувати способи її підвищення.

**Основними завданнями статті є:**

- розробити склади водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатів і каолінів з різною ОКН;
- визначити КОКН розроблених водно-дисперсійних фарб і покриттів та запропонувати способи її підвищення.

**Об'єкти, матеріали і методи дослідження.** Водно-дисперсійні фарби з різною ОКН отримували з використанням вітчизняних карбонатів і каолінів. Результати проведених раніше досліджень показали [6–12], що найбільш перспективними для застосування у складі водно-полімерних систем серед карбонатних наповнювачів є тонкодисперсні крейди осадового походження марки ММС-1 виробництва ПрАТ «Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів» (далі ММС-1); марки ММС-2 виробництва ПрАТ «Слов'янський крейдо-вапняний завод» (далі ММС-2), тонкодисперсна крейда-наповнювач для норпластів виробництва ТОВ «Слов'янська індустріальна спілка «Сода» (далі СІС), а також хімічно осаждена крейда виробництва ТОВ «Реактив» (далі Реактив). Серед алюмосилікатних наповнювачів найбільш перспективними є збагачені каоліни проснянського родовища марок КС-1, КНФ-86 та КВФ-90 виробництва ТОВ «Проско Ресурси».

Стирол-акрилову латексну дисперсію аніонного типу марки Ucar DL 450 виробництва Dow Chemical використано як плівкоутворювач водно-дисперсійних фарб. Дисперсія має високу пігментну ємність, призначена для використання в еластомерних покриттях, що можуть експлуатуватися всередині і зовні приміщень, завдяки чому є економічною і практично універсальною.

Покращення плівкоутворення досягалося введенням коалесцента (дипропіленгліколевий моно n-бутиловий ефір Dowanol DPnB), який відносять до гідрофобних коалесцентів зі здатністю до зниження поверхневого натягу. Вміст коалесцента в усіх водно-дисперсійних фарбах становив 4 мас.% відносно дисперсії.

Диспергування наповнювачів у середовищі плівкоутворювача здійснювалося з використанням натрієвої солі поліакрилової кислоти (Axilat 32S) у кількості 0,4–0,5 % від маси наповнювача.

Гідроксиетилцелюлозу Cellosize QP 30000H у кількості 0,3–0,4 мас.% використовували як загусник фарб залежно від виду наповнювачів, їх співвідношення та ОКН фарби. Вміст сухих речовин в отриманих фарбах становив 55–58 мас.%.

Аналіз літературних джерел показав, що не існує абсолютно об'єктивного методу визначення КОКН, тому це значення оцінюють за непрямими показниками: міцністю плівок

на розрив, їх відносним видовженням, паропроникністю та іншими [4, 5, 13].

Досить точні й відтворювані результати дає визначення пористості покриття за допомогою Gilsonite-тесту. Сутність методу полягає у суттєвому зростанні забарвлення покриття, зануреного у розчин бітуму в уайт-спіриті, що фіксує різке зростання пористості при досягненні КОКН [4, 5].

Для проведення дослідження водно-дисперсійну фарбу наносили на поліестерну плівку товщиною мокрого покриття 300 мкм. Для повного формування покриття висушували протягом 7 діб. Отримане покриття на 7 с занурювали на  $\frac{1}{2}$  висоти у 10 % чорний розчин бітуму в уайт-спіриті. Після цього покриття швидко промивали уайт-спіритом, поки промивна рідина не стане безбарвною. Після висушування покриття за допомогою спектрофотометра визначали різницю у світлоті або яскравості  $\Delta L$  (значення  $L$  тристимульної координати кольору у системі координат CIE Lab) покриття до і після занурення. Значення  $L$  визначали на спектрофотометрі Techkon SP 820λ при стандартному джерелі освітлення D65, кут – 10°. Визначення білизни покриттів за Бергером проводили на цьому приладі за аналогічних умов. Дослідження проводилися на базі Спеціалізованої лабораторії з питань експертизи та досліджень Міністерства доходів і зборів України.

Експериментально встановлено [4, 5], що різниця у світлоті покриттів нижче КОКН буде меншою ніж 3,0. Вище цього значення ОКН буде вищою КОКН.

**Виклад основного матеріалу дослідження.** Виходячи з поставлених завдань, були розроблені водно-дисперсійні фарби з різною ОКН на основі вітчизняних каолінів і карбонатів. Цей показник для фарб на основі осадової крейди становив від 30 до 70 % з кроком 10 %.

