

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ им. В. Г. ШУХОВА»**

На правах рукописи



БОГДАНОВ ВСЕВОЛОД НИКОЛАЕВИЧ

**РАЗРАБОТКА И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА**

Специальность 1.4.10 – Коллоидная химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

**Научный руководитель:
доктор технических наук,
профессор Везенцев А.И.**

Белгород – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
1 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ СТЕКОЛ.....	
1.1 Жидкое калиевое стекло	12
1.2 Процесс отверждения жидких стёкол	19
1.3 Защитно-декоративные жидкостекольные композиции	20
1.4 Основные принципы разработки составов силикатных покрытий.....	24
1.4.1 Разработка состава пленкообразователя и отвердителя	25
1.4.2 Модифицирование пленкообразователя силикатного покрытия.....	26
1.4.3 Назначение, выбор наполнителей и пигментов	27
1.5 Металлонаполненные силикатные покрытия по металлу	28
1.6 Силикатные покрытия без металлических ингредиентов.....	33
1.7 Адгезионно-когезионные составляющие механической прочности покрытия.....	34
1.8 Бактерицидные свойства покрытий	40
1.9 Выводы	42
2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯЕМЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	
2.1 Характеристика применяемых сырьевых материалов	44
2.2 Оборудование и методы исследований	50
2.2.1 Методы исследования калиевого жидкого стекла.....	50
2.2.2 Методы исследования композиционного пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла	55
2.2.3 Методы исследования водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла	59
2.3 Выводы	63
3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО	

МАТЕРИАЛА	65
3.1 Разработка состава и определение коллоидно-химических свойств пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла	65
3.1.1 Автоклавный способ (без стекловаренной печи) получения калиевого жидкого стекла	65
3.1.2 Определение силикатного модуля и плотности калиевого жидкого стекла	72
3.1.3 Разработка состава и исследования коллоидно-химических свойств неотвержденной композиции пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла	72
3.1.4 Исследования механизма структурообразования отвержденных пленкообразователей	85
3.2 Коллоидно-химическое обоснование повышения физико-механической прочности защитно-декоративного покрытия и ее экспериментальная реализация	88
3.2.1 Исследование влияния оксида железа (III) и мела марки МТД-2 на физико-механическую прочность покрытия	88
3.2.2 Исследование влияния поверхностно-активного вещества и дисперсности наполнителей на физико-механическую прочность покрытия ...	90
3.2.3 Исследование влияния гидрофобизаторов на водостойкость покрытия....	94
3.3 Разработка состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла.....	96
3.3.1 Проведение модельных огневых испытаний водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла.....	98
3.4 Выводы	100
4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	103
4.1 Разработка состава композиционного пленкообразователя с бактерицидными свойствами на основе калиевого жидкого стекла	103
4.2 Определение оптимальной концентрации пиритиона цинка в	

неотвержденной композиции пленкообразователя на основе КЖС.....	109
4.3 Выводы	113
5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОСНОВАНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА	114
5.1 Свойства разработанного водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла	114
5.2 Разработка технологической схемы промышленного способа производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла	115
5.3 Разработка нормативно- технической документации для внедрения технологии производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла.....	117
5.4 Обоснование экономической целесообразности выпуска калиевого жидкого стекла автоклавным гидротермальным способом.....	118
5.5 Обоснование экономической целесообразности выпуска водно- дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла	120
5.6 Выводы	123
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	125
УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ.....	126
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	128
ПРИЛОЖЕНИЯ	144

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Строительная индустрия в настоящее время требует применения