

Т. А. Караваєв, к.т.н., доцент

Київський національний торговельно-економічний університет
вул. Кіото, 19, м. Київ, 02156, Україна
tak@knteu.kiev.ua

ГІДРОФОБНІСТЬ ПОКРИТТІВ З ВОДНО-ДИСПЕРСІЙНИХ ФАРБ ТА СПОСОБИ ЇЇ ПІДВИЩЕННЯ

Стаття містить результати дослідження гідрофобності покриттів з водно-дисперсійних фарб на основі українських мінеральних наповнювачів. Встановлено, що крайовий кут змочування покриття знаходиться в лінійній залежності від цього показника для наповнювача у вихідному стані, а максимальне значення досягається при критичній об'ємній концентрації наповнювачів/пігментів. Гідрофобність наповнених карбонатами покриттів є нижчою порівняно з каолінами. Досліджено ефективність підвищення водовідштовхувальних властивостей покриттів за рахунок введення різних гідрофобізаторів.

Ключові слова: водно-дисперсійні фарби, покриття, наповнювачі, карбонати, каоліни, гідрофобність.

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 колірування та інші переваги порівняно з фарбами на органічних розчинниках [1-3].

Якість водно-дисперсійних фарб проявляється через властивості покриттів. Гідрофобність є важливим показником лакофарбових покриттів, що характеризує їх водовідштовхувальні властивості, стійкість до дії води тощо. Особливо важливий цей показник для покриттів, що призначені для захисту зовнішніх поверхонь будівель і споруд від впливу підвищеної вологості, опадів у вигляді дощу і снігу та інших атмосферних чинників.

Гідрофобність характеризується значенням крайового кута змочування покриття водою. Чим вищий цей показник, тим кращу гідрофобність має покриття. Доведено, що значення крайового кута змочування водою до 90° свідчить про змочуваність покриття, а вище 90° – про його незмочуваність.

Мета статті – висвітлити результати дослідження гідрофобності покриттів з 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 као-

лінів з різною об'ємною концентрацією наповнювачів/пігментів (ОКП);

- визначити гідрофобність отриманих покриттів дослідженням крайового кута змочування водою;

- встановити залежність крайового кута змочування покриттів водою від виду наповнювачів та ОКП фарби;

- запропонувати способи підвищення гідрофобності покриттів введенням до складу фарб різних гідрофобізаторів.

Об'єкти, матеріали і методи дослідження. Водно-дисперсійні фарби з різною ОКП отримували з використанням вітчизняних мінеральних наповнювачів. Результати проведених раніше досліджень дозволили визначити найбільш перспективні карбонати і каоліни українського виробництва для застосування у складі водно-полімерних систем [4-10]. Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювачів/пігментів (КОКП) у водно-дисперсійних фарбах з вітчизняними карбонатами і каолінами наведено у роботі [11].

Для розроблення складів водно-дисперсійних фарб серед карбонатних наповнювачів використано тонкодисперсну крейду осадового походження марки ММС-1 виробництва ПАТ «Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів» (далі ММС-1) і карбонатний наповнювач для норпластів виробництва ТОВ «Слов'янська індустріальна спілка «Сода» (далі КНН). Як силікатні наповнювачі використано збагачені каоліни проснянівського родовища марок КС-1, КНФ-86 та КВФ-90 виробництва ТОВ «Проско Ресурси».

Стирол-акрилову латексну дисперсію аніонного типу марки Usar DL 450 виробництва Dow Chemical використано як плівкоутворювач водно-дисперсійних фарб. Дисперсія має високу пігментну ємність, призначена для використання в еластичних 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 відноситься 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). Гідроксиетилцелюлозу Cellosize QP 30000H у кількості 0,25-0,30 мас.% використовували як загусник фарб залежно від виду наповнювачів, їх співвідношення та ОКП фарби. Вміст сухих речовин в отриманих фарбах становив 55-58 мас.%.