Для більш точного визначення КОКН досліджено фарби з ОКН 55, 58, 62 та 65 %. Водно-дисперсійні фарби на основі хімічно осадової крейди отримували з ОКН 30, 40 та 50 %, оскільки вона має значно вищу маслоємність і нижчу КОКН. Каоліни вводилися до складу водно-дисперсійних фарб у суміші з карбонатами у кількості до 30 мас.% від загальної кількості наповнювачів для отримання максимальної упаковки частинок та оптимальних властивостей покриттів.

Встановлено, що у випадку застосування карбонатних наповнювачів найвище значення  $\Delta L$ , а отже найнижчу КОКН, мають покриття на основі хімічно осадової крейди. Значення цього показника становить 1,6; 4,2; 20,0 та 28,0 для ОКН 30; 35; 40 та 50 % відповідно. Отже, КОКН покриттів при застосуванні цього наповнювача буде знаходитися в межах 32–33 %. Поясненням такої низької КОКН є найвища маслоємність хімічно осадової крейди (57 г/100 г) порівняно з природними крейдами та іншими наповнювачами.

Найвищу пористість покриттів, а отже найнижчу КОКН, серед природних карбонатів осадового походження мають покриття на основі крейди ММС-1, значення  $\Delta L$  для яких становило від 0,3 при ОКН 50 % до 12,1 при ОКН 70 %. Значення 3,2 цього показника при ОКН 58 % дозволяє констатувати, що КОКН для крейди ММС-1 буде становити 56–57 % (рис. 1).

Зниження світлоти покриттів для крейди ММС-2 становило від 0 при ОКН 50 % до 9,4 при ОКН 70 %. КОКН для цього наповнювача є середньою для природних крейд і знаходиться в межах 59–60 %, оскільки  $\Delta L$  становить 3,0 при ОКН 60 %.

Найвищу КОКН мають покриття з наповнювачем для норпластів СІС, отримане значення  $\Delta L$  для яких – від 0 при ОКН 50 % до 6,5 при ОКН 70 %. Значення КОКН для цього наповнювача є найвищим із досліджуваних і становить близько 62 %, оскільки при цій ОКН значення  $\Delta L$  становить 2,9. Таким чином, за зростанням КОКН покриттів залежно від виду карбонатного наповнювача описується рядом: крейда хімічно осаждена, ММС-2, ММС-1, СІС.

Дані щодо визначеної КОКН підтверджуються фізико-механічними показниками покриттів. Максимум міцності на розрив для карбонатних наповнювачів спостерігається при наближенні до КОКН: ММС-1 – 4,81 МПа, ММС-2 – 5,10 МПа (ОКН 58 %); СІС – 5,43 МПа при ОКН 60 % [14]. При досягненні КОКН зафіксовано суттєве (майже у два рази) зниження відносного видовження при розриві покриттів (рис. 2). Для водно-дисперсійних фарб, наповнених крейдою ММС-1, зниження відносного видовження з 13,5 % при ОКН 58 % до 7,5 % при ОКН 60 % вказує на перевищення КОКН при ОКН 60 %. Для крейди ММС-2 перевищення КОКН пок-

риттів досягається для ОКН 62 %, при якому відносне видовження при розриві становить 6,3 % порівняно з 10,6 % для ОКН 60 %. Для наповнювача норпластів виробництва СІС

«Сода» перевищення КОКН покриттів досягається для ОКН 65 %, при якому відносне видовження при розриві становить 5,6 % порівняно з 8,6 % для ОКН 62 %.

