

Russian Coatings Journal

АКМ

ISSN 0130-9013



ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Lakokrasochnye Materialy i Ikh Primenenie

№ 11/2017 ♦ WWW.PAINT-MEDIA.COM, WWW.ЛАКИКРАСКИ.РФ ♦ ИЗДАЕТСЯ С 1960 ГОДА

Topic:
Additives





RUSSIAN COATINGS
JOURNAL

№ 11

NOVEMBER 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: Andruskaya 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.**, PhD. chem.sci., Deputy General Director, LLC "Prime Top Industry", Moscow, Russian Federation, IrinaD_Kuleshova@mail.ru
- Manerov, Vladimir B.**, PhD. chem.sci., RCSA (Russian Coating Scientific Association), Yaroslavl, Russian Federation, vmanerov@yarli.ru
- Mashlyakovskiy, Leonid N.**, PhD. 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.**, PhD. 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, 46 НОВОСТИ

ЭКОНОМИКА И СТАТИСТИКА

- 10 Ситуация на европейском рынке лакокрасочных материалов

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

- 12 Выбор диспергатора по параметрам растворимости Хансена

СЫРЬЕ. ПОЛУПРОДУКТЫ И МАТЕРИАЛЫ

- 15 Сиккативы марки ATTDRIY для алкидных лакокрасочных материалов — Ю. В. Галкина
- 20 ALTIRIS — диоксид титана компании HUNTSMAN PIGMENTS & ADDITIVES (VENATOR) специального назначения — Л. Ю. Бузинер

ТОЧКА ЗРЕНИЯ

- 18 Силиконовые жидкости — самая популярная добавка против слипания, обеспечивающая долговременный эффект

АВТОМАТИЗАЦИЯ

- 22 Испытательный трек для лакокрасочных материалов

ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ

- 26 Новая технология очистки оборудования в лакокрасочных производствах — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

СОБЫТИЯ

- 28 Гладко было на бумаге... — О. М. Андруцкая

МЕТОДЫ ИСПЫТАНИЙ

- 30 Топологический метод расчета состава полидисперсных смесей наполнителей и прогнозирование свойств материалов для декоративной отделки — Н. Н. Фурман

ПРОДУКТЫ И ИССЛЕДОВАНИЯ

- 38 Инновационные пути создания новых цветовых и оптических эффектов — к.х.н. В. С. Каверинский, Д. В. Каверинский

43 ВАШ НАВИГАТОР

CONTENT

4, 46 NEWS

ECONOMICS AND STATISTICS

- 10 Situation at European coatings market

PHYSICO-CHEMICAL RESEARCH

- 12 The choice of dispersant using the parameters solubility by Hansen

RAW MATERIALS, INTERMEDIATES AND PRODUCTS

- 15 Driers brand ATTDRIY for alkyd coatings — Galkina Ju. V.

- 20 ALTIRIS — titanium dioxide by HUNTSMAN PIGMENTS & ADDITIVES (VENATOR) for special purpose — Businer L. Yu.

POINT OF VIEW

- 18 Silicone fluids are the most preferred slip additive to meet product durability requirements

AUTOMATION

- 22 Test track for coatings

TECHNOLOGIES AND EQUIPMENT

- 26 The new technology of cleaning equipment in the paint industry — Ph.D.. Kaverinsky V. S., Kaverinsky D. V.

EVENTS

- 28 It was smooth on paper... — Andruskaya O. M.

METHODS OF TESTING

- 30 Topological method of calculating the composition of polydisperse mixtures of fillers and forecasting the properties for decorative finishing — Furman N. N.

PRODUCTS AND RESEARCH

- 38 Innovation ways for designing new color and optical effect — Ph.D. Kaverinsky V. S., Kaverinsky D. V.

43 YOUR NAVIGATOR

TOPOLOGICAL METHOD OF CALCULATING THE COMPOSITION OF POLYDISPERSE MIXTURES OF FILLERS AND FORECASTING THE PROPERTIES FOR DECORATIVE FINISHING

Furman N. N., "Dekor Tsentr" LLC, Moscow, Russia

Pigment (fillers) volume concentration (PVC) is the basic mathematical value that helps estimate correlation between the composition and the properties of coating. The critical volume concentration is a certain PVC by which all vacant space between adjoining solid particles is filled with binder and exceeding this volume concentrations leads to significant change of coatings properties. In the present paper we studied micro-marble as filler with varied particle size and packing density. We calculated the average particle size and packing density for complex polydisperse mixtures (up to 9 varieties of micro-marble) too. We suggest equations for calculating the critical volume concentration of fillers in the given formulation of water-based latex binder and defined the threshold level after which the introduction of more filler significantly lowers the performance of paint. We found that the critical volume concentration in binders with small latex particle size is achieved with larger quantities of pigments than in large particle latexes without compromising the properties of coatings.

Keywords: specific surface area, pigment critical volume concentration, packing density, filler, pigment

Объемная концентрация пигментов и наполнителей (ОКП), определяемая как отношение объема твердых частиц в материале к общему объему нелетучего вещества, является основной математической величиной, позволяющей понять зависимости между составом и свойствами лакокрасочных материалов (ЛКМ). Критическая объемная концентрация (КОКП) — определенное значение ОКП, при котором все свободное пространство между соприкасающимися твердыми частицами заполняется связующим, а при превышении этого значения наблюдаются значительные изменения определенных свойств материала [1, с. 248].

