

# ЛКМ



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

### Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 6/2017 • WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ • ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

## Эффективная огнезащита металлоконструкций



Для целлюлозного горения на водной основе

Для углеводородного горения

Для целлюлозного горения на основе растворителя

ПОЗВОНИТЕ НАМ: 8-800-500-56-35  
НАПИШИТЕ НАМ: hello@o3-e.ru  
ПОСЕТИТЕ НАС: www.o3-coatings.ru

Подробнее на стр. 16

ЛКМ

RUSSIAN COATINGS

JOURNAL

№ 6

JUNE 2017

Issued since 1960, monthly, double-blind peer-reviewed

www.paint-media.com ♪ journal@paint-media.com ♪ +7 499 272 45 70 ♪ 8 985 193 97 79

Editor-in-chief: Andrutskaya O.M. om@paint-media.com

**Editorial Board:**

**Antipov E. M.**, Professor, Head of Department "Chemical technology of polymeric film-forming systems", D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, antipov@ips.ac.ru

**Babkin O. E.**, Dr. tech. sci., Professor, head of Department "Technology of polymers and composites", St.Petersburg State University of Film and Television, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, obabkin@rambler.ru

**Indeikin E. A.**, Professor of the Department "Chemical technology of organic coatings" Yaroslavl State Technical University, Yaroslavl, Russian Federation, indeikinea@ystu.ru

**Kaverinsky V.S.**, Ph.D. tech. sci., Consultant, Yaroslavl, Russian Federation, dvk1@rambler.ru

**Kvasnikov M. Yu.**, Dr. tech.sci., Professor, Chemical technology of composite coatings, D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia, kvasnikovm@mail.ru

**Kudryavtsev, B. B.**, Ph.D. chem.sci., Consultant, Moscow, Russian Federation, bkudryavcev@mail.ru

**Kuleshova, I. D.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD\_Kuleshova@mail.ru

**Manerov, Vladimir B.**, Ph.D. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru

**Mashlyakovskiy, Leonid N.**, Ph.D. chem.sci., Professor, Head of Department "Chemical technology of organic coatings" St. Petersburg State Institute of Technology, Saint Petersburg (ex Leningrad), Russian Federation, orgpokr@lti-gti.ru

**Menshikov V. V.**, D. tech.sci., Deputy Head of the Department "Innovative materials and corrosion protection" D.Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, a member of the coordinating Council of the Ministry of industry and science of the Russian Federation on priority areas "Chemistry and new technologies", "Fuel and energy". Honorary chemist of the Russian Federation, Moscow, Russian Federation

**Semina R.A.**, Ph.D. chem.sci., Deputy General Director for science of LCC "Raduga Sintez", Moscow, Russian Federation, semina@raduga-sintez.ru

**Stepin S. N.**, D. chem. sci., Head of Department Kazan National Research Technological University, Department of Chemical Technology of Varnishes and Paint Coatings, Kazan, Russian Federation, stepin@kstu.ru

**СОДЕРЖАНИЕ**

4, 55 **НОВОСТИ**

**ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА**

9 **Водно-дисперсионные краски: оптимистический или пессимистический прогноз и реальность**

**ИНТЕРВЬЮ**

8 **Эффективная или фиктивная?**

**СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ**

12 **EPS® 572 — новая модифицированная акриловая дисперсия для специальных архитектурных покрытий — Массимо Лонгони, Дэвид Гринер**

16 **Пассивная огнезащита в условиях углеводородного пожара — Д. А. Дыбаль, к.х.н. О. Н. Шишилов, И. В. Гарустович**

20 **Огнезащитные покрытия: последние разработки в функциональных покрытиях, которые действительно спасают жизни — К. Бод, М. Сэше, С. Фонтэно, д-р А. Фрим, Р. Жуков**

28 **Новые компоненты для рецептур огнезащитных материалов**

30 **Связующие для термо- и химстойких материалов — Ю. В. Галкина**

32 **Огнезащитные материалы ООО «НПП ТЕПЛОХИМ» — Л. И. Натейкина, Э. А. Шихалиев**

40 **Терморезистентная эмаль КО-864 на основе отечественного сырья — И. Н. Тарасова, А. А. Денисов, д.т.н. А. С. Дринберг, И. Г. Лакеев, А. Ю. Герварт**

**ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ**

36 **Изучение влияния вида керамического пигмента в составе высоконаполненного лакокрасочного материала на физико-химические свойства лакокрасочного покрытия на керамических поверхностях — к.т.н. Г. Н. Папулова**

43 **Исследование процесса получения печатных красок на основе дисперсной пасты — И. А. Антропова, К. Е. Меркулов, проф. В. В. Меньшиков, Р. А. Санду**

**СОБЫТИЯ**

48 **Новый рекорд выставки EUROPEAN COATINGS SHOW — О. М. Андруцкая**

52 **ВАШ НАВИГАТОР**

**CONTENT**

4, 55 **NEWS**

**ECONOMICS AND STATISTICS**

9 **Water-dispersible paints: optimistic or pessimistic forecast and reality**

**INTERVIEW**

8 **Effective or bogus?**

**RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS**

12 **EPS® 572 — new modified acrylic dispersion for special architectural coatings — Massimo Longoni, David Greener**

16 **Passive fire protection for hydrocarbon fire — D. A. Dybal, Ph. D. O. N. Shishilov, I. V. Garustovich**

20 **Intumescent coatings: the latest developments in truly functional coatings that save lives — Christophe Baude, Maurille Sécher, Cécile Fonteneau, Dr. Alan Fream, Roman Zhukov**

28 **New components for the formulations of flame retardant materials**

30 **Binder for thermal and chemically resistant materials — J. V. Galkina**

32 **Flame retardant materials of LTD "Teplochim" — L. I. Nateikina, E. A. Shikhaliyev**

40 **Thermo-radiation stable enamel KO-864, on the basis of domestic raw materials — Tarasova I. N., Denisov A. A., Ph. D. Drinberg A. S., Lakeev I. G., Gerwart A. Yu.**

**PRODUCTS AND RESEARCH**

36 **The study of the effect of the ceramic pigment in the composition of the highly filled paint material on the physico-chemical properties of coatings on ceramic surfaces — Ph. D. Papulova G. N.**

43 **A study of the process of obtaining printing inks based on disperse paste — Antropova I. A., Merkulov K. E., prof. Menshikov V. V., Sandu R. A.**

**EVENTS**

48 **A new record of the exhibition EUROPEAN COATINGS SHOW — O. M. Andrutskaya**

53 **YOUR NAVIGATOR**

# THE STUDY OF THE EFFECT OF THE CERAMIC PIGMENT IN THE COMPOSITION OF THE HIGHLY FILLED MATERIAL ON THE PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF COATINGS ON THE CERAMIC SURFACES

Ph. D. Papulova G. N.

Moscow State Technological University STANKIN, Moscow, Russia

**Purpose:** Because of the various patterns of carbamide-formaldehyde (CF) oligomers' adsorption on the surfaces of the different ceramic pigments is a key to the formulation of new highly filled, ecologic and economical coatings. Additionally, both the pigment's physico-chemical characteristics and the acid-hydroxide properties of fillers, its quantities and the properties of Al-Si module(M) of pigment filled phase of coating is related to quality of coatings. Thus, the correlation of the physico-chemical characteristics of ceramic pigments and paint coatings' properties, taking into consideration the ceramic surfaces' Al-Si module(M) and negative charge, were researched in this article.

**Methods:** We examined the evidence of change in paint coatings' physico-chemical properties and pigment filled phase's module(M) in coatings, integrating different standard analytic methods as well as the liquid chromatography, DTA and spectroscopy. For comparison coating MCH-578 and highly filled material of different colours were taken.

**Results:** As the difference of chemical content of blue and brown pigments, presence of CoO and of pottery glaze with  $M > 2$  in blue pigment is related to changing of acid-hydroxide properties of the surface compared to brown pigment. Additional use of large quantity of dry pottery glaze as a filler ( $M > 2$ ) in coating MCH-578 (for interval of ceramic surface  $M = 2,77-3,0$ ) negatively impacts the quality of coatings comparing to high filled coatings in which use of fillers ( $M < 2$ ) for interval  $M = 1,35-2,17$  and acid coefficient  $K = \text{const}$  is related to increasing of CF-oligomers' adsorption because of change of negative surface charge.