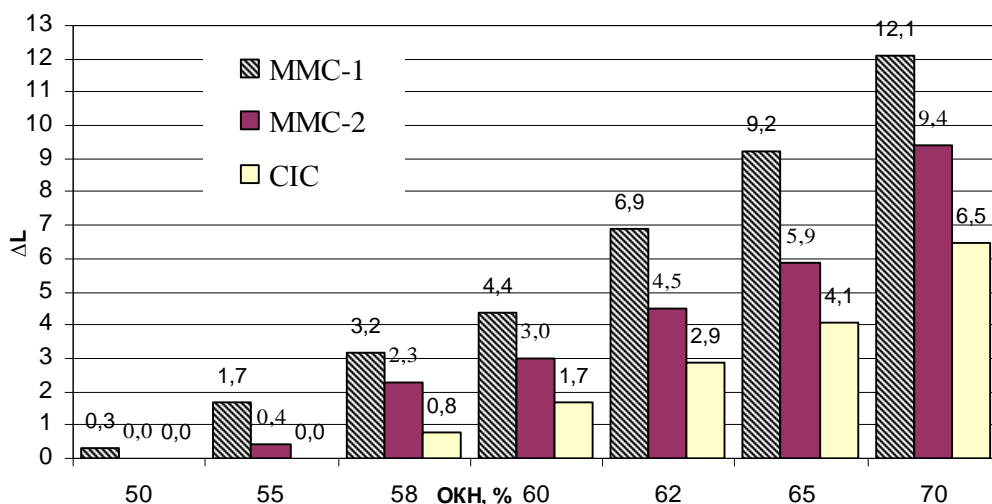


Рис. 1. Залежність  $\Delta L$  від ОКН водно-дисперсійних фарб, наповнених природними крейдами, за результатами Gilsonite-тесту

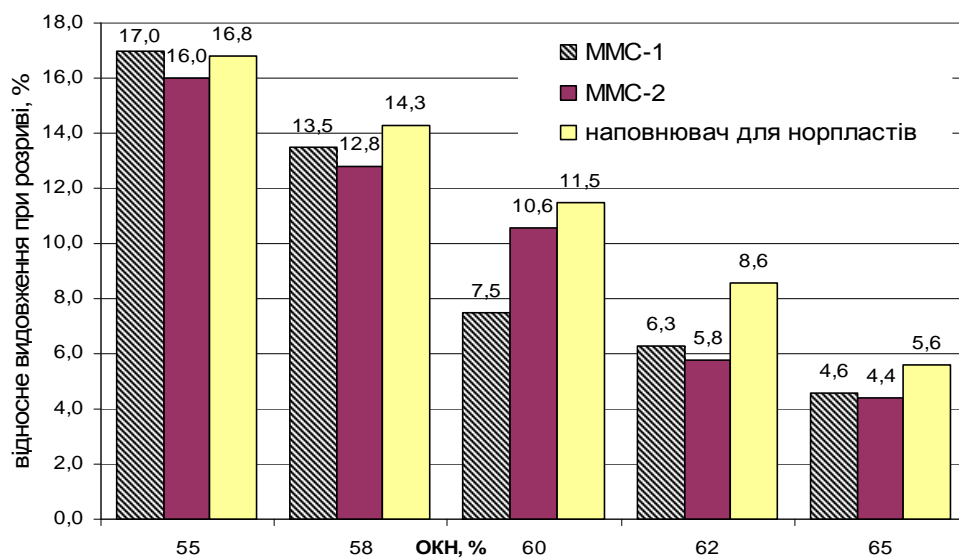


Рис. 2. Залежність відносного видовження водно-дисперсійних покриттів на основі природних крейд від ОКН

Досліджено також вплив суміші наповнювачів на КОКН водно-дисперсійних покриттів. Раніше нами встановлено [14], що поєднання декількох наповнювачів з різним дисперсним складом та формою частинок сприяє підвищенню міцності на розрив водно-дисперсійних покриттів. Крім того, оптимальна суміш наповнювачів сприяє формуванню максимальної упаковки частинок. Це дозволить знизити пористість покриття, підвищити

КОКН, покращити експлуатаційні властивості отриманих покриттів, знизивши при цьому вартість за рахунок економії плівкоутворювача.

Встановлено, що пористість покриттів з водно-дисперсійних фарб для ОКН 60 %, що наближається до КОКН, при поєднанні карбонатних наповнювачів різної дисперсності змінюється неоднаково (рис. 3).

Значення  $\Delta L$  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 говорить про перевищення пористості покриття порівняно з самостійним застосуванням наповнювачів. При всіх співвідношеннях цих наповнювачів ОКН 60 % буде перевищувати КОКН, оскільки значення  $\Delta L$  більше 3,0.

Суміш наповнювача для норпластів СІС (середній розмір частинок – 1,8 мкм) і крейди ММС-1 зумовлює незначне зростання значення  $\Delta L$  від 2,2 при співвідношенні 90:10 мас.% до 3,2 при співвідношенні 50:50 мас.% порів-

няно з більш крупним наповнювачем (1,7). Для 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 водно-дисперсійних фарб впливає на зниження пористості покриттів і підвищення КОКН (рис. 4).