Для расчета ОКП в процентах применяется следующее уравнение:

$$\text{ОКП, \%} = \frac{V_{\text{пигментов}} + V_{\text{наполнителей}}}{V_{\text{пигментов}} + V_{\text{наполнителей}} + V_{\text{связующих}}} \cdot 100\%. \quad (1)$$

Общий объем сухой пленки покрытия $V_{\text{покр.}}$ состоит из объема связующего и объема пигментов и наполнителей. Можно показать, что последний при ОКП = КОКП будет равен произведению $V_{\text{покр.}}$ на плотность упаковки σ соприкасающихся твердых частиц (т. е. долю занятого ими объема покрытия) и тогда КОКП оказывается равна плотности упаковки:

$$\begin{aligned} \text{КОКП} &= \frac{V_{\text{пигм.+нап.}}}{V_{\text{пигм.+нап.}} + V_{\text{связующ.}}} = \frac{V_{\text{пигм.+нап.}}}{V_{\text{пигм.+нап.}} + (V_{\text{покр.}} - V_{\text{пигм.+нап.}})} = \\ &= \frac{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma}{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma + (V_{\text{покр.}} - V_{\text{покр.}} \cdot \sigma)} = \frac{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma}{V_{\text{покр.}}} = \sigma. \end{aligned} \quad (2)$$

В готовой пленке покрытия каждая частица пигмента или наполнителя окружена тонким слоем адсорбированных нелетучих компонентов связующего. В связи с этим в выражение (2) нужно ввести соответствующие поправки [2, с. 120]. Так, например, для сферических частиц выражение для расчета КОКП приобретает вид:

$$\text{КОКП} = 0,72 \left[d / (d + \delta) \right]^3, \quad (3)$$

где d — диаметр сферической частицы; δ — толщина адсорбционной оболочки; 0,72 — величина максимально плотной гексагональной упаковки сферических частиц.

Другой вариант этой формулы приводится в работах [3; 4, с. 52]:

$$\text{КОКП} = 0,72 \left[d / (d + \delta) \right]^3, \quad (3a)$$

где $\beta = D_{\text{по}} / D_{\text{пр}}$ — соотношение размеров частиц пленкообразователей и пигментов.

Таким образом, согласно выражениям (3) и (3a), значение КОКП всегда будет несколько меньше величины плотности упаковки, однако при значительных размерах частиц наполнителей и малой толщине адсорбционной оболочки связующего это уменьшение весьма незначительно.

Общий объем связующего в покрытии складывается из объема, адсорбированного на поверхности частиц пигментов и наполнителей и свободного объема лакокрасочной пленки:

$$V_{\text{связ.общ.}} = V_{\text{своб.}} + V_{\text{адс.}} \quad (4)$$

Количество адсорбированных компонентов связующего возрастает с увеличением удельной площади поверхности пигментов и наполнителей в составе материала. Считается, что общий объем связующего обычно больше $V_{\text{адс}}$ [1, с. 250]. Частицы пигментов и наполнителей всегда контактируют друг с другом через адсорбционные оболочки. Дисперсионная среда может проникать в микропоры и полости твердых частиц [2, с. 119].

Подставляя выражение (4) в выражение для расчета КОКП (2) и принимая, что $V_{\text{связ.своб.}} = V_{\text{покр.}} - V_{\text{покр.}} \cdot \sigma$, получаем:

$$\begin{aligned} \text{КОКП} &= \frac{V_{\text{пигм.+нап.}}}{V_{\text{пигм.+нап.}} + V_{\text{связ.своб.}} + V_{\text{связ.адс.}}} = \\ &= \frac{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma}{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma + (V_{\text{покр.}} - V_{\text{покр.}} \cdot \sigma) + V_{\text{связ.адс.}}} = \frac{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma}{V_{\text{покр.}} + V_{\text{связ.адс.}}} \end{aligned} \quad (5)$$

Или на единицу объема покрытия:

$$\text{КОКП} = \frac{\sigma}{1 + V_{\text{связ.адс.}}} \quad (6)$$

Таким образом, КОКП можно просто выразить через плотность упаковки пигментов и наполнителей в покрытии и объем адсорбированной ими части связующего.

Аналогичная формула для расчета объемной доли наполнителя φ_n в бетонных смесях была предложена в работе [5]:

$$\varphi_n = \frac{\sigma}{\left(1 + \frac{Sap}{3}\right)^3},$$

где S — удельная поверхность наполнителя, a — толщина слоя цементного камня или связующего на частицах, p — плотность наполнителя.

В практике разработки декоративных покрытий имеются случаи превышения ОКП покрытия над КОКП. В этой связи представляет интерес оценить, какова максимальная доля наполнителя, при превышении которой структура покрытия будет нарушаться, и последнее будет терять потребительские свойства. Исходя из выражения (5) можно предположить, что эта ситуация возможна, когда весь объем добавленного связующего будет израсходован на адсорбцию частицами наполнителя, т. е. $V_{\text{связ.}} = V_{\text{связ.адс.}}$. Обозначим эту объемную концентрацию наполнителя как КОКП₂, тогда:

$$\text{КОКП}_2 = \frac{V_{\text{пигм.+нап.}}}{V_{\text{пигм.+нап.}} + V_{\text{связ.адс.}}} = \frac{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma}{V_{\text{покр.}} \cdot \sigma + V_{\text{связ.адс.}}}$$

И на единицу объема покрытия:

$$\text{КОКП}_2 = \frac{\sigma}{\sigma + V_{\text{связ.адс.}}} \quad (7)$$

Несмотря на то что точное вычисление плотностей упаковки полидисперсных смесей наполнителей ранее представляло сложную задачу, в последнее время появились работы, в которых для этой цели привлекаются методы топологии. Так, А. Н. Хархардин для расчета полидисперсных зернистых смесей предлагает применить принцип бимодальных упаковок [6]. Бимодальные упаковки — это зернистые смеси, состоящие из двух фракций: крупной и более мелкой. В простейшем случае выражение для расчета плотности упаковки смеси двух фракций имеет вид:

$$\sigma_2 = \eta_1 + (1 - \eta_1) \psi_{i,j}^{(m)}, \quad (8)$$

где σ_2 — плотность упаковки смеси; η_1 — плотность упаковки слоя крупной фракции (основы); $1 - \eta_1 = \varepsilon$ — свободный объем слоя крупной фракции, заполняемый частицами мелкой фракции; $\psi_{i,j}^{(m)}$ — степень заполнения свободного объема слоя крупной фракции частицами мелкой. Показатель m в выражении для ψ означает класс системы распределения, связанный с