Для підвищення гідрофобності покриттів до складу водно-дисперсійних фарб вводили метилсилікат калію (гідрофобізувач кремнійорганічна рідина ГКЖ-11к), водну

емульсію кремнійорганічної (КО) смоли IE-2404 Emulsion виробництва компанії Dow Corning, мікронізований віск Aquacer-498 виробництва компанії ВУК.

Визначення крайового кута змочування покриттів здійснювали на приладі вимірювальному двокоординатному ДИП – 6-У ЛОМО з кутомірною приставкою. Вимірювання проводились у прохідному світлі. Точність визначення крайових кутів змочування становить ± 2 .

Виклад основного матеріалу дослідження з обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Покриття з ненаповненого стирол-акрилового полімеру характеризується крайовим кутом змочування, значення якого становить 60° . Значення показника зумовлено хімічним складом і властивостями поверхні наповнювачів, їх гідрофільністю, хімічним складом і кількістю диспергатора, ступенем наповнення (ОКП) та ін.

Отримані дані показують, що у випадку застосування одного наповнювача, крайовий кут змочування покриття водою зростає лінійно з підвищенням ОКП фарби (табл. 1). У покриттів, наповнених каолінами КС-1 та КНФ-86, крайовий кут змочування водою практично однаковий і знаходиться в межах від 84° до 92° при ОКП 40 та 60 об.% відповідно.

Таблиця 1

Залежність крайового кута змочування водою покриттів від наповнювача та ОКП водно-дисперсійних фарб

Наповнювач	ОКП, об.%	Крайовий кут змочування покриття, град
Каолін КС-1 просянівський	40	84
	50	88
	60	92
Каолін КНФ-86	40	85
	50	90
	60	92
Карбонатний наповнювач для норплантів (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 фарбах як диспергатор наповнювачів застосовано натрієву сіль поліакрилової кислоти Axilat 32S у кількості 0,5 % від маси наповнювача.

Гідрофобність покриттів, наповнених карбонатами, є нижчою порівняно з каолінами при низьких ОКП і практично однаковою при високих ОКП. 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° при ОКП від 30 до 60 об.% відповідно. Максимальне значення крайового кута змочування покриття для всіх наповнювачів становить при досягненні КОКП (ОКП 60 об.%). Після перевищення КОКП (ОКП 70 об.%) спостерігається різке зниження крайового кута змочування за рахунок зростання пористості і капілярного поглинання води покриттям.

Пояснити отримані дані можна, виходячи зі значення крайових кутів змочування во-

дою наповнювачів у вихідному стані (табл. 2). Встановлено, що крайовий кут змочування покриття має лінійну залежність від крайового кута змочування наповнювача у вихідному стані: з підвищенням останнього і збільшенням його вмісту у водно-дисперсійній фарбі до досягнення КОКП зростає крайовий кут змочування наповненого ним покриття.

Додавання каоліну КС-1 у кількості 5-10 % до суміші з карбонатами практично не впливає на крайовий кут змочування покриття (рис. 1). Найвищу гідрофобність мають покриття з вмістом каоліну 20 % від маси наповнювачів, при якому крайовий кут змочування покриття становить 95°.

Таблиця 2

Значення крайового кута змочування наповнювачів і пігментів у вихідному стані

Наповнювач/пігмент	Крайовий кут змочування водою, град.
Каолін КС-1 просянівський	43
Каолін КНФ-86	42
Каолін КВФ-90	48
Карбонатний наповнювач для норпластів	24
Крейда ММС-1	27
Двоокис титану TiO ₂ -230	76