**Discussion:** It is proven that acid-hydroxide properties of pigment's surface will be changed with addition of necessary quality of fillers in coating formulation. The characteristics of the coatings with brown pigments are worse than with blue pigments, which is explained by the higher contents of cobalt oxide and pottery glaze in blue pigments.

**Keywords:** *aluminosilicate module, adsorption equilibrium, carbamide-formaldehyde oligomers.*

## ВВЕДЕНИЕ

В процессах получения полимерных покрытий важную роль играет смачивание твердых поверхностей олигомерными и полимерными системами. Хорошее смачивание является необходимым условием прочной адгезии и высоких показателей физико-механических свойств.

Пигментированные лакокрасочные материалы (ЛКМ) представляют собой микрогетерогенные коллоидные системы. Свойства таких систем в основном определяются степенью раздробленности дисперсной фазы [1], а смачивание пигментов пленкообразователем является необходимым условием образования качественных пигментированных лакокрасочных покрытий (ЛКП) [2–4].

Стабильность красочных систем означает невозможность после смачивания и разделения пигментированных частиц повторного присоединения друг к другу. Известно также, что способность твердых тел смачиваться или не смачиваться данной жидкостью определяется не только химической природой взаимодействующих фаз, но и находится в сложной зависимости от заряда поверхности [1].

Адсорбционное взаимодействие пленкообразующих с поверхностью пигментов имеет большое значение при создании высокодисперсных и стабильных красочных систем.

В работе [4] при разработке ЛКМ МЧ-578 было изучено влияние взаимодействия карбаминоформальдегидных (КФ) олигомеров с керамическими поверхностями и пигментами на физико-химические свойства покрытий, в частности было показано, что величины адсорбции пленкообразователей на поверхности

различных пигментов неодинаковы из-за различного содержания в их составе адсорбционно активной фазы глазури.

Например, известно [5], что величина общей адсорбции  $A_{\text{общ}}$  смеси КФ-олигомера и поливинилового спирта (ПВС) на поверхности керамического голубого пигмента —  $2,9 \times 10^{-2} \text{ г/м}^2$  (причем  $A_{\text{необр.}} = 0,03 \times 10^{-2} \text{ г/м}^2$ ); на поверхности керамического коричневого пигмента  $A_{\text{общ.}} = 1,18 \times 10^{-2}$  ( $A_{\text{необр.}} = 0,002 \times 10^{-2} \text{ г/м}^2$ ).

Кроме того, также известно [6, 7], что использование различных наполнителей в составе ЛКМ при значительно меньшем содержании керамических пигментов улучшает физико-химические свойства ЛКП при сохранении их цветового тона (по сравнению с составом МЧ-578).

В работе [8] показана зависимость величин общей и необратимой адсорбции КФ-олигомеров на керамических поверхностях от значений алюмосиликатного модуля  $M$  и коэффициента кислотности  $K$  поверхности. Здесь также установлено, что в интервале  $M = 1,35-2,17$  при практически неизменной величине коэффициента кислотности  $K$  рост адсорбции олигомеров связан с изменением величины отрицательного поверхностного заряда сорбента (при уменьшении содержания  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Также из ранее проведенных исследований [8] известно, что в интервале больших значений алюмосиликатного модуля  $M$  поверхности ( $M > 2,77$ ) происходят снижение адсорбции КФ-олигомеров и ухудшение физико-химических свойств покрытий.

Поэтому цель исследования — изучение влияния химического состава керамического пигмента, а также его количества в составе высоконаполненного ЛКМ на физико-химические свойства ЛКП на

керамических поверхностях с учетом кислотно-основных свойств наполнителей и значений алюмосиликатного модуля пигментированной наполненной фазы.

В связи с этим были поставлены следующие задачи:

1. Приготовить высоконаполненный ЛКМ на основе КФ-олигомеров с различными керамическими пигментами и наполнителями таким образом, чтобы понизить алюмосиликатный модуль пигментированной части ЛКМ путем введения в его состав наполнителей основного характера.
2. Нанести различные составы ЛКМ на пористую керамическую поверхность методом шелкографии.
3. Изучить физико-химические свойства ЛКП.

## ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Керамические пигменты относятся к неорганическим хроматическим пигментам, представленными оксидами и солями металлов, хромовокислыми и железокислыми пигментами (как в гидратированной, так и в негидратированной формах) [1].

Адсорбционные свойства пигментов и наполнителей определяются химическим составом и состоянием поверхности, степенью ее химической и геометрической неоднородности, размерами и характером пор. В зависимости от химического состава твердая поверхность пигмента имеет различные химические активные группы, т. е. кислотные или основные центры. Наличие на поверхности гидроксильных групп придает поверхности гидрофильность.

Кроме того, многочисленные исследования адсорбции на поверхности пигментов показали, что одновременно, но в разных количествах на поверхности адсорбируются такие функциональные группы, как карбоксильные в кислой и солевой форме [1]. Установлено, что более активно адсорбируются карбоксильные группы в виде солей металлов. Амино- ( $-NH_2$ ) и имино- ( $-NH$ ) группы адсорбируются на разных центрах. Группа  $-OH$  (спиртов) сорбируется неизбирательно — физически.

## Характеристика используемых пигментов и наполнителей

1. Керамический пигмент голубого цвета, сплав оксидов  $CoO$ ,  $ZnO$ ,  $Cr_2O_3$  с 40% фаянсовой глазури (ТУ-20-4038-20); его удельная поверхность —  $2,5 \text{ м}^2/\text{г}$ .
2. Керамический пигмент коричневого цвета, сплав оксидов  $ZnO$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  с 25% фаянсовой глазури; его удельная поверхность  $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .
3. Фаянсовая глазурь представляет собой порошок из сплава  $Al_2O_3 + SiO_2$  с различными оксидами ( $B_2O_3$ ,  $SrO$ ,  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ) и имеет удельную поверхность  $0,9 \text{ м}^2/\text{г}$ . Алюмосиликатный модуль  $M > 2$ .
4. Мел ( $CaCO_3$ ) представляет собой наполнитель основного характера.
5. Кварцевая суспензия (обезвоженная) представляет собой порошок, содержащий  $SiO_2$ , с примесями  $Al_2O_3$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ . Алюмосиликатный модуль  $M \leq 2$ .
6. Сушь фарфоровая представляет собой порошок, содержащий смесь оксидов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$  с примесями  $Fe_2O_3$ . Алюмосиликатный модуль  $M = 1,94$ ; коэффициент кислотности  $K = 1,03 - 1,14$ .
7. Сушь фаянсовая представляет собой порошок из смеси оксидов  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ,  $MgO$ . Алюмосиликатный модуль  $M = 2,85$ ; коэффициент кислотности  $K = 1,55$ .

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С учетом того, что ЛКМ МЧ-578 в качестве наполнителя содержит фаянсовую глазурь в количестве 30%, можно полагать, что алюмосиликатный модуль  $M$  наполненной фазы красочной системы имеет значения  $>> 2$ .

В работе [7] показано, что использование в составе высоконаполненного ЛКМ для керамических поверхностей смеси мела и сушь фарфорового (для ЛКМ коричневых цветов), смеси кварцевой суспензии и мела (в частности для ЛКМ голубых цветов) позволяет улучшить физико-химические свойства покрытий по сравнению с известным составом ЛКМ МЧ-578.

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики и содержание различных пигментов и наполнителей для лакокрасочного материала голубого и коричневого цвета (на основе КФ-олигомеров).