Таблица 1. Степень заполнения свободного объема в слое крупных частиц в бимодальных упаковках частицами мелкой фракции в зависимости от класса системы m и ее относительного размера

Класс системы	$\varphi_i^{(m)}$ формула	d_n/d_1
<1	$\varepsilon_1^3 \cdot \eta_1^3$	<0,73
1	$\varepsilon_1^2 \cdot \eta_1^3$	≤0,73
2	$\varepsilon_1^2 \cdot \eta_1^2$	≤0,54
3	$\varepsilon_1^2 \cdot \eta_1$	≤0,39
4	ε_1^2	≤0,29
4,5	$\varepsilon_1 \cdot \eta_1^2$	≤0,25
5	ε_1^2 / η_1	≤0,21
6	$\varepsilon_1 \cdot \eta_1$	≤0,15
7	$\varepsilon_1^2 / \eta_1^2$	≤0,11
8	ε_1	≤0,08
9	η_1^2	≤0,06
10	$\eta_1^{3/2}$	≤0,04
11	$1 - \eta_1^2$	≤0,03
12	η_1	≤0,02

отношением размеров частиц мелкой и крупной фракций. Чем больше отличается диаметр мелкой фракции от диаметра крупной, тем в большей степени могут быть заполнены пустоты в слое крупной фракции. В табл. 1 [5, 6] представлены формулы для расчета $\psi_{i,j}^{(m)}$ для классов системы от <1 до 12.

Плотность упаковки полидисперсной смеси из n фракций вычисляется по формуле:

$$\sigma_n = \sigma_{n-1} + \frac{1 - \sigma_{n-1}}{\beta_n} \cdot X_n, \quad (9)$$

где β_n — коэффициент разъединения зерен смеси, состоящей из $n - 1$ фракций зернами вводимой очередной фракции n ; X_n — степень заполнения свободного объема в зернистом слое по сумме участия каждой вводимой фракции:

$$X_n = \frac{\sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \psi_{i,j}^{(m)}}{n(n-1)/2}. \quad (10)$$

Количество бимодальных упаковок в полидисперсной смеси из n фракций равно $n(n-1)/2$.

Для получения высокоплотной зернистой смеси добавляемое количество каждой очередной более мелкой фракции G_n рассчитывают по формуле:

$$G_n = (1 - \sigma_{n-1}) \frac{\eta_n}{\sigma_{n-1}} \beta_n \sum_{i=1}^{n-1} G_i. \quad (11)$$

G_n рассчитывается как доля незанятого объема смеси от суммы ранее введенных фракций наполнителей.

Для расчета коэффициента β в зависимости от свойств зернистой смеси применяются различные формулы. Например, для жестких смесей $\beta_n = 1$, для дисперсных систем и композитов, в которых необходим повышенный расход мелких фракций с целью увеличения удельной поверхности, β_n будет равен:

$$\beta_n = \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\eta_n} \right)^{\sqrt[3]{\theta_n^{(m)}}}. \quad (12)$$

Здесь

$$\theta_n^{(m)} = X_n / \psi_n^{(m)}. \quad (13)$$

Таким образом, для расчета плотности упаковки полидисперсной смеси необходимо вычислить таковую на каждой стадии введения фракций наполнителей через определение оптимальных количеств вводимых фракций и класса системы.

В качестве удобной модели для расчета плотности упаковки полидисперсной смеси представленным способом мы взяли микрорамор, широко использующийся как наполнитель, например, для изготовления сухих строительных смесей, резинотехнических изделий, в бумажной, лакокрасочной, пищевой промышленности, в том числе при производстве архитектурных красок и декоративных штукатурок.

В ходе исследования методом ситового анализа был уточнен фракционный состав микрорамора (табл. 2), относительно состава, указанного в их технических описаниях (табл. 3). Данные, представленные в таблице 2, показывают процентное содержание частиц каждого размера, остающиеся после просева на соответствующем сите. Для последующего определения класса системы m , используя данные таблицы 2, был рассчитан средний диаметр частиц микрорамора каждой марки. Далее для выбранных марок микрорамора определяли насыпную плотность в утрамбованном состоянии γ , а затем рассчитывали плотность их упаковки η (табл. 4).

Проиллюстрируем расчет состава и плотности упаковки многофракционной смеси микрорамора на примере системы из четырех марок этого наполнителя: РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КоелгаКарб 500 и КоелгаКарб 315. Варианты бимодальных упаковок в этой смеси представлены на схеме 1. Аналогичные расчеты были выполнены в ряде публикаций, например расчет

состава лакокрасочных материалов в [9] и заполнителей бетонов в [10]. Сначала определим класс системы РИФ 0,5–1,0 + РИФ 0,2–0,5 исходя из отношения средних диаметров частиц:

$$d_2 / d_1 = d_{0,2-0,5} / d_{0,5-1,0} = 226,5 / 572,6 = 0,39.$$

Класс системы по таблице 1: $m = 3$, значение $\psi_2^{(3)} = \varepsilon_2^2 \times \eta_2$.