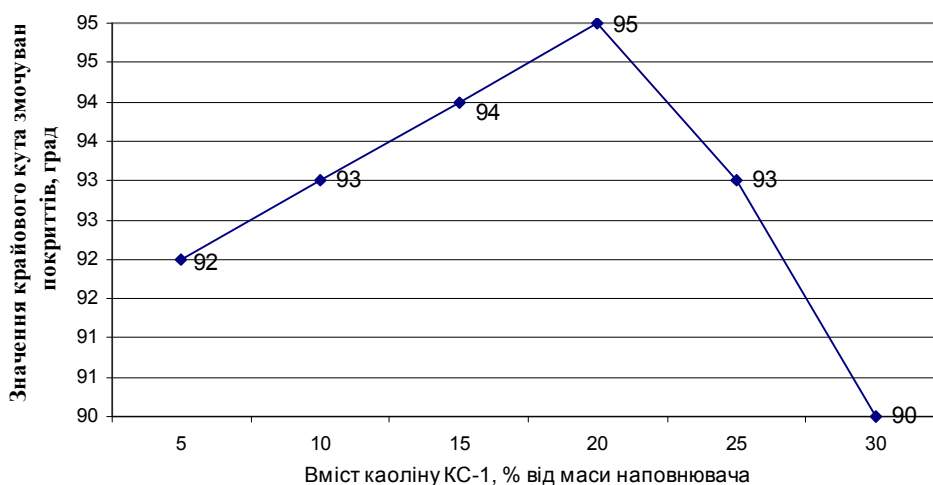


Рис. 1. Залежність крайового кута змочування покриття водою від вмісту каоліну КС-1 (ОКП 60 об.%, карбонати КНН + ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас.%)

Гідрофобність покриттів залежить від кількості диспергатора наповнювачів. Кут змочування водою покриттів, наповнених карбонатами КНН та ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас.% з ОКП 60 об.%, становить 92° без застосування диспергаторів (рис. 2). Найвищу гідрофобність мають покриття при вмісті диспергатора Axilat 32S від 0,25 до 0,40 % від маси наповнювачів, при якому крайовий кут

змочування покриття становить 93-95°. Зазначена кількість дозволяє створити мінімальний адсорбційний шар диспергатора на поверхні частинок наповнювача. При цьому, 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.

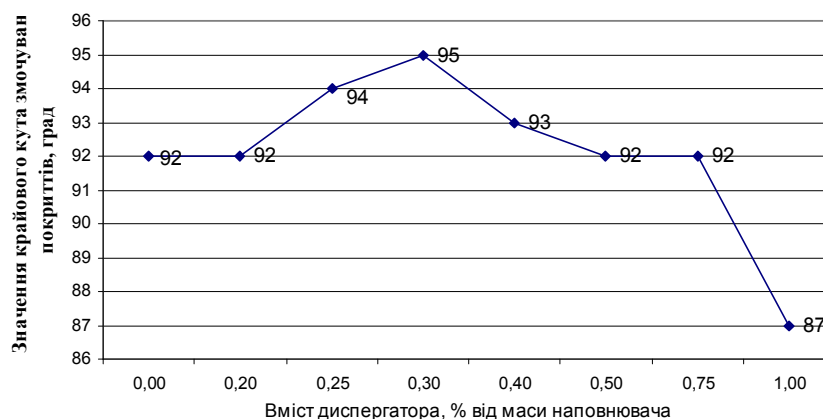


Рис. 2. Залежність крайового кута змочування покриття водою від вмісту диспергатора Axilat 32S (ОКП 60 об.%, наповнювачі КНН + ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас.%)

Застосування як диспергатора розчину натрієвої солі співполімеру акрилової кислоти марки ВУК-155 у кількості 0,25 та 0,50 % від маси наповнювачів дозволяє отримати крайовий кут змочування покриття на рівні 92° та 90° відповідно, що практично відповідає значенням для Axilat 32S.

Підвищити водовідштовхувальні властивості покриттів можна за рахунок введення до складу водно-дисперсійних фарб гідрофобізуючих добавок, таких як метилсиліконат калію (гідрофобізуюча кремнійорганічна рідина ГКЖ-

11к), кремнійорганічна емульсія, воски тощо.

Встановлено, що крайовий кут змочування покриття залежить від кількості гідрофобізатора та ОКП. Зі зростанням вмісту гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини ГКЖ-11к підвищується крайовий кут змочування покриття водою, найвище значення якого (118°) досягається при вмісті 1,25 % ГКЖ-11к від маси наповнювачів при ОКП 60 об.% (табл. 3). Подальше підвищення кількості ГКЖ-11к є недоцільним через зниження крайового кута змочування водою.