№ п/п	Тип ЛКМ	Характеристика и состав керамического пигмента		Содержание пигмента и наполнителя в составе различных ЛКМ, мас. %					
		виды оксидов	содержание фаянсовой глазури	керамический пигмент	фаянсовая глазурь	$Al_2O_3$	фарфоровое сушь	мел	кварцевая суспензия
1.	МЧ-578 коричневого цвета	$ZnO$ , $Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$	25	37	17	–	–	–	–
2.	МЧ-578 голубого цвета	$CoO$ , $ZnO$ , $Cr_2O_3$	40	37	17	–	–	–	–
3.	Высоконаполненный, коричневого цвета	$ZnO$ , $Fe_2O_3$ , $Cr_2O_3$	25	12	–	–	23	23	–
4.	Высоконаполненный, голубого цвета	$CoO$ , $ZnO$ , $Cr_2O_3$	40	12	–	–	23	23	–
5.	Высоконаполненный, голубого цвета	Тот же	40	20	–	7	–	8	9

Таблица 2. Физико-химические свойства лакокрасочных покрытий

№ п/п	Тип ЛКМ	Стираемость при механическом воздействии $L$ , мм	Влагопоглощение, мас. %	Смываемость водой, мас. %	Разлив глазури
1.	МЧ-578 коричневого цвета	6,0	10,0	37,5	Поверхность ровная, есть кратеры
2.	МЧ-578 голубого цвета	4,0	4,0	24,0	Поверхность ровная, много кратеров
3.	Высоконаполненный, коричневого цвета	3,5	6,0	26,0	Поверхность ровная, гладкая
4.	Высоконаполненный, голубого цвета	2,0	1,0	11,0	Поверхность ровная, гладкая
5.	Высоконаполненный, голубого цвета	3,0	2,0	16,0	Поверхность ровная, единичные кратеры

Из статьи [8] известно, что при практически неизменном значении коэффициента кислотности  $K$  (при значениях алюмосиликатного модуля  $M=1,35-2,17$ ) сорбция КФ-олигомеров увеличивается в связи с изменением величины отрицательного поверхностного заряда (из-за уменьшения содержания  $Al_2O_3$ ).

Можно было полагать, что изменение кислотно-основных свойств наполненной фазы красочной системы (с учетом химического состава пигмента) с помощью наполнителей с  $M<2$  (взамен известных, типа фаянсовое сухие или фаянсовая глазури) позволит значительно улучшить физико-химические свойства ЛКП.

В табл. 1 представлены физико-химические характеристики различного вида пигментов и наполнителей, их содержание для ЛКМ МЧ-578, а также для высоконаполненного ЛКМ на основе КФ-олигомеров.

Из табл. 1 видно, что МЧ-578 по сравнению с высоконаполненным ЛКМ (на основе КФ-олигомеров) содержит значительно большее количество фаянсовой глазури с  $M>>2$  и керамического пигмента.

Химический состав пигментов, представленный оксидами различных металлов и наполнителем типа фаянсовая глазури с  $M>>2$ , различается для голубого и коричневого пигментов. Содержание наполнителя в составе высоконаполненного ЛКМ значительно больше в сравнении с составом МЧ-578

Приготовление различных составов пигментированных ЛКМ голубого и коричневого цвета проводили путем смешения пигментов и наполнителей с пленкообразователем, который представляет собой водно-глицериновый раствор смеси карбамидоформальдегидного олигомера марки КФ-Ж и ПВС. Для ускорения отверждения состава ЛКМ в него добавляли 36% водного раствора соляной кислоты (в количестве 0,3% мас.).

Приготовленные составы наносили методом шелкографии на пористые керамические поверхности. После сушки в естественных условиях и последующего нанесения водной суспензии глазури изделия обжигали при 1140–1160 °С.

Влагопоглощение (мас. %), смываемость покрытий водой (мас. %), твердость, краевого угол смачивания ЛКП, стираемость покрытий при механическом

воздействии ( $L$ , мм), четкость контура рисунка ( $a$ , мм) (характеризовали по растеканию ЛКМ при его нанесении за контур рисунка на керамической поверхности) определяли известными стандартными методами [9].

В связи с тем, что взаимодействие различных видов керамических пигментов с КФ-олигомером и ПВС существенно различается (согласно ранее проведенным исследованиям), были изучены физико-химические свойства ЛКП для высоконаполненного ЛКМ различных цветов (согласно табл. 1). Результаты приведены в табл. 2 (в сравнении с ЛКМ МЧ-578).

Из табл. 2 видно, что физико-химические свойства ЛКП на основе высоконаполненного ЛКМ значительно превосходят свойства покрытий на основе МЧ-578. Физико-химические свойства покрытий для ЛКМ коричневого цвета (№ 1 и № 3) хуже по сравнению с ЛКМ голубого цвета (№ 2, 4, 5).

## ВЫВОДЫ

1. В связи с различием химического состава голубого и коричневого пигментов (в частности из-за присутствия оксида кобальта и значительно большего содержания фаянсовой глазури с  $M>2$  в голубом пигменте) кислотно-основные свойства их поверхности неодинаковы.
2. Использование дополнительно большого количества сухой фаянсовой глазури в составе МЧ-578 в качестве наполнителя позволяет значительно увеличить алюмосиликатный модуль  $M$  поверхности, что в интервале  $M=2,77-3,0$  приводит к ухудшению физико-химических свойств ЛКП (по сравнению с высоконаполненным ЛКМ) в связи с изменением кислотно-основных свойств поверхности пигментов и уменьшением адсорбции КФ-олигомера. Применение наполнителей с  $M<2$  и в определенном количестве (соответственно необходимому тону) в составе высоконаполненного ЛКМ различных цветов уменьшает интервал  $M$  (1,35–2,17), позволяет регулировать кислотно-основные свойства поверхности пигментов и увеличить адсорбционное взаимодействие КФ-олигомеров с поверхностью пигментов и наполнителей.
3. Увеличение адсорбции КФ-олигомеров на поверхности пигментов и наполнителей при

практически неизменной величине К объясняется изменением величины отрицательного поверхностного заряда (в связи с изменением содержания  $Al_2O_3$ ).

## REFERENCES

1. Ermilov P.I., Indeykin E.A. *Fizicheskaya himiya pigmentov i pigmentirovannykh materialov* [Physical chemistry of pigments and pigmented materials]. Yaroslavl, YaPI publ., 1979, 510 p.
2. Lipatov Yu. S. *Fizicheskaya himiya napolnennykh polimerov* [Physical chemistry of filled polymers]. Moscow, Khimia publ., 1977, 12 p.
3. Frolov Yu. G. *Kurs kolloidnoj himii. Poverhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy* [Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems]. Moscow, Khimia publ., 1982, 134 p.
4. Voyutskii S. S. *Fiziko-himicheskie osnovy propityvaniya i impregnirovaniya voloknistykh materialov dispersiyami polimerov* [Physico-chemical bases of wetting and impregnation of fibrous materials with polymer dispersions]. Leningrad, Khimia publ., 1969, 334 p.
5. Papulova G. N. *Formirovanie pokrytij iz vodnykh rastvorov plenkoobrazovatelej na keramicheskikh poverhnostyah: Diss. ... kand. tekhn. nauk* [Forming of coatings from water solutions of filmformers on the ceramic surfaces. Dr. tech. sci. diss.]. Moscow, 1978, 19 p.
6. Papulova G. N. *Patent na izobretenie № 2 188 216. Sostav podglazurnoj kraski dlya dekorirovaniya keramicheskikh izdelij* [Patent RF. No. 2 188 216. The composition of underglaze paint for decorating ceramic products]. Bulletin of inventions, 2002, no. 24
7. Papulova G. N. *Patent na izobretenie № 2 152 916. Sostav podglazurnoj kraski dlya dekorirovaniya keramicheskikh izdelij* [Patent RF. No. 2 152 916. The composition of underglaze paint for decorating ceramic products]. Bulletin of inventions, 2002, no. 20
8. Papulova G. N. *Vliyanie velichiny alyumosilikatnogo modulya (M) keramicheskoi poverhnosti na ee kislotnost' i adsorbcionnyu emkost'. CH. 2* [The research of correlation of the magnitude of Al-Si module of ceramic surface on the acidity and adsorbational capacity]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie*, 2011, no. 7, pp. 46-49 (in Russ.).
9. Karyakina M. I. *Laboratornij praktikum po ispitanyu lakokrasochnih materialov i pokrytij* [The laboratory practice book to testing of vanish-paint materials and coatings]. Moscow, Khimia publ., 1971, 238 p.