Теперь рассчитываем плотность упаковки двухфракционной смеси, используя выражение (8) и данные таблицы 4:

$$\begin{aligned} \sigma_2 &= \eta_{0,5-1,0} + (1 - \eta_{0,5-1,0}) \times \psi_{0,2-0,5}^{(3)} = \\ &= \eta_{0,5-1,0} + (1 - \eta_{0,5-1,0}) \times (1 - \eta_{0,2-0,5})^2 \times \eta_{0,2-0,5} = \\ &= 0,574 + 0,426 \times 0,426^2 \times 0,574 = 0,6183. \end{aligned}$$

Оптимальное количество фракции РИФ 0,2–0,5 в смеси будет равно:

$$\begin{aligned} G_{0,2-0,5} &= (1 - \sigma_{0,5-1,0}) \frac{\eta_{0,2-0,5}}{\sigma_{0,5-1,0}} G_{0,5-1,0} = \\ &= (1 - 0,574) \times 100 \text{ мас.ч.} = 42,6 \text{ мас.ч.} \end{aligned}$$

Средний диаметр частиц, полученной смеси:

$$d_{\text{ср.}} = \frac{100 \cdot 572,6 + 42,6 \cdot 226,5}{142,6} = 468,9 \text{ мкм.}$$

При добавлении к полученной системе следующей более мелкой фракции КоелгаКарб 500, количество бимодальных упаковок возрастает до трех: $n(n-1)/2 = 3$. Класс системы m КоелгаКарб 500 к РИФ 0,5–1,0 составит:

$$d_3 / d_1 = d_{500} / d_{0,5-1,0} = 158,8 / 572,6 = 0,28 \quad m = 4, \quad \psi_3^{(4)} = \varepsilon_3^2,$$

соответственно класс системы КоелгаКарб 500 к РИФ 0,2–0,5:

$$d_3 / d_2 = d_{500} / d_{0,2-0,5} = 158,8 / 226,5 = 0,7 \quad m = 1, \quad \psi_3^{(1)} = \varepsilon_3^2 \times \eta_3.$$

Рассчитаем оптимальное количество фракции микрорамора КоелгаКарб 500 в 3-фракционной смеси, используя формулы для повышенного содержания мелких фракций (12, 13). Коэффициент $\theta_3^{(4)}$ будет равен:

$$\begin{aligned} \theta_3^{(4)} &= \frac{X_3}{\psi_3^{(1)}} = \frac{\varepsilon_3^2 + \varepsilon_2^2 \eta_2 + \varepsilon_3^2 \eta_3^3}{\varepsilon_3^2 \eta_3^3 \cdot 3} + \\ &+ (0,36^2 + 0,426^2 \times 0,574 + 0,36^2 \cdot 0,64^3) / (0,36^2 \times 0,64^3 \times 3) = \\ &= 0,2677 / 0,034 \cdot 3 = 2,62. \end{aligned}$$

Тогда согласно выражению (11):

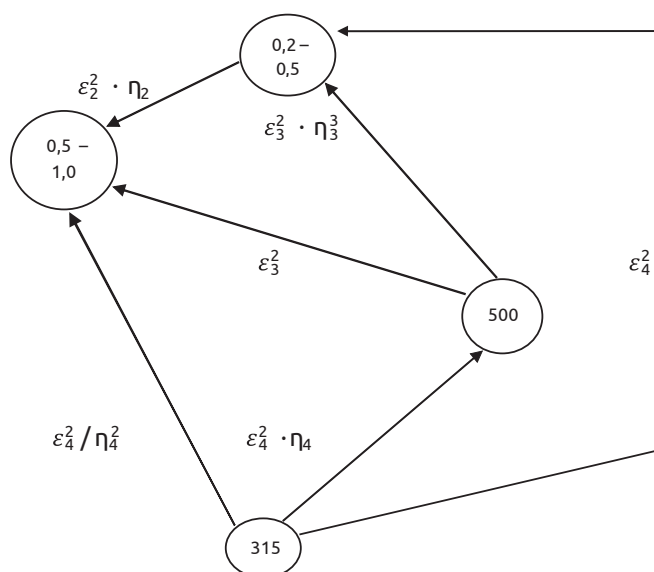


Схема 1. Бимодальные упаковки полидисперсной смеси микрорамора

Таблица 2. Фракционный состав марок микрорамора по результатам ситового анализа

Размер частиц микрорамора, остающихся на сите, от...до, мкм	Содержание частиц каждого размера в составе микрорамора, %							
	Марка микрорамора							
	КоелгаКарб 60	КоелгаКарб 100	КоелгаКарб 160	КоелгаКарб 200	КоелгаКарб 315	КоелгаКарб 500	РИФ 0,2–0,5	РИФ 0,5–1,0
>800	–	–	–	–	–	–	–	28,5
630–800	–	–	–	–	–	–	–	16,0
500–630	–	–	–	–	–	2,7	1,7	34,1
400–500	–	–	–	–	0,4	6,5	20,0	16,1
200–400	–	–	0,1	2,7	6,0	37,8	60,8	4,5
100–200	0,2	1,0	8,7	19,5	20,3	35,4	15,2	0,2
40–100	18,0	27,4	74,1	36,0	35,1	11,1	1,7	0,3
<40	81,8	71,6	17,1	41,8	38,2	6,5	0,6	0,3
Средний диаметр частиц, мкм	24,2	27,5	45,5	52,7	61,8	158,8	226,5	572,6

Таблица 3. Фракционный состав марок микрорамора, согласно техническим описаниям

Параметр в техническом описании	Марка микрорамора								
	Коелга Карб 1	Коелга Карб 60	Коелга Карб 100	Коелга Карб 160	Коелга Карб 200	Коелга Карб 315	Коелга Карб 500	РИФ 0,2–0,5	РИФ 0,5–1,0
Максимальный размер частиц, мкм	8–9	75–85	120–130	185–200	235–250	340–350	600–650	–	–
Средний размер частиц, мкм	1,6–1,8	22–25	30–34	40–45	50–55	80–85	250–260	–	–
Остаток на сите 45 мкм, %	0,01	–	–	–	–	–	–	–	–
Остаток на сите 63 мкм, %	–	1,5–2,0	–	–	–	–	–	–	–
Остаток на сите 100 мкм, %	–	–	1,5–2,0	–	–	–	–	–	–
Остаток на сите 160 мкм, %	–	–	–	1,5–2,0	–	–	–	–	–
Остаток на сите 200 мкм, %	–	–	–	–	1,5–2,0	–	75	85–90	–
Остаток на сите 315 мкм, %	–	–	–	–	–	0,5–1,5	–	–	–
Остаток на сите 500 мкм, %	–	–	–	–	–	–	–	0–3	80–85
Остаток на сите 1000 мкм, %	–	–	–	–	–	–	–	–	0–3