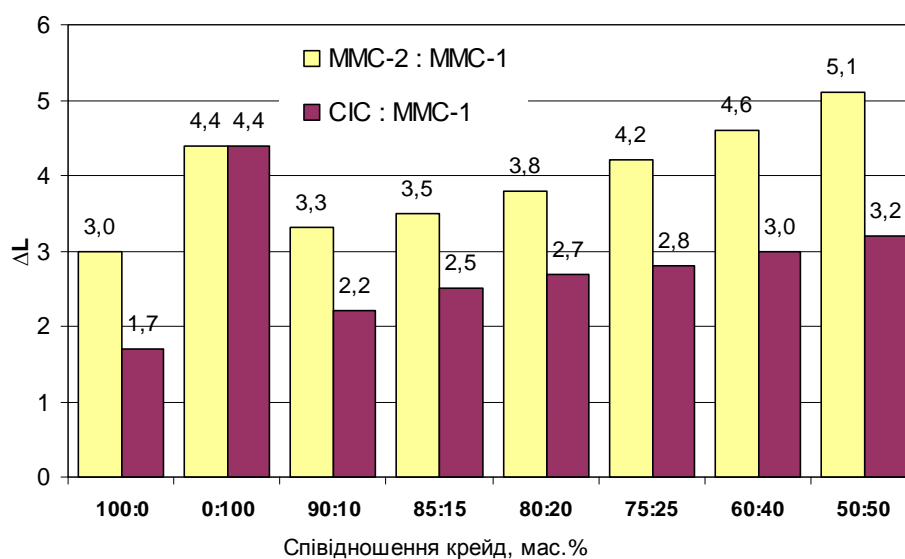


Рис. 3. Залежність  $\Delta L$  водно-дисперсійних фарб, наповнених сумішшю природних крейд, за результатами Gilsonite-тесту (ОКН 60%)

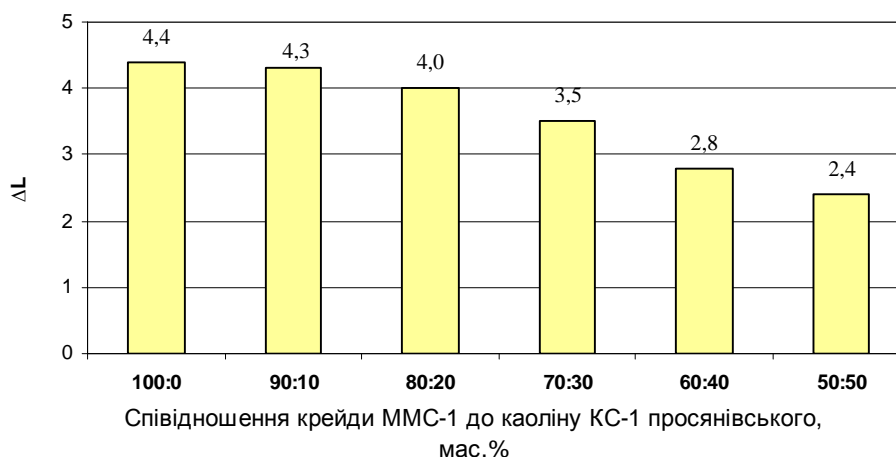


Рис. 4. Залежність  $\Delta L$  від співвідношення крейди ММС-1 і каоліну просянівського КС-1 у складі водно-дисперсійних фарб, за результатами Gilsonite-тесту (ОКН 60%)

Заміна 40 % і більше крейди ММС-1 каоліном КС-1 дозволяє отримати фарбу, яка знаходиться на рівні КОКН ( $\Delta L$  менше 3). До-

давання каоліну дозволяє підвищити КОКН водно-дисперсійних фарб на основі крейди ММС-1 на 3–4 % з 56–57 % у випадку застосу-

вання тільки крейди як наповнювача до 60 % при заміні 40 % і більше крейди каоліном. Такий ефект досягається за рахунок зниження пористості водно-дисперсійних покриттів, наповнених сумішшю крейди і каоліну.

Дещо інші результати отримані при додаванні каоліну до суміші карбонатного наповнювача для норпластів СІС «Сода» і крейди ММС-1 у співвідношенні 80:20 мас.% (рис. 5). Додавання каоліну КС-1 до 10 мас.% від кількості наповнювача сприяє незначному зниженню пористості покриттів, про що свідчить

зниження  $\Delta L$  до рівня 2,6. Подальше підвищення вмісту каоліну до 30 мас.% підвищує пористість, що відображається зростанням  $\Delta L$  до 2,9. Додавання каолінів КНФ-86 і КВФ-90 до 20 мас.% включно знижує пористість покриттів, про що свідчить зниження показника  $\Delta L$  до 2,1 і 1,9 відповідно. Проте, введення цих каолінів у кількості 30 мас.% до суміші карбонатів підвищує пористість покриттів, оскільки значення  $\Delta L$  зростає до 2,8 і 2,7 відповідно, що свідчить про досягнення КОКН.