# THERMO-RADIATION STABLE ENAMEL KO-864 ON THE BASIS OF DOMESTIC RAW MATERIALS

Tarasova I. N<sup>1</sup>, Denisov A.A<sup>1</sup>, Dr. Sc. Drinberg A. S.<sup>1</sup>, Lakeev. I.G.<sup>2</sup>, Gervart A.Y. <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Holding company "Pigment", Saint-Petersburg, Russia

<sup>2</sup>General design bureau for marine engineering "RUBIN", Saint-Petersburg, Russia

Radiation resistance of various polymers is studied. It is discovered that fluoroplastics had the lowest absorbed dose —  $2 \times 10^3$ – $5 \times 10^3$  Gy and silicon coatings absorbed  $10^4 \times 10^5$  Gy. We tested of the resistance of industrially produced resins to long-term exposure to elevated temperatures (200 °C) for more than 1000 hours. AS the result of the performed tests we discovered that the most effective hardeners of silicone resin are polymethylsilazanes. We lso tested the coatings' ability to withstand the effect of the neutron radiation. Enamel based on silicone varnish withstands influence of neutrons with energy  $E > 1.0$  MeV -  $8.6 \times 10^{16}$  neutrons /  $\text{cm}^2$  for 28 hours. Enamel s also robust to deactivation and exposure to temperatures up to 300 °C. The predicted service life of the coating based on enamel KO-864 is 15 years. All the necessary documentation for the industrial production of thermo-radiation-resistant enamel KO-864 has been developed.

**Keywords:** *silicone coatings, heat resistance, radiation resistance, absorbed dose, neutron radiation, Gray (Gy), fluence, deactivatability, polymethylsilazanes.*

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Учитывая новейшие тенденции в современной промышленности в таких отраслях, как судостроение, электроэнергетика, атомная промышленность, строительство различных объектов оборонного назначения, где имеет место воздействие радиации, можно предположить, что для окраски их объектов необходимо будет использовать лакокрасочные материалы (ЛКМ) с максимальной радиационной стойкостью. Однако специальных ЛКМ, противостоящих различным видам излучения, практически не производится.

Радиационная стойкость ЛКМ, а также полимеров, входящих в их состав, — это способность материалов сохранять свойства (механические, защитные, электроизоляционные и др.) при воздействии радиации. Изменение свойств обусловлено смещениями атомов в полимерной структуре, ядерными реакциями, разрывами химических связей и др. Изменения могут быть обратимыми или необратимыми. Последние обусловлены преимущественно химическими превращениями молекул [1]. Воздействие жесткой радиации на конструкции приводит к значительному повышению температуры, поэтому радиационностойкие ЛКМ должны быть к тому же и термостойкими.

Создание перспективного терморезистентного ЛКМ, а также испытания по воздействию на него жесткого нейтронного излучения и других факторов описаны в данной работе.

## 2. РАДИАЦИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ПОЛИМЕРОВ

Наибольшее воздействие на лакокрасочное

покрытие (ЛКП) оказывают  $\gamma$ - и нейтронное излучение как наиболее проникающие. На практике изменение свойств материала сопоставляется с величиной, характеризующей воздействующее излучение, например с флюенсом нейтронов или поглощенной дозой  $\gamma$ -излучения [2].

Данные о радиационной стойкости различных полимеров представлены *таблице 1*.

### 2.1. Поглощенная доза

За единицу измерения поглощенной дозы в системе СИ принят Грей (Гр). 1 Грей — это такая доза, при которой массе 1 кг передается энергия ионизирующего излучения в 1 джоуль [2]. Очевидно, чем этот показатель меньше, тем более радиационностоек полимер.

Исходя из вышесказанного и имеющихся литературных данных [3] следует, что в настоящее время синтезировано большое количество органических и элементоорганических полимеров, устойчивых к действию температур до 400 °C и более. Для создания специальных термостойких покрытий необходимо учитывать определенные нюансы:

1. Термостойкие полимеры нерастворимы либо растворимы в очень активных и весьма токсичных растворителях.
2. В качестве связующего для специальных терморезистентных покрытий лучше всего подходят тефлон (политетрафторэтилен) и кремнийорганические полимеры. Но тефлон, к сожалению, довольно дорог, поэтому для создания крупнотоннажных ЛКМ

**Таблица 1.** Радиационная стойкость полимеров (доза  $\gamma$ -излучения, Гр)

Эластомеры	Термопласты	Термореактивные полимеры
Натуральный каучук: $5 \times 10^4$ – $5 \times 10^5$ Полиуретановый каучук: $10^4$ – $3 \times 10^5$ Кремнийорганический лак: $10^4$ – $10^5$	Полистирол: $5 \times 10^6$ – $5 \times 10^7$ Полиметилметакрилат: $5 \times 10^3$ – $10^5$ Полиуретан: $\times 10^5$ – $10^6$ Тефлон: $2 \times 10^3$ – $5 \times 10^3$ Тефлон: $100 \times 5 \times 10^2$ – $10^3$ Фенольная смола: – с асбестом $10^6$ – $3 \times 10^7$ – со стекловолокном $3 \times 10^7$ – $10^8$	Полиэфирная смола без наполнителя: $10^6$ – $5 \times 10^6$ Эпоксидная смола: $10^6$ – $2 \times 10^7$ Силикон без наполнителя: $10^6$ – $5 \times 10^6$

лучше всего подходят кремнийорганические полимеры. Они выгодно отличаются от остальных термостойких полимеров сочетанием высокой термо-, водо- и атмосферостойкости, а также способностью хорошо дезактивироваться и растворяться в обычных органических растворителях.

3. Большое значение для повышения термической способности покрытий имеют наполнители и пигменты [4], которые могут влиять на свойства готового покрытия.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Учитывая вышеизложенное, в ХК «Пигмент» совместно с ЦКБ МТ «Рубин» разработали специальную терморезистентную краску КО-864 (ТУ 2312-56271024-2016).

Исходя из литературного обзора, патентного поиска и наличия на рынке были выбраны практически все представленные в России термостойкие пленкообразователи, которые подходят для данной цели:

- КО-08 (полиметилфенилсилоксан), Россия;
- С 621 (силиконалкид), США;
- С-681 (силиконалкид), США;
- LAV 1365 (фенилметилсилоксан), Германия;
- SiA 3600 (фенолформсиликон), Германия;
- SiAS-700 (фенолформсиликон), Германия;
- ОС-2-03 (органосиликат), Россия.

Были сделаны модельные системы покрытий на основе вышеприведенных пленкообразователей и проведены их испытания на термостойкость в специальной лабораторной печи, предназначенной для длительных (круглосуточных) испытаний различных покрытий, снабженной электронной системой поддержания температур при  $(200 \pm 1)^\circ\text{C}$  свыше 1000 ч. Данная температура специально взята с «инженерным запасом» — она коррелирует с долговременным температурным воздействием при эксплуатации покрытия в течение длительного времени.

Также разрабатываемые покрытия испытывали по следующим показателям:

- физико-механические свойства;
- стойкость к дезактивируемости (способности сохранять гидрофобность после обработки растворами поверхностно-активных веществ — ПАВ);
- стойкость к радиации (к нейтронному излучению).

Изменение физико-механических свойств покрытий определяли по шкале гибкости ШГ-1 (ГОСТ 6806-73). Гидрофобность покрытий — по величине краевого угла смачивания на приборе DSA30 фирмы «KRUSS» (Германия). Этот показатель характеризует устойчивость покрытия при длительном воздействии на него повышенной температуры. По величине этого показателя можно косвенно судить о способности разрабатываемого покрытия к дезактивируемости и способности сохранять защитные свойства.

Дезактивируемость покрытий определяли по специальной методике, основанной на способности ЛКП сохранять свои защитные свойства на действие различных растворов ПАВ по отношению к радионуклеидам  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{144}\text{Ce}$ .

Стойкость к воздействию нейтронного излучения определяли по сохранению защитных свойств, прежде всего адгезии, покрытия после облучения образцов в бериллиевом отражателе нейтронного реактора ИР-8 (НИЦ «Курчатовский институт»).

В результате проведенных исследований было выяснено, что наилучшими показателями по термостойкости и стойкости к нейтронному излучению обладает кремнийорганический лак КО-08 (ГОСТ-15081), на основе которого были приготовлены образцы эмали КО-864 для дальнейших испытаний.

Надо отметить, что в процессе исследования было установлено, что кремнийорганический лак КО-08 образует пространственно-сшитую структуру лишь при температуре  $230\text{--}250^\circ\text{C}$ , поэтому, для того чтобы покрытие, которое формируется при комнатной температуре, имело хорошие защитные и физико-механические показатели, необходимо применять отвердитель. Дополнительные эксперименты показали, что наиболее эффективно использовать для этого вещества на основе полиметилсилазана, работы в области кремнийорганических покрытий это подтверждают [5].