Таблица 4. Насыпная плотность и плотность упаковки марок микрорамора

Марка микрорамора	Насыпная плотность, г/мл	Насыпная плотность утрамбованного материала, ρ , г/мл	Плотность упаковки, $\eta = \rho/\rho$
РИФ 0,5–1,0	1,38	1,55	0,574
РИФ 0,2–0,5	1,36	1,55	0,574
КоелгаКарб 500	1,45–1,5	1,73	0,64
КоелгаКарб 315	1,27–1,33	1,85	0,685
КоелгаКарб 200	1,19–1,24	1,79	0,66
КоелгаКарб 160	1,02–1,18	1,67	0,62
КоелгаКарб 100	1,05–1,15	1,75	0,65
КоелгаКарб 60	0,95–1,00	1,7	0,63
КоелгаКарб 1	0,35–0,4	1,1	0,4

$$G_{\text{KM500}} = (1 - \sigma_2) \frac{\eta_{\text{KM500}}}{\sigma_2} \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\eta_n} \right)^{\sqrt[3]{\theta_n^{(m)}}} \Sigma G_{1-2} = (1 - 0,6183) \times$$

$$\times (0,64 / 0,6183) \cdot \left(\frac{0,6183}{0,64} \right)^{\sqrt[3]{2,62}} \cdot 142,6 = 53,5 \text{ мас.ч.}$$

$$\text{Здесь } \beta = \left(\frac{\sigma_{n-1}}{\eta_n} \right)^{\sqrt[3]{\theta_n^{(m)}}} = \left(\frac{0,6183}{0,64} \right)^{\sqrt[3]{2,62}} = \left(\frac{0,6183}{0,64} \right)^{1,38} = 0,95.$$

И плотность упаковки смеси составит:

$$\sigma_3 = \sigma_2 + (1 - \sigma_2) X_3 / \beta_3 = 0,6183 + (1 - 0,6183) \cdot 0,0894 / 0,95 = 0,6542.$$

Средний диаметр зерен полученной смеси:

$$d_{\text{ср.}} = \frac{572,6 \cdot 100 + 226,5 \cdot 42,6 + 158,8 \cdot 53,5}{196,1} = 384,5 \text{ мкм.}$$

Добавление четвертой фракции КоелгаКарб 315 приводит к увеличению числа бимодальных упаковок

до 6: $4(4-1)/2 = 6$. Классы системы этой фракции к ранее введенным, исходя из средних диаметров зерен, соответственно окажутся:

$$d_4 / d_1 = d_{315} / d_{0,5-1,0} = 61,8 / 572,6 = 0,1 \quad m = 7, \quad \psi_4^{(7)} = \varepsilon_4^2 / \eta_4^2.$$

$$d_4 / d_3 = d_{315} / d_{500} = 61,8 / 158,8 = 0,39 \quad m = 3, \quad \psi_4^{(3)} = \varepsilon_4^2 \eta_4.$$

$$d_4 / d_2 = d_{315} / d_{0,2-0,5} = 61,8 / 226,5 = 0,273 \quad m = 4, \quad \psi_4^{(4)} = \varepsilon_4^2.$$

Суммарная степень заполнения свободного объема в зернистом слое X_4 будет равна:

$$\begin{aligned} X_4 &= (\varepsilon_3^2 + \varepsilon_2^2 \eta_2 + \varepsilon_3^2 \eta_3 + \varepsilon_4^2 + \varepsilon_4^2 \eta_4 + \varepsilon_4^2 / \eta_4^2) / 6 = \\ &= (0,36^2 + 0,426^2 \cdot 0,574 + 0,36^2 \cdot 0,64^3 + \\ &0,315^2 + 0,315^2 \cdot 0,685 + 0,315^2 / 0,685^2) / 6 = 0,108. \end{aligned}$$

Коэффициент $\theta_4^{(3)}$:

$$\theta_4^{(3)} = \frac{X_4}{\psi_4^{(3)}} = 0,108 / 0,315^2 \times 0,685 = 1,59.$$

Коэффициент разъединения зерен смеси частицами вводимой фракции:

$$\beta_4 = \left(\frac{\sigma_3}{\eta_4} \right)^{\sqrt[4]{\theta_4^{(3)}}} = \left(\frac{0,6542}{0,685} \right)^{\sqrt[4]{1,59}} = \left(\frac{0,6542}{0,685} \right)^{1,123} = 0,950.$$

Оптимальное количество КоелгаКарб 315 для получения плотной упаковки как доля от суммы ранее введенных фракций:

$$\begin{aligned} G_{\text{KM315}} &= (1 - \sigma_3) \frac{\eta_{\text{KM315}}}{\sigma_3} \beta_4 \sum G_{1-3} = \\ &= (1 - 0,6542) \frac{0,685}{0,6542} \cdot 0,95 \cdot (100 + 42,6 + 53,5) = 67,5 \text{ мас.ч.} \end{aligned}$$

Плотность упаковки смеси четырех фракций микрорамора:

$$\sigma_4 = \sigma_3 + (1 - \sigma_3) X_4 / \beta_4 = 0,6542 + (1 - 0,6542) \cdot 0,108 / 0,95 = 0,6935.$$

Средний диаметр частиц полученной смеси:

$$\begin{aligned} d_{\text{ср.}} &= \frac{572,6 \cdot 100 + 226,5 \cdot 42,6 + 158,8 \cdot 53,5 + 61,8 \cdot 67,5}{263,6} = \\ &= 301,9 \text{ мкм.} \end{aligned}$$