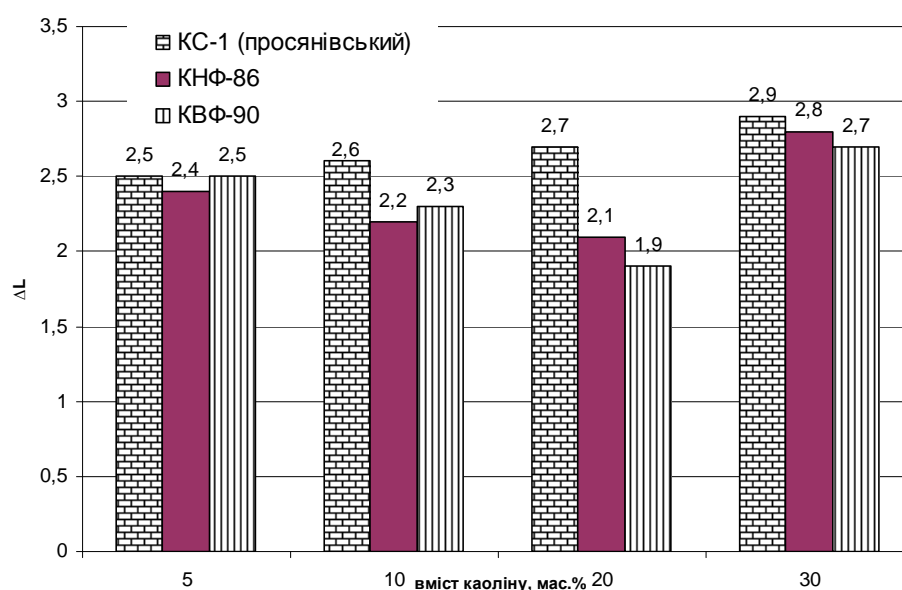


Рис. 5. Залежність  $\Delta L$  покриттів з водно-дисперсійних фарб на основі суміші карбонатних наповнювача для норпластів до крейди ММС-1 у співвідношенні 80:20 мас.% та каолінів (ОКН 60 %)

**Висновки і перспективи подальшого розвитку.** Отримані дані показують, що при зменшенні розміру частинок наповнювача КОКН знижується. Чим дрібніший наповнювач і вища його маслоємність, тим нижча КОКН. Встановлено, що поєднання декількох карбонатних наповнювачів з різною дисперсністю і каолінів дає змогу отримати основний каркас із крупних частинок карбонатного наповнювача, проміжки між якими будуть заповнені дрібнішими частинками іншого карбонатного наповнювача і пластинчастими частинками каоліну. Таке сполучення наповнювачів дозволяє отримати максимальну упаковку частинок у покритті і, тим самим, знизити пористість, підвищити КОКН, знизивши їх собівартість за рахунок зменшення вмісту полімерної дисперсії. Введення каоліну до складу водно-дисперсійних фарб сприяє зниженню порис-

тості, підвищує технологічні та ергономічні властивості.

Подальшим розвитком у цьому напрямку будуть дослідження паропроникності та стійкості покриттів до вологого стирання. Визначення цих параметрів дозволить повною мірою визначити рівень якості розроблених водно-дисперсійних фарб на основі вітчизняних карбонатів і каолінів, а також більш точно встановити КОКН.

### Список літератури

1. Сви́дeрcкий В. А. Состояние, структура и перспективы развития рынка лакокрасочной продукции в Украине / В. А. Сви́дeрcкий, Т. А. Караваев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 9. – С. 8–16.