### 4. ИСПЫТАНИЯ ЭМАЛИ КО-864

Разработанная эмаль термостойкая КО-864 представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из основы (смесь пигментов и наполнителей в лаке КО-08 и отвердителя — продукта МСН-7, 80%-ного раствора полиметилсилазана в толуоле) (ТУ 6-02-991-75).

Полученные образцы эмали КО-864 испытывали по стандартным методикам по следующим ГОСТам: степень перетира (ГОСТ 31973); массовая доля нелетучих веществ (ГОСТ 31939); условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (ГОСТ 8420); время высыхания до ст. 3 (ГОСТ 19007); укрывистость пленки (ГОСТ 8784); эластичность пленки при изгибе (ГОСТ 6806); прочность при ударе (ГОСТ 4765); адгезия пленки (ГОСТ 15140).

Кроме того, покрытия на основе эмали КО-864 подвергали дополнительным испытаниям:

- определению прогнозируемого срока службы в ООО «ИЦ ВНИИГС», г. Санкт-Петербург, и в ООО НПО «Лакокраспокрытие», г. Хотьково;
- на пожароопасность в ФГБУ «МЧС Тест Северо-Запад», г. Санкт-Петербург;
- на дезактивируемость в ФГУП «НИТИ им. А. П. Александрова», г. Сосновый Бор, Ленинградская область.

#### 4.1. Испытание на воздействие нейтронного излучения

Данные испытания проводились в НИЦ «Курчатовский институт». Исходя из открытых источников такие испытания ЛКП до сих пор никто не проводил, поэтому для них была специально разработана соответствующая методика.

Образцы покрытия КО-864, нанесенные на стальные пластины, подвергали облучению в бериллиевом отражателе нейтронного реактора ИР-8 в течение 28 ч. Флюенс нейтронов энергией  $E > 1,0$  МэВ составил

Таблица 2. Технологические характеристики эмали КО-864

№	Наименование показателя	Значение	Метод испытания
1	Цвет и внешний вид покрытия	После высыхания эмаль должна образовывать гладкое однородное покрытие серебристого и серого цвета	
2	Степень перетира, мкм	40	ГОСТ 31973
3	Массовая доля нелетучих веществ, %	53±5	ГОСТ 31939
4	Условная вязкость по вискозиметру ВЗ-246 (Ø 4 мм), с, не менее	20	ГОСТ 8420
5	Время высыхания до ст. 3 (при 20 °С), ч, не более	2	ГОСТ 19007
6	Срок годности (жизнеспособность после смешения компонентов), ч	4	ГОСТ 27271
7	Укрывистость пленки, г/м <sup>2</sup>	100	ГОСТ 8784
8	Эластичность пленки при изгибе, мм, не более	3	ГОСТ 6806
9	Прочность при ударе, см, не менее	40	ГОСТ 4765
10	Адгезия пленки, баллы, не более	2	ГОСТ 15140
11	Термостойкость пленки при 200 °С, ч, не менее	1000	

8,6 × 1016 нейтр./см<sup>2</sup>.

На рисунке 1 видно, что покрытие на основе эмали КО-864, нанесенное на стальные пластины, после облучения жестким нейтронным излучением полностью сохранило адгезионные свойства. Надо отметить, что в процессе данного испытания стальная пластина нагревалась до 300 °С, так что покрытие показало себя хорошо и по термостойкости.

## 5. УКАЗАНИЯ ПО ПРИМЕНЕНИЮ ЭМАЛИ КО-864

Перед применением основу тщательно перемешивают, добавляют отвердитель, измеряют вязкость, при необходимости разбавляют до рабочей вязкости ксилолом. Окрашиваемую поверхность предварительно очищают от механических загрязнений, водорастворимых солей, жиров и масел. Обезжиривание проводят ветошью, смоченной сольвентом, ксилолом, ацетоном или другими ароматическими растворителями. Поверхность перед окрашиванием должна быть сухой и чистой.

От ржавчины, окалины и остатков старой краски поверхность очищают ручным или механическим (до степени Sa3) или дробеструйным (пескоструйным) методом (до степени Sa2–Sa2½) по международному стандарту ISO 8501-1:2007. Такая очистка дает требуемую адгезию. Для межоперационного периода можно

использовать грунтовку ЭП-0263С.

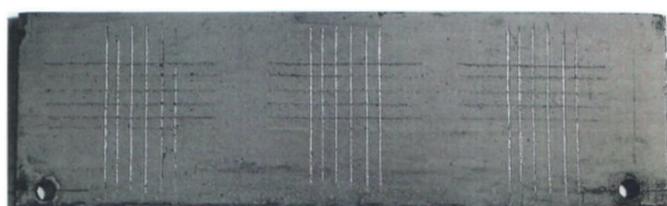
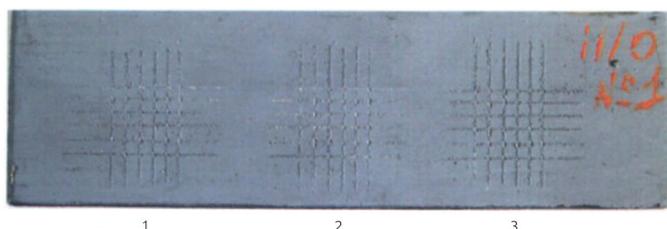
Подготовленную к применению эмаль можно наносить методом пневматического или безвоздушного распыления, валиком или кистью. Окрашивание эмалью рекомендуется выполнять при температуре воздуха от +5 до +30 °С.

Металлические поверхности окрашивают в 2 перекрестных слоя с промежуточной сушкой между слоями в течение 1–4 ч (толщина мокрого слоя — ≤45 мкм). Толщина высохшего покрытия составляет 40–60 мкм. Расход эмали на двухслойное покрытие — 140–200 г/м<sup>2</sup> в зависимости от типа защищаемых поверхностей и метода нанесения.

Срок службы покрытия, состоящего из двух слоев эмали КО-864, нанесенных на подвергнутую дробеструйной (пескоструйной) обработке поверхность, при общей толщине покрытия 40–60 мкм составляет не менее 15 лет. Покрытие на основе эмали КО-864 обладает стойкостью к длительному воздействию температуры до +200 °С, радиационной стойкостью (E>1,0 МэВ) и стойкостью к дезактивирующим растворам (препарат СФ-3К). Технологические характеристики эмали КО-864 приведены в табл. 2.

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Создана технология производства специальной терморационностойкой эмали КО-864 (ТУ 2312-56271024-2016). В качестве основного пленкообразующего вещества выбран кремнийорганический лак КО-08 (производства России) как обладающий лучшими антикоррозионными и термостойкими свойствами, а также хорошей дезактивируемостью и стойкостью к нейтронному излучению.
2. Установлено, что для создания качественного защитного покрытия необходимо применение дополнительного отвердителя на основе полиметилсилазана, который обеспечит создание пространственно-сшитого полимера при комнатной температуре.
3. Для создания таких ЛКМ необходимы подбор соответствующих термостойких пигментов и наполнителей и определение их оптимальных концентраций.



Образцы покрытия КО-864 до нейтронного облучения (верхняя пластина) и после (нижняя пластина)

4. Окончательная рецептура разрабатываемого покрытия на основе эмали КО-864 сделана с учетом программы импортозамещения с максимальным использованием отечественного сырья. 

## REFERENCES

1. Milinchuk V., Tulikov V. I. *Radiacionnaya stoikost' organicheskikh materialov* [Radiation resistance of organic materials. Handbook]. Moscow, Energomashizdat publ., 1986, 171 p.
2. Sena L. A. *Edinitsy fizicheskikh velichin i ikh razmernosty* [Units of physical quantities and their dimensions]. Moscow, Atomizdat publ., 1988, 336 p.
3. Tichomirov V. B. *Polimernye pokrytia v atomnoi tehnike* [Polymer coatings in nuclear engineering]. Moscow, Atomizdat publ., 1965, 276 p.
4. Kalinskaya T., Drinberg A. *Tsvetnye pigmenty* [Color pigments]. Moscow, LKM-press publ., 2013, 360 p.
5. Chupina S., Zhabrev V. *Organosilikatnye materialy* [Organosilicate materials]. Saint-Petersburg, Liteo publ., 2016, 182 p.