Таблиця 3

Залежність крайового кута змочування покриттів водою від вмісту модифікаторів та ОКП водно-дисперсійних фарб (наповнювачі КНН + ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас.%)

Вміст модифікатора, % від маси н-чів		Крайовий кут змочування покриття (град), для ОКП	
		ОКП 60 об.%	ОКП 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

Майже аналогічні залежності виявлені при ОКП 65 об.%, проте найвище значення крайового кута змочування покриття у цьому випадку становило 117° при сумісному застосуванні ГКЖ-11к та Axilat 32S у кількостях 0,75 та 0,3 мас.% відповідно. Подальше підвищення вмісту ГКЖ-11к є недоцільним.

Ефект зростання крайового кута змочування покриттів, наповнених тільки карбонатами з ОКП 65 об.%, може бути пояснений незначним перевищенням КОКП, що знижує до мінімуму кількість полімеру, адсорбованого поверхнею наповнювача, але ще не призводить до значного підвищення пористості і капілярного всмоктування води (табл. 4).

У покриттях, отриманих з водно-дисперсійних фарб на основі суміші карбонатів, каолінів і двоокису титану, як гідрофобізатори застосовано ГКЖ-11к у кількості 0,2-

0,5 мас.% від складу фарби (0,5-1,1 % від маси пігментів і наповнювачів) або кремнійорганічну емульсію ІЕ-2404 у кількості 2,0-8,0 мас.%.

Таблиця 4

**Залежність крайового кута змочування покриттів
від ОКПта складу водно-дисперсійних фарб**

Вміст основних компонентів водно-дисперсійних фарб, мас.%								
ОКП фарби	Ст.-Ак дисперс	Каолін КС-1	TiO ₂	Axilat 32S		ГКЖ-11к	КО емульсія ІЕ-2404	Крайовий кут змоч. покриття, град.
Чистий ст.-акрил полімер	100	—	-	Загальн	від TiO ₂	-	-	60
ОКП 40 об.%	35,0	КВФ 6,0	17,0	0,28	1,3	0,25	-	64
	35,0	КВФ 6,0	20,0	0,32	1,3	0,25	-	63
ОКП 50 об.%	29,0	КНФ 7,0	15,0	0,28	1,3	0,2	-	80
	29,0	7,0	20,0	0,33	1,3	0,25	-	64
ОКП 60 об.%	22,0	10,0	10,0	0,21	1,0	0,3	-	91
	22,0	10,0	10,0	0,26	1,5	0,3	-	82
	22,0	10,0	10,0	0,31	2,0	0,3	-	75
	22,0	7,0	5,0	0,20	1,5	0,2	-	88
	21,5	8,0	15,0	0,29	1,5	0,3	-	85
	21,0	7,0	10,0	0,28	1,5	-	2,0	98
	20,0	7,0	10,0	0,28	1,5	-	5,0	114
	20,0	7,0	10,0	0,28	1,5	-	8,0	118
	21,0	7,0	10,0	0,28	1,5	-	Віск 3,0%	96
ОКП 65 об.%	18,0	10,0	10,0		1,3	0,3	-	83
	18,0	7,0	10,0	0,29	1,5	-	2,0	93
	18,0	7,0	10,0	0,29	1,5	-	5,0	102
	17,0	7,0	12,0	0,31	1,5	-	8,0	108
	18,0	10,0	8,0	0,22	1,3	-	Віск 3,0%	86
ОКП 70 об.%	15,0	8,0	8,0	0,27	1,5	0,5	-	72
	15,0	8,0	10,0	0,30	1,5	0,5	-	77
	15,0	10,0	8,0	0,28	1,5	0,5	-	72
	15,0	8,0	12,0	0,33	1,5	0,5	-	74
	15,0	7,0	10,0	0,30	1,5	0,3	3,0	98
ОКП 80	9,0	8,0	8,0	0,28	1,5	0,3	3,0	103
ОКП 90 об.%	5,0	10,0	4,0	0,24	1,5	0,5	-	27

Примітка. Склад карбонатної частини наповнювачів: КНН+ММС-1 у співвідношенні 85:15 мас.%.