2. Karavayev, T. (2012) Solventbased paints still dominate (An overview of the Ukrainian paint and coatings market). *European Coatings Journal*, (11), pp. 12-13.
3. Караваєв Т. Ринок лакофарбових матеріалів в Україні: стан, проблеми, перспективи / Т. Караваєв // Покраска професійна. – 2012. – № 6. – С. 34–36.
4. Detlef, Gysau (2011) Fillers for Paints: 2nd revised edition. Hannover: Vincentz Network, 207 p.
5. Казакова Е. Е. Водно-дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения / Е. Е. Казакова, О. Н. Скороходова. – М. : ООО «Пэинт-Медиа», 2003. – 136 с.
6. Караваєв Т. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. Караваєв, В. Свідерський // Товари і ринки. – 2011. – № 2 (12). – С. 18–26.
7. 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).
8. 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. праць. – 2012. – № 32. – С. 116–124. – (Серія : «Хімія, хімічні технології та екологія»).
9. 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).
10. Караваєв Т. А. Дисперсність і структура каолінів українських родовищ / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // Кераміка: наука і життя. – 2012. – № 1–2 (15–16). – С. 4–10.
11. Sviderskyi, V. & Karavayev, T. (2013) Composition and physical-chemical properties of Ukrainian kaolins surface. *Chemistry and Chemical Technology*, Vol. 7, No. 2, pp. 197–203.
12. Караваєв Т. А. Свойства поверхности каолинов / Т. А. Караваєв, В. А. Свидерский // Техника и технология силикатов. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 11–16.
13. Карякина М. И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий / М. И. Карякина. – М. : Химия, 1988. – 272 с.
14. Караваєв Т. Міцність плівок з водно-дисперсійних фарб, наповнених карбонатами і каолінами / Т. Караваєв, В. Свідерський // Товари і ринки : Міжнар. наук.-практ. журн. – 2013. – № 2. – С. 139–148.

## References

1. Sviderskyi, V. A. & Karavayev, T. A. (2010) The state, structure and perspectives of the development paint and coatings market in Ukraine. *Coating materials and their application*, (9), pp. 8-16 [in Russian].
2. Karavayev, T. (2012) Solventbased paints still dominate (An overview of the Ukrainian paint and coatings market). *European Coatings Journal*, (11), pp. 12-13.
3. Karavayev, T. (2012) Paint and coatings market in Ukraine: state, problems and perspectives. *Professional painting*, (6), pp. 34-36 [in Ukrainian].
4. Detlef, Gysau (2011) Fillers for Paints: 2nd revised edition. Hannover: Vincentz Network, 207 p.
5. Kazakova, E. E. & Skorokhodova, O. N. (2003) Water-dispersion acrylic paints for building applications. Moscow: Paint-Media, 136 p. [in Russian].
6. Karavayev, T. & Sviderskyi, V. (2011) Perspectives of carbonate fillers market in Ukraine. *International scientific-practical journal "Commodities and Markets"*, (2), pp. 18-26 [in Ukrainian].
7. Sviderskyi, V. A. & Karavayev, T. A. (2012) Dispersion and structure of carbonate fillers for water-dispersion paints. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu, Series: Technical Sciences*, (2), pp. 102-108 [in Ukrainian].
8. Karavayev, T. A. & Sviderskyi, V. A. (2012) Features of chemical composition and structure of domestic and foreign carbonate fillers. *Proceedings of National Technical University "Kharkiv Polytechnical Institute". Collected papers. Series: "Chemistry, Chemical Technology and Environment"*, (32), pp. 116-124 [in Ukrainian].

9. Karavayev, T. A., Sviderskyi, V. A. & Zemlianoj, I. V. (2012) The properties of carbonate fillers surface. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu, Series: Technical Sciences*, (4), pp. 95-100 [in Ukrainian].
10. Karavayev, T. A. & Sviderskyi, V. A. (2012) Dispersion and structure of Ukrainian kaolin deposits. *Ceramics: Science and Life*, No. 1-2 (15-16), pp. 4-10 [in Ukrainian].
11. Sviderskyi, V. & Karavayev, T. (2013) Composition and physical-chemical properties of Ukrainian kaolins surface. *Chemistry and Chemical Technology*, Vol. 7, No. 2, pp. 197–203.
12. Karavayev, T. A. & Sviderskyi, V. A. (2013) Kaolins surface properties. *Technique and technology of silicates*, Vol. 20, No. 4, pp. 11-16 [in Russian].
13. Karjakina, M. I. (1988) Testing of paints and coatings. Moscow: Khimiya [in Russian].
14. Karavayev, T. & Sviderskyi, V. (2013) Strength of films from water-dispersion paints filled by carbonates and kaolins. *International scientific-practical journal "Commodities and Markets"*, No. 2, pp. 139-148 [in Ukrainian].