# RESEARCH OF PROCESS OF RECEIVING PRINTING INKS ON THE BASIS OF THE ULTRADISPERSED PASTE

Antropova I. A.<sup>1,2</sup>, Merkulov K. E.<sup>1</sup>, Menshikov V. V.<sup>2</sup>, Sandu R. A.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> The Federal State Unitary Enterprise «Institute of Chemical Reagents and High Purity Chemical Substances of National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow

<sup>2</sup> D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow

<sup>3</sup> Kurchatov Institute, Moscow

E-mail: vm\_uti@muctr.ru

The purpose of the scientific work was to receive stable printing ink with a size of particles less than 30 microns and to study effects of various percentage ratio of components on properties. Bead mill was used for disperion. Bead from dioxide of zirconium had the size of 500 to 2000 microns. The paste consists of inorganic component (15%, samarium-europium-gadolinium oxide), organic component (5%), defoaming agent (0,5%), dispersing agent (0,1%) and water (79,4%). The dispersion rate was measured by means of laser diffraction using the analyzer of particles size "Malvern Mastersizer 2000". Rheological properties were measured using "Anton Paar MCR 52" rheometer. In order to prepare inks, different amounts of paste, binder, defoaming agent, dispersant and thickener were used. We determined the optimum combinations of the components and their ratio for obtaining stable inks that do not flocculate of settle.

**Keywords:** *dispergating, disperse paste, printing ink.*

Дисперсность сильно влияет на качественные показатели и реологические характеристики лакокрасочных материалов (ЛКМ). С ней связана стабильность красочных суспензий: чем тоньше дисперсность, тем меньше при прочих равных условиях способность краски расслаиваться при хранении. С уменьшением размеров частиц возрастают маслосъемность, или количество раствора пленкообразователя, необходимого для смачивания пигмента, и укрывистость краски. С повышением дисперсности пигмента повышается гладкость покрытий [1].

Главная задача — получить стабильную систему, которая не расслаивается со временем: органический пигмент не всплывает на поверхность, а неорганический не оседает, а также важно, чтобы в системе не образовывались флоккулянты [2]. Для этого необходимо подобрать требуемое количество связующего, полимера, вид и количество загустителя. Для получения пигментных паст чаще всего применяются бисерные мельницы [2]. В данном исследовании для диспергирования пигментных паст, в которых средний размер частиц пигмента не должен был превышать 30 мкм, также широко применяли горизонтальные и вертикальные бисерные мельницы. Для более эффективного измельчения использовали принцип проточной системы, который позволяет добиваться высокой

степени дисперсности пигментов и узкой кривой распределения частиц по размерам. Диапазон производительности для получения ультрадисперсных паст зависит от размера бисера, объема загрузки и свойств загружаемого вещества [3]. В данной работе использовали бисер из диоксида циркония размером от 500 до 2000 мкм. Комбинируя размер бисера, можно решать различные задачи. Так, бисер размером более 2000 мкм позволяет продиспергировать частицы с подобным исходным размером. Используя бисер размером 500 мкм, можно добиваться дисперсности пасты не более 4 мкм. Помимо бисерных мельниц часто применяют шаровые мельницы — это позволяет достичь тонкости помола до 2 мкм. Эффективность такой мельницы зависит от числа оборотов и загрузки барабана [4], размера и массы шаров; как правило, эти мельницы используют для предварительной подготовки пигментов к диспергированию.

В НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА были проведены пилотные исследования процесса совместного диспергирования неорганических и органических пигментов при получении ультрадисперсных паст и печатных красок на их основе. Аналитические исследования выполнены в ЦКП «Исследовательский научно-аналитический центр НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА».

Для получения дисперсионных печатных красок и

Соотношение компонентов в печатной краске и показатель динамической вязкости

Компоненты	№ образца					
	1	2	3	4	5	6
Связующее, %	60,0	60,0	80,0	80,0	40,0	87,3
Паста, %	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Пеносигатель, %	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Диспергатор, %	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2
Загуститель ньютоновский, %	2,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Загуститель псевдопластичный, %	0,0	1,0	0,5	1,0	1,0	0,3
Вода, %	26,9	28,4	8,8	8,3	48,3	0,0
Показатель динамической вязкости, Па × с	0,32	0,94	0,57	2,30	0,17	0,75

изучения их свойств использовали пасты следующего состава: 15% неорганического компонента (оксид самария-европия-гадолиния), 5% органического (ОР-ЛЮМ 540), 0,5% пеногасителя, 0,1% диспергатора и 79,4% воды.

Дисперсность измеряли методами лазерной дифракции на анализаторе размера частиц «Malvern Mastersizer 2000», а для определения реологических свойств использовали реометр «Anton Paar MCR 52». Размер частиц измеряли по ISO 13320:2009 в интервале от 0,02 до 2000 мкм. Анализ для печатных красок проводили без ультразвука и после воздействия ультразвуком в течение 2 мин. Обработку ультразвуком проводили в ванне анализатора размера частиц как дополнительное диспергирование. Его применение позволяет разбить часть агломератов и измерить размер частиц в ЛКМ более точно.

Реологические свойства оценивали по показателю динамической вязкости. Вязкость полученной пасты — показатель сил внутреннего трения исследуемой пасты, которое противодействует динамическому изменению в движении жидкости [5].

Интервал размера частиц в исходной пасте (рис. 1) варьирует от 0,28 до 14,15 мкм, средний размер — 2,73 мкм. График распределения частиц по размеру для исходной пасты представлен на рис. 1. Вязкость исследуемой пасты составила 0,03 Па·с.

Для приготовления печатных красок использовали следующие компоненты: паста (состав представлен в таблице): связующее, на 30% состоящее из полимера; пеногаситель на основе минерального масла (Agitan 351); диспергатор (Disperbyk 180); загуститель, обеспечивающий ньютоновскую реологию (TAFIGEL PUR 45), и псевдопластичный загуститель (TAFIGEL PUR 40). Составы подбирали с учетом данных литературы [6–8]. На лабораторном диссольвере в воду добавляли пасту, пеногаситель и диспергатор, после нескольких минут перемешивания — связующее и загуститель. После добавления всех компонентов пасту перемешивали еще несколько минут до стабильного загустения.

Печатная краска 1 обладает хорошей текучестью, малой вязкостью, но она нестабильна во времени. Показатель динамической вязкости составляет 0,32 Па·с. Частицы пигмента со временем оседают.

Из графиков распределения частиц по размерам видно, что при анализе ЛКМ без воздействия ультразвука (рис. 2а) диапазон размера частиц лежит в интервале от 0,32 до 52,48 мкм, средний размер частиц — 4,37 мкм. После воздействия на систему ультразвуком в течение

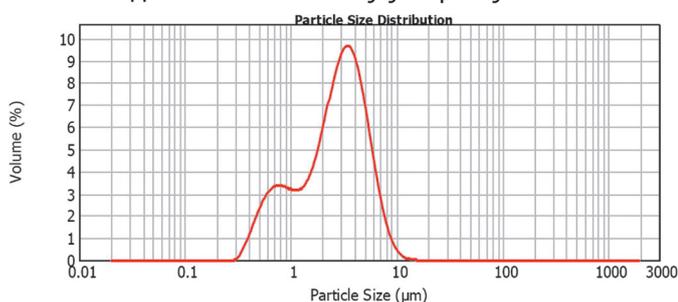


Рис. 1. Распределение частиц по размерам для пасты

2 мин распределение частиц незначительно сместилось в меньшую сторону (рис. 2б). Размер частиц лежит в интервале от 0,29 до 52,48 мкм, средний размер — 4,2 мкм.

По сравнению с исходной пастой средний размер частиц увеличивается, что говорит о появлении агломерированных частиц, об этом же говорит появление на графике частиц размером более 10 мкм.

ЛКМ, приготовленные с использованием ньютоновского загустителя, нестабильны и сильно текучи. Их нельзя наносить на вертикальные поверхности. Также в данных ЛКМ со временем происходит расслоение краски с седиментацией пигмента. Еще одним большим недостатком этих ЛКМ является большой расход загустителя.