Нами были выполнены аналогичные расчеты для

Таблица 5. Расчет плотности упаковки и состава полидисперсных смесей микрорамора

Состав смеси	$X_n, \psi_i^{(m)}$	$\theta_n^{(m)}$	β_n	Плотность упаковки, σ	Средний диаметр частиц, мм	$G_n, \text{г}$	Масса смеси $G_{\text{сумм}}, \text{г}$
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5	0,104	–	–	0,6183	0,4689	42,6	142,6
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500	0,09	2,62	0,95	0,6542	0,3845	53,5	196,1
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315	0,108	1,59	0,95	0,6935	0,3019	67,5	263,6
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ60	0,171	1,98	1,115	0,7405	0,2361	81,8	345,4
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ60, КМ1	0,289	0,482	1,724	0,7840	0,1904	83,5	428,9
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200	0,126	11,1	1,08	0,7292	0,2417	83,1	346,9
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160	0,152	11,62	1,275	0,7615	0,1974	101,8	448,7
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100	0,155	5,163	1,221	0,7918	0,1636	111,5	560,2
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100, КМ60	0,16	12,31	1,37	0,8161	0,1338	152,4	712,6
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100, КМ60, КМ1	0,216	0,36	1,89	0,8371	0,1145	121,4	834,0
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ60	0,149	2,742	1,27	0,7895	0,1627	112,4	561,1
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ60, КМ1	0,233	0,388	1,83	0,8163	0,1364	109,5	670,6
КМ60, КМ1	0,6	–	–	0,8520	0,02	23,5	123,5
КМ100, КМ1	0,16	–	–	0,7060	0,023	21,5	121,5
КМ160, КМ1	0,253	–	–	0,7161	0,037	24,5	124,5
КМ200, КМ1	0,253	–	–	0,7460	0,044	20,6	120,6
КМ 315, КМ 1	0,84	–	–	0,9496	0,0525	18,4	118,4
КМ500, КМ1	0,4	–	–	0,7840	0,13	22,5	122,5
КМ 0,2–0,5, КМ1	0,4	–	–	0,7444	0,175	29,7	129,7
КМ 0,5–1,0, КМ1	0,4	–	–	0,7444	0,442	29,7	129,7

более сложных полидисперсных смесей, полученных смешением до 9 марок микрорамора (табл. 3), а также для всех двухфракционных смесей состава микрорамора — КоелгаКарб 1. Рассчитанные топологические величины и оптимальные количества добавляемых фракций наполнителя представлены в таблице 5.

Из данных таблицы 5 следует, что плотность упаковки полидисперсной смеси при добавлении рассчитанного оптимального количества каждой очередной более мелкой фракции в среднем увеличивается на 0,02–0,04 единицы и в системе из 9 фракций достигает значения 0,8371, что на 35% превышает плотность упаковки исходной смеси двух самых крупных фракций. В случае смесей только из двух марок микрорамора, одной из которых является самая мелкая КоелгаКарб 1 (КМ1), повышение плотности упаковки происходит сразу на несколько большую величину — от 0,05 до 0,25 единицы (10–35%). Таким образом, объем пустот в слое покрытия, который может быть заполнен связующим, сокращается соответственно росту плотности упаковки. При этом значение КОКП, согласно выражению (6), увеличивается. С другой стороны, КОКП зависит от объема адсорбированной на частицах наполнителя части связующего и должно уменьшаться с увеличением его удельной поверхности.

Используя формулы для вычисления площади и объема шара $\left(S = \pi d^2, V = \frac{\pi d^3}{6}\right)$, можно рассчитать поверхность сферических частиц в единице объема покрытия. Например, в 1 см³ поверхность частиц каждой узкой фракции наполнителя диаметра d будет равна:

$$P = S \times N_{\text{частиц}} = S \times \frac{V_{\text{частиц}}}{V_{\text{частицы}}} = S \times \frac{1000}{V_{\text{частицы}}} = \pi d^2 \cdot \frac{6 \cdot 1000}{\pi d^3} = \frac{6000}{d}, \quad (14)$$

где S — площадь поверхности частицы, мм²; $N_{\text{частиц}}$ — количество частиц в 1 см³; $V_{\text{частиц}}$ — объем частиц наполнителя в 1 см³ покрытия; $V_{\text{частицы}}$ — объем частицы, мм³.

Умножая это выражение на произвольный объем наполнителя, представленный как $V = m/\rho$, где m — масса частиц, г; ρ — плотность материала, г/см³, получаем формулу для расчета поверхности частиц материала массой m :

$$P = \frac{6000 \cdot m}{\rho \cdot d}. \quad (15)$$

Просуммировав рассчитанные поверхности частиц каждой фракции, можно вычислить удельную поверхность наполнителя в 1 см³ смеси:

$$P = \sum_{i=1}^{i=n} \frac{6000 \cdot m_i}{\rho \cdot d_i} \cdot \rho \cdot \sigma \left/ \sum_{i=1}^{i=n} m_i \right., \quad (16)$$

здесь σ — плотность упаковки смеси, ρ — плотность, г/см³.

Произведение удельной поверхности на толщину адсорбционной оболочки δ дает объем адсорбированной на зернах наполнителя части связующего:

$$V_{\text{связ.адс.}} = P \cdot \delta. \quad (17)$$

Если в качестве связующего рассматривать водную дисперсию полимера, тогда можно допустить, что минимальная толщина адсорбционной оболочки в условиях КОКП приблизится к диаметру мицелл дисперсии [7], а именно — к 50–300 нм [5, с. 19], чаще — 100–200 нм [11]. Таким образом, объем адсорбированного связующего будет зависеть и от величины его мицелл.

Проиллюстрируем расчет поверхности зерен в полидисперсной смеси микрорамора на примере рассчитанной нами смеси из четырех марок: РИФ 0,5–1,0 100 г, РИФ 0,2–0,5 42,6 г, КоелгаКарб 500 53,5 г и КоелгаКарб 315 67,8 г.

Рассчитывать будем двумя способами.