Встановлено, що з підвищенням ОКП спостерігається лінійне зростання крайового кута змочування покриття, максимальне значення якого становить при досягненні КОКП (ОКП 60 об.%). При цьому, 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 водою.

Після суттєвого перевищення КОКП (ОКП 70 об.% і більше) значення цього показника у покриттях без додавання КО емульсії різко знижується внаслідок зростання пористості і капілярного всмоктування води покриттям.

Найвище значення кута змочування у покриттях з додаванням ГКЖ-11к без КО емульсії становить 91° при загальному вмісті диспергатора 0,21 мас.% та 1,0 % від маси TiO_2 (табл. 4). У водно-дисперсійних фарбах з ОКП 60 об.% зі зростанням вмісту диспергатора крайовий кут змочування знижується з 91° до 75° . Це пояснюється тим, що кількість 1,5 і 2 % диспергатора від маси TiO_2 перевищує оптимальну. При цьому 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 водно-дисперсійних фарб. Встановлено (табл. 4), що при 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. При 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 водно-дисперсійних фарб із суттєвим перевищенням КОКП дозволяє підвищити крайовий кут змочування покриття водою на більш ніж 20° з 77° до 98° при ОКП 70 об.% і до 103° при ОКП 80 об.%.

Додавання мікронізованого воску ВУК Акуасер-498 у кількості 3,0 мас.% (максимальна рекомендована виробником кількість) незначно підвищує гідрофобність покриття (на 5° і 3° при ОКП 60 і 65 об.% відповідно).

Висновки і перспективи подальшого розвитку у цьому напрямку. Проведені дослідження дозволили встановити, що гідрофобність покриттів з водно-дисперсійних фарб, яка виражається крайовим кутом змочування водою, залежить від мінерального наповнювача, його ліофільно-ліофобного балансу у вихідному стані, кількості диспергатора та ОКП фарби.

Найбільш ефективними способами підвищення гідрофобності покриттів є введення до складу водно-дисперсійних фарб гідрофобізуючої кремнійорганічної рідини ГКЖ-11к (метилсиліконат калію) у кількості 0,5-0,55 мас.% та кремнійорганічної емульсії ІЕ-2404 у кількості 4,0-5,0 мас.%.

Отримані дані дозволяють оптимізувати склад водно-дисперсійних фарб для зовнішніх робіт з метою отримання покриття з високими водовідштовхувальними властивостями. Це забезпечить захист зовнішніх поверхонь будівель і споруд від впливу атмосферних опадів і вологи, дозволить підвищити атмосферостійкість покриттів з водно-дисперсійних фарб.

Список літератури

1. Сви́дерский В. А. Состояние, структура и перспективы развития рынка лакокрасочной продукции в Украине / В. А. Сви́дерский, 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. Караваев Т. Ринок лакофарбових матеріалів в Україні: стан, проблеми, перспективи / Т. Караваев // Покраска профессиональная. – 2012. – № 6. – С. 34–36.
4. Караваев Т. Перспективи ринку карбонатних наповнювачів в Україні / Т. Караваев, В. Сви́дерський // Товари і ринки. – 2011. – № 2 (12). – С. 18–26.
5. Сви́дерський В. А. Дисперсність та структура карбонатних наповнювачів для водно-дисперсійних фарб / В. А. Сви́дерський, Т. А. Караваев // Вісник Черкаського державного технологічного університету. – 2012. – № 2. – С. 102–108.
6. Караваев Т. А. Особливості хімічного складу та структури вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваев, В. А. Сви́дерський // Вісник Національного технічного університету «ХПІ»: зб. наук. праць. – 2012. – № 32. – С. 116–124. – (Серія: Хімія, хімічні технології та екологія).
7. Караваев Т. А. Властивості поверхні карбонатних наповнювачів / Т. А. Караваев, В. А. Сви́дерський, І. В. Земляной // Вісник Черкаського державного технологічного