В составе печатной краски 2 по сравнению с предыдущей изменен вид загустителя. Для получения печатных красок требуется меньше псевдопластичного загу-

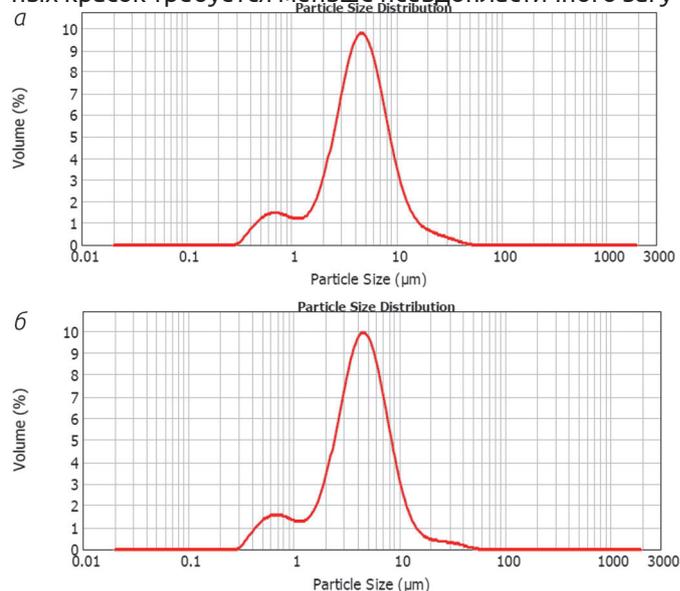


Рис. 2. Распределение частиц по размерам для печатной краски 1: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

стителя, чем ньютоновского.

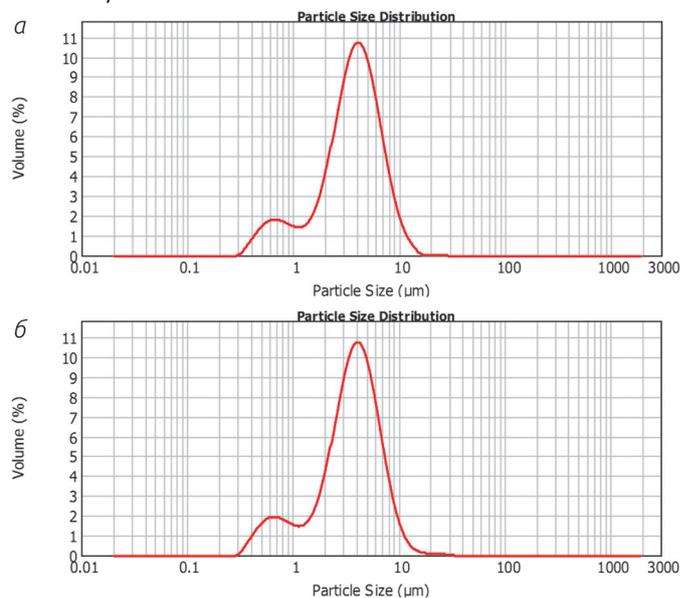


Рис. 3. Распределение частиц по размерам для печатной краски 2: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

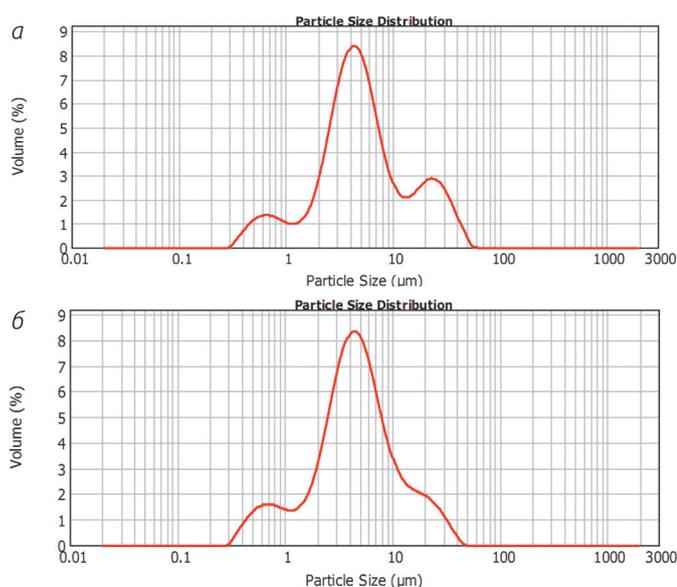


Рис. 4. Распределение частиц по размерам для печатной краски 3: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

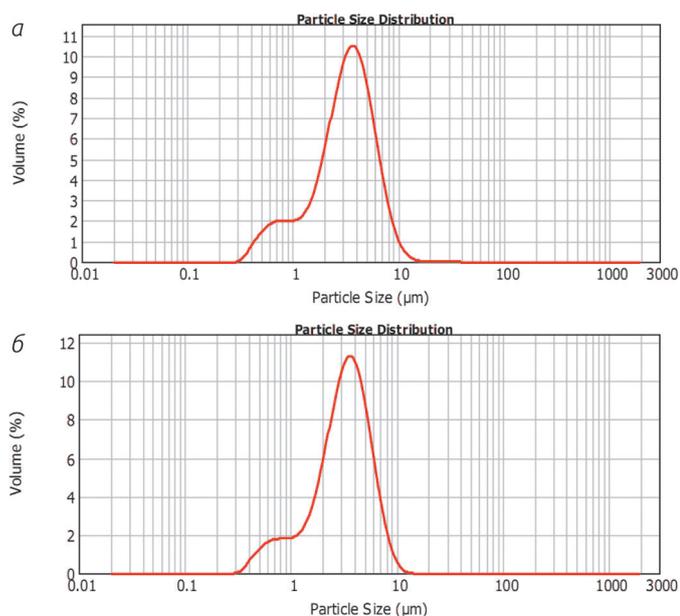


Рис. 5. Распределение частиц по размерам для печатной краски 4: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

Печатная краска 2 обладает меньшей текучестью и большей вязкостью. Псевдопластичный загуститель при прочих равных условиях получения печатной краски и составов дает увеличение динамической вязкости в 3 раза. Однако в ней также нет седиментационной устойчивости.

Из графиков распределения частиц по размерам видно, что при анализе ЛКМ без воздействия ультразвука (рис. 3а) диапазон размера частиц лежит в интервале от 0,28 до 22,91 мкм, средний размер частиц — 3,70 мкм. После 2-минутного воздействия ультразвука на систему распределение частиц незначительно сместилось в меньшую сторону (рис. 3б).

По сравнению с предыдущей системой исследуемая более стабильна — размер частиц наиболее

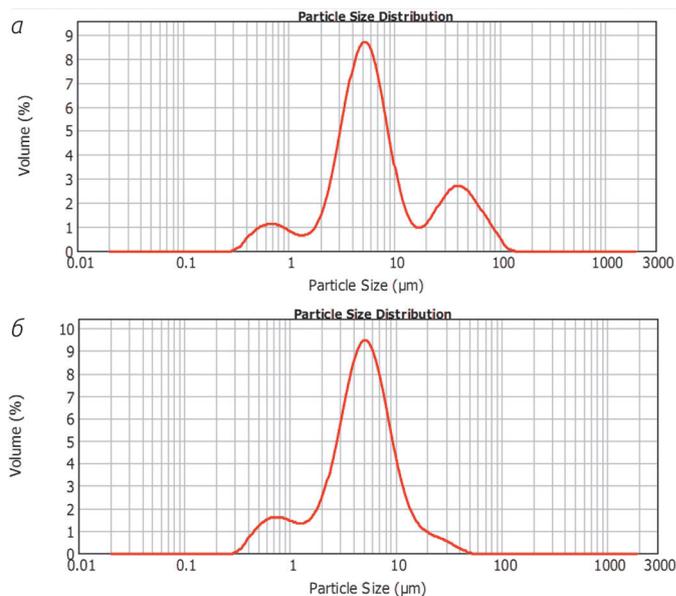


Рис. 6. Распределение частиц по размерам для печатной краски 5: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

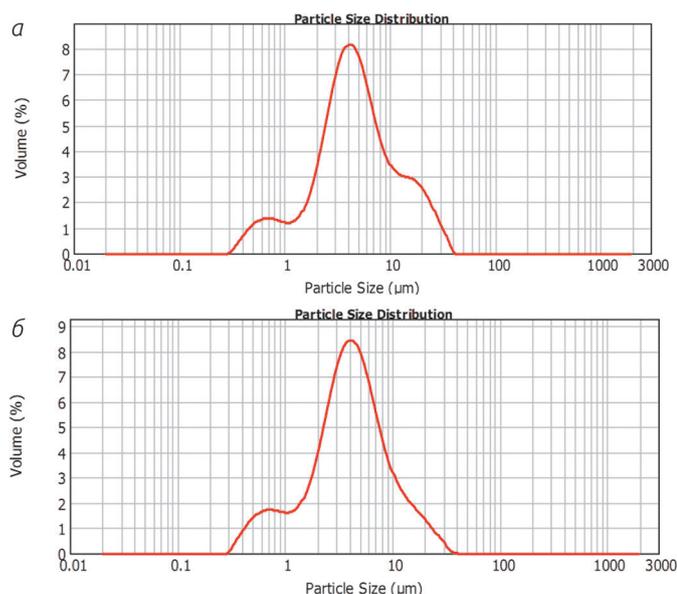
приближен к размерам в исходной пасте. Псевдопластичный загуститель больше подходит для получения седиментационно и агрегативно устойчивых красок на основе ультрадисперсной пасты. По сравнению с исходной пастой средний размер частиц увеличивается, что говорит о появлении агломерированных частиц, это же подтверждается появлением на графике частиц размером более 10 мкм.