1. По среднему диаметру зерен каждой марки (табл. 2). Суммарная поверхность 263,8 г смеси согласно выражению (15) будет равна:

$$P = \frac{6000 \cdot 100}{2,7 \cdot 0,5726} + \frac{6000 \cdot 42,6}{2,7 \cdot 0,2265} + \frac{6000 \cdot 53,5}{2,7 \cdot 0,1588} + \frac{6000 \cdot 67,8}{2,7 \cdot 0,0618} = 388093,3 + 417954,4 + 748670,6 + 2437972 = 3992690,3 \text{ мм}^2 = 3,99 \text{ м}^2.$$

Здесь 2,7 — плотность мрамора.

2. По диаметрам зерен в узких фракциях, получающихся при смешении рассчитанных количеств составляющих смесь марок микрорамора (табл. 6).

Таблица 6. Расчет поверхности частиц смеси микрорамора

Размер частиц по ситу, мкм	Средний топологический диаметр, мм $(d_{\min} \times d_{\max})^{1/2}$	Масса частиц, г	Поверхность частиц, мм ²
>800	0,894	28,5	70842,6
630–800	0,710	16,0	50078,2
500–630	0,561	36,2	143394,7
400–500	0,447	28,4	141188,2
200–400	0,283	54,6	428739,7
100–200	0,142	39,4	616588,4
40–100	0,063	30,8	1086419,8
<40	0,009	29,9	7382716
ИТОГО		263,8	9919967,6

По таблице 2 рассчитываем суммарную массу каждой узкой фракции в смеси четырех выбранных марок микрорамора. В качестве среднего диаметра каждой фракции определяем средний топологический диаметр по формуле: $(d_{\min} \times d_{\max})^{1/2}$. Максимальный диаметр частиц для марки РИФ 0,5–1,0 принимаем за 1000 мкм, минимальный диаметр микрорамора, прошедшего через сито с размером ячейки в 40 мкм, — за 2 мкм, тогда по формуле (15) имеем:

$$P_{\text{сумм.}} = \frac{6000 \cdot 28,5}{2,7 \cdot 0,894} + \frac{6000 \cdot 16,0}{2,7 \cdot 0,710} + \frac{6000 \cdot 36,2}{2,7 \cdot 0,561} + \frac{6000 \cdot 28,4}{2,7 \cdot 0,447} + \frac{6000 \cdot 54,6}{2,7 \cdot 0,283} + \frac{6000 \cdot 39,4}{2,7 \cdot 0,142} + \frac{6000 \cdot 30,8}{2,7 \cdot 0,063} + \frac{6000 \cdot 29,9}{2,7 \cdot 0,009} = 70842,6 + 50078,2 + 143394,7 + 141188,2 + 428739,7 + 616588,4 + 1086419,8 + 7382716 = 9919967,6 \text{ мм}^2 = 9,9 \text{ м}^2.$$

Далее по формуле (16) вычисляем удельную поверхность 1 см³ смеси:

$$P_{1 \text{ мл}} = 9919967,6 \cdot 2,7 \cdot 0,6935 / 263,8 = 70319,7 \text{ мм}^2.$$

Если размер мицелл водной дисперсии связующего 100 нм, объем адсорбированной его части на поверхности частиц микрорамора в 70319,7 мм², согласно выражению (17), составит:

$$V_{\text{связ. адс.}} = P \cdot \delta = 70319,7 \cdot 0,0001 = 7 \text{ мм}^3.$$

Соответственно КОКП для смеси микрорамора (выражение (6)):

$$\text{КОКП} = \frac{\sigma}{1 + V_{\text{связ. адс.}}} = \frac{0,6935}{1 + 0,007} = 0,6886.$$

Если же частицы полимера в водной дисперсии имеют диаметр 200 нм, то объем адсорбированного связующего в нашем случае возрастает до 14 мм³ на 1 см³ смеси и тогда КОКП оказывается равна:

$$\text{КОКП} = \frac{\sigma}{1 + V_{\text{связ. адс.}}} = \frac{0,6935}{1 + 0,014} = 0,6839.$$

Вычисляя КОКП₂ для этой смеси микрорамора по формуле (7) соответственно получаем при диаметре

Таблица 7. Расчет удельной поверхности смесей микрорамора, КОКП и КОКП₂ декоративных материалов

Состав смеси	Поверхность частиц смеси, массой $G_{\text{сумм.}}, \text{мм}^2$	Поверхность частиц в 1 см ³ смеси, мм ²	Объем адсорбированного связующего, в 1 см ³ смеси, мм ³		КОКП		КОКП ₂	
			$\delta=100 \text{ нм}$	$\delta=200 \text{ нм}$	$\delta=100 \text{ нм}$	$\delta=200 \text{ нм}$	$\delta=100 \text{ нм}$	$\delta=200 \text{ нм}$
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5	898866,2	10523,7	1,0	2,0	0,6177	0,6170	0,9984	0,9968
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500	2436536,3	21868	2,1	4,2	0,6528	0,6515	0,9968	0,9936
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, МЗ15	9919967,6	70319,7	7,0	14,0	0,6886	0,6839	0,9900	0,9802
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ60	26910602,7	155772,2	15,6	31,2	0,7291	0,7181	0,9793	0,9596
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ60, КМ1	136060929,4	671517,3	67,2	134,4	0,7346	0,6914	0,9211	0,8540
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, МЗ15, КМ200	19809031,9	112491,5	11,2	22,4	0,7211	0,7132	0,9849	0,9702
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160	26905785,3	123343,7	12,3	24,6	0,7522	0,7432	0,9841	0,9687
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100	47702541,1	182109,5	18,2	36,4	0,7776	0,7640	0,9775	0,9560
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100, КМ60	79463849,7	245783,5	24,6	49,2	0,7965	0,7778	0,9707	0,9431
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ60	50337486,7	191303,1	19,1	38,2	0,7747	0,7605	0,9764	0,9538
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ60, КМ1	193474741,6	636068,4	63,6	127,2	0,7675	0,7242	0,9277	0,8652
РИФ 0,5–1,0, РИФ 0,2–0,5, КМ500, КМ315, КМ200, КМ160, КМ100, КМ60, КМ1	238156660,2	645567,9	64,6	129,2	0,7863	0,7413	0,9284	0,8663
КМ60, КМ1	51553935,6	960113,8	96	192	0,7773	0,7148	0,8987	0,8161
КМ100, КМ1	46765727,3	731315,9	73,1	146,2	0,6579	0,6160	0,9062	0,8284
КМ200, КМ1	38845299,3	660305,7	66,0	132	0,6998	0,6590	0,9187	0,8497
КМ160, КМ1	38999058	6056550,7	60,6	121,2	0,6752	0,6387	0,9220	0,8552
КМ 315, КМ1	37923677	819971,4	82	164	0,8776	0,8158	0,9205	0,8527
КМ500, КМ1	32302057,2	558179,5	55,8	111,6	0,7426	0,7053	0,9336	0,8754
КМ 0,2–0,5, КМ1	39853100,7	618532,4	61,8	123,6	0,7011	0,6625	0,9233	0,8576
КМ 0,5–1,0, КМ1	39282688	609679,5	61	122	0,7016	0,6635	0,9243	0,8592