- університету. – 2012. – № 4. – С. 95–100. – (Серія : Технічні науки).
8. Караваєв Т. А. Дисперсність і структура као-лінів українських родовищ / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // *Кераміка : наука и жизнь*. – 2012. – № 1-2 (15-16). – С. 4–10.
 9. Sviderskyi, V. and Karavayev, T. (2013) Composition and physical-chemical properties of Ukrainian kaolins surface. *Chemistry and Chemical Technology*, 7 (2), pp. 197-203.
 10. Караваєв Т. А. Свойства поверхности као-линов / Т. А. Караваєв, В. А. Свидерский // *Техника и технология силикатов*. – 2013. – Т. 20, № 4. – С. 11–16.
 11. Караваєв Т. А. Визначення критичної об'ємної концентрації наповнювача у вод-но-дисперсійних фарбах / Т. А. Караваєв, В. А. Свідерський // *Вісник Черкаського державного технологічного університету*. – 2013. – № 4. – С. 141–149. – (Серія : Технічні науки).
 4. Karavayev, T. and Sviderskyi, V. (2011) Pers-pectives of carbonate fillers market in Ukraine. *Tovary i rynky*, 2 (12), pp. 18-26 [in Ukrainian].
 5. Sviderskyi, V. A. and Karavayev, T. A. (2012) Dispersion and structure of carbonate fillers for water-dispersion paints. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, (2), pp. 102-108 [in Ukrainian].
 6. Karavayev, T. A. and Sviderskyi, V. A. (2012) Features of chemical composition and structure of domestic and foreign carbonate fillers. *Visnyk Natsional'nogo technichnogo universitetu "KhPI": collected papers. Seriya: "Himiya, himichni tehnologii ta ekologiya"*, (32), pp. 116-124 [in Ukrainian].
 7. Karavayev, T. A., Sviderskyi, V. A. and Zem-lianoj, I. V. (2012) The properties of carbo-nate fillers surface. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnologichnogo universitetu*, (4), pp. 95-100 [in Ukrainian].
 8. Karavayev, T. A. and Sviderskyi, V. A. (2012) Dispersion and structure of Ukrainian kaolin deposits. *Keramika: nauka i zhyzn*, 1-2 (15-16), pp. 4-10 [in Ukrainian].
 9. Sviderskyi, V. and Karavayev, T. (2013) Composition and physical-chemical properties of Ukrainian kaolins surface. *Chemistry and Chemical Technology*, 7 (2), pp. 197-203.
 10. Karavayev, T. A. and Sviderskyi, V. A. (2013) The properties of kaolins surface. *Teh-nika i tehnologiya sylikativ*, 20 (4), pp. 11-16 [in Russian].
 11. Karavayev, T. A. and Sviderskyi, V. A. (2013) The determination of critical filler vo-lume concentration in water-dispersion paints. *Visnyk Cherkaskogo derzhavnogo tehnolo-gichnogo universitetu*, (4), pp. 141-149.

References

Стаття надійшла до редакції 16.04.2014.

T. A. Karavayev, Ph.D, associate professor
Kyiv National University of Trade and Economics
Kioto str., 19, Kyiv, 02156, Ukraine
tak@knteu.kiev.ua

HYDROPHOBICITY OF COATINGS FROM WATER-DISPERSION PAINTS AND METHODS OF ITS IMPROVING

The article contains the results of research of hydrophobicity of coatings from water-dispersion paints based on Ukrainian mineral fillers. It is determined that boundary angle of coating wetting has linear dependence on this parameter for a filler in initial condition, and the maximum value is reached at critical volume concentration of fillers/pigments. Hydrophobicity of coatings filled by carbonates is lower compared with kaolin ones. The efficiency of coatings water repellent increase by introducing of various waterproofing agents is researched in the article.

Keywords: water-dispersion paints, coatings, fillers, carbonates, kaolins, hydrophobicity.