Для печатной краски 3 было увеличено количество связующего до 80%. Такое изменение позволит изучить влияние связующего на свойства ЛКМ.

Динамическая вязкость для ЛКМ с таким содержанием связующего составила 0,57 Па × с. В печатной краске 3 частичной седиментации частиц практически не наблюдалось. Система имеет наибольшую из описанных выше седиментационную стабильность во времени.

По графикам распределения частиц по размерам (рис. 4) видно, что система сильно агрегативно нестабильна, распределение частиц по размерам сдвинуто в сторону больших размеров по сравнению с предыдущими ЛКМ и исходной пастой. Размер частиц в данном ЛКМ без воздействия ультразвука варьирует от 0,28 до 52,48 мкм, средний размер — 4,77 мкм; после 2-минутного воздействия ультразвука интервал размеров — от 0,27 до 39,81 мкм, средний размер — 4,46 мкм. Такая разница в размерах между системами с воздействием ультразвука и без него говорит об агрегативной нестабильности системы. Также на образование агломератов указывает третий пик на графике распределения частиц по размеру.

Таким образом, при увеличении количества связующего и уменьшении количества воды при данном количестве загустителя и диспергатора происходит уменьшение агрегативной устойчивости системы. Предполагается, что агрегация происходит за счет недостаточного количества диспергатора и загустителя. Так как в данном ЛКМ достигнута наилучшая



**Рис. 7.** Распределение частиц по размерам для печатной краски 6: а — без ультразвука, б — после воздействия ультразвуком в течение 2 мин

седиментационная устойчивость, исследования печатной краски, имеющей в своем составе 80% связующего, будет продолжаться.

В печатной краске 4 по сравнению с образцом 3 было увеличено количество неньютоновского загустителя до 1%. Это позволило увеличить седиментационную устойчивость. Количество пасты и пеногасителя не менялось.

Данный ЛКМ обладает достаточной вязкостью и текучестью, седиментационно устойчив. Динамическая вязкость составила 1,45 Па × с. Повышение количества загустителя в 2 раза увеличивает вязкость в 2,5 раза.

Из графиков распределения частиц по размерам видно, что при анализе для ЛКМ без воздействия ультразвука (рис. 5а) диапазон размера частиц лежит в интервале от 0,27 до 13,18 мкм, средний размер частиц — 3,24 мкм. После воздействия на систему ультразвуком в течение 2 мин распределение частиц незначительно сместилось в меньшую сторону (рис. 5б). Размер частиц лежит в интервале от 0,27 до 12,16 мкм, средний размер — 3,25 мкм. Это говорит о стабильности системы — происходит незначительное образование агломератов. Размер частиц максимально приближен к размеру исходной пасты.

Печатная краска 5 менее вязкая по сравнению со всеми описанными выше образцами. Данный ЛКМ не обладает седиментационной устойчивостью, компоненты пасты практически полностью оседают со временем.

Размер частиц в данном ЛКМ без воздействия ультразвука варьирует от 0,30 до 120,22 мкм, средний размер — 5,89 мкм; после 2-минутного воздействия ультразвука интервал размеров — от 0,30 до 45,71 мкм, средний размер — 4,75 мкм. Графики распределения частиц представлены на рис. 6. Разница в размерах частиц между системами говорит о ее нестабильности и образовании агломератов. Также об агрегации

в печатной краске 5 говорит наличие третьего пика на графике распределения частиц по размерам. По сравнению с исходной пастой и печатными красками 1, 2, 4 печатная краска 5 имеет более широкий интервал размеров, частицы более крупные.

Печатная краска 6 обладает максимальной вязкостью: нет седиментационной стабильности, на поверхности наблюдается небольшое образование пленки, состоящей из легких компонентов.

На графике распределения частиц по размерам (рис. 7а) видны 3 пика, а это говорит о том, что в системе идут процессы коагуляции, агрегации и агломерации. Система нестабильна. При анализе краски без воздействия ультразвука диапазон размера частиц лежит в интервале от 0,30 до 34,56 мкм, средний размер частиц — 4,53 мкм. При анализе ЛКМ после воздействия на него в течение 2 мин ультразвуком размер частиц варьирует от 0,29 до 33,37 мкм, средний размер — 4,00 мкм (рис. 7б). По сравнению с исходной пастой и предыдущими печатными красками, приготовленными с помощью псевдопластичного загустителя, образец менее стабилен во времени. Вода уменьшает процессы коагуляции, агрегации и агломерации, являясь прослойкой между полимерами. Ее отсутствие также отрицательно влияет на стабильность системы. Таким образом, получен стабильный ЛКМ, который не расслаивается во времени и не образует коагулянтов и флоккулянтов. Выявлено, что увеличение количества связующего и уменьшение количества воды приводит к снижению агрегативной устойчивости. Предполагается, что агрегация происходит за счет недостаточного количества диспергатора и загустителя. Наилучшая седиментационная устойчивость достигнута в печатных красках, имеющих в своем составе 80% связующего. Стабильность системы, и седиментационная, и агрегативная, увеличивается с увеличением загустителя до 1%.

## REFERENCES

1. Fridrihsberg D.A. *Kurs kolloidnoj himii* [Course of colloid chemistry]. Moscow, Khimia publ., 1974, 351 p.
2. Ermilov P.I., Indejkin E.A., Tolmachev I.A. *Pigmenty i pigmentirovannye lakokrasochnye materialy: Ucheb. posobie dlja vuzov* [Pigments and pigmented paints and varnishes: Proc. manual for universities]. Leningrad, Khimia publ., 1987, 200 p.
3. Gorlovskij I.A., Indejkin E.A., Tolmachev I.A. *Laboratornyj praktikum po pigmentam i pigmentirovannym lakokrasochnym materialam: Ucheb. posobie dlja vuzov* [Laboratory practical work on pigments and pigmented paint and varnish materials: Proc. manual for high schools]. Leningrad, Khimia publ., 1990, 239 p.
4. Gusev A.M., Trusov V.A. *Metodika pomola iskhodnyh materialov* [Method of grinding raw materials]. *Trudy Mezhdunarodnogo simpoziuma «Nadegnost i kachestvo»* [Materials of the International Symposium "Reliability and Quality"], 2011, pp.134–136 (in Russ.).
5. Glumov D.N., Strekalov A.V. *Sposob raschetov dinamicheskoj vyazkosti gazov v shirokom diapazone davlenij* [A method for calculating the dynamic viscosity of gases over a wide range of pressures]. *Neftegazovoe delo*, 2011, no 1, pp. 194–209 (in Russ.).

6. Verkholtantsev V.V. *Funkcionalnye dobavki v tehnologii lakokrasochnyh materialov i pokrytij* [Functional additives in the technology of paint and varnish materials and coatings]. Moscow, LKM-press publ., 2008, 275 p.

7. Mueller B. Pot U. *Lackformulierung und Lackrezeptur*, Hannover, Curt. R. Vincentz Verlag, 2003, 324 p. (Russ. ed.: Mueller B. Pot U. *Lakokrasochnye materialy i pokrytija. Principy sostavlenija receptur*. Moscow, Paint-Media publ., 2007, 234 p.)

8. Mueller B. Vybor koncentracii dispergiruyushchih agentov v vodno-dispersionnyh kolerovochnyh pastah [Selection of the concentration of dispersing agents in water-dispersion tinting pastes]. *Lakokrasochnye materialy i ikh primeneniye*, 2004, no 1-2, pp. 82-85 (in Russ.).