мицелл связующего 100 нм:

$$\text{КОКП}_2 = \frac{\sigma}{\sigma + V_{\text{связ.адс.}}} = \frac{0,6935}{0,6935 + 0,007} = 0,9900.$$

И при диаметре мицелл 200 нм:

$$\text{КОКП}_2 = \frac{\sigma}{\sigma + V_{\text{связ.адс.}}} = \frac{0,6935}{0,6935 + 0,014} = 0,9802.$$

Нами был выполнен расчет поверхности частиц, объема адсорбированного связующего, а также КОКП и КОКП₂ для всех смесей микрорамора, представленных в *таблице 5*. Результаты расчетов сведены в *таблицу 7*. При вычислении поверхности зерен в смесях с участием самой мелкой марки микрорамора КМ1, значение суммарной поверхности ее частиц определяли исходя из среднего диаметра в 1,7 мкм.

Из данных *таблицы 7* можно видеть, что в результате адсорбции связующего частицами наполнителя КОКП может уменьшиться относительно максимальной плотности упаковки на величину порядка 10–20%. Доля адсорбированного связующего также весьма ощутима и в зависимости от величины поверхности частиц наполнителя и диаметра мицелл может достигать 10–15%. Результаты расчетов, представленные в *таблице 7*, в общем соответствуют представлениям, изложенным в монографии [12]: «Величина КОКП обусловлена, с одной стороны, химической природой пленкообразователя, с другой — размером частиц пигментов и наполнителей. Как правило, при использовании дисперсий с небольшим размером частиц значение КОКП в рецептурах красок достигается при более высоких объемных концентрациях пигментов, чем при использовании дисперсий с более крупными частицами».

REFERENCES

1. Brock T., Groteklaus M., Mishke P. *European Coatings Handbook*. Hannover, Curt R. Vincentz Verlag, 2000, 548 p. (Russ. ed.: Brok T., Groteklaus M., Mishke P. *Evropeiskoe rukovodstvo po lakokrasochnym materialam i pokrytiyam*, Moscow, Paint-Media publ., 2007, 548 p.)
2. Indeykin E.A., Leibzon L.I., Tolmachev I.A. *Pigmentirovanie lakokrasochnykh materialov* [Pigmenting paints and varnishes]. Leningrad, Khimiya publ., 1986, 160 p.
3. Zakharov N.M., Alushkina T.V. Optimizatsiya sostava zashchitnykh pokrytij na osnove ehpoksidnykh smol [Optimization of the composition of protective coatings based on epoxy resins]. *Elektronnyy nauchnyy zhurnal «Neftegazovoye delo»* [The electronic scientific journal "Oil and Gas Business"]. 2002, no 1. Available at http://ogbus.ru/authors/Zakharov/zak_2.pdf, (accessed 05.10.2017)
4. Tolmachev I.A., Petrenko N.A. *Vodno-dispersionnye kraski: kratkoe rukovodstvo dlya inzhenerov-tekhnologov* [Water-dispersion paints: a short guide for process engineers]. Moscow, Paint-Media publ., 2010, 106 p.
5. Kharhardin A.N. Sposoby polucheniya vysokoplotnykh sostavov zernistogo syr'ya [Methods for obtaining high-density compositions of granular raw materials]. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 1996, no 10, pp. 56–60 (in Russ.).
6. Kharhardin A.N. *Strukturnaya topologiya dispersnykh materialov* [Structural topology of dispersed materials]. Belgorod, Izd-vo BG TU publ., 2011, 288 p.
7. www.koelgacarb.ru. (accessed 05.10.2017)
8. www.micromramor.ru. (accessed 05.10.2017)
9. Strokova V.V., Baskakov P.S., Maltseva K.P. Utochnenie metodiki rascheta kriticheskoy ob'emnoy koncentracii pigmentov v sostave lakokrasochnykh materialov [Refinement of the methodology for calculating the critical volume concentration of pigments in the composition of paint and varnish materials]. *Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova* [Bulletin of Belgorod State Technical University after Shukhov V.G.]. 2015, no 6, pp.144–148 (in Russ.).
10. Komarova N.D., Lenish A.F., Sharapov O.N., Komarova K.S. Osobennosti proektirovaniya betonnoy smesi s ispol'zovaniem zapolnitelej iz VPGS [Features of the design of a concrete mix with the use of fillers from the VPGS]. *Sovremennyye naukoemykiye tekhnologii*, 2016, no 3, pp. 38–43 (in Russ.).
11. http://homa.ru/eng/homa_LKM_podbor_rus.pdf. (accessed 05.10.2017)
12. Kazakova E.E., Skorokhodova O.N. *Vodno-dispersionnye akrilovye lakokrasochnye materialy stroitel'nogo naznacheniya* [Water-based acrylic paints and varnishes for construction purposes]. Moscow, Paint-Media publ., 2003, 136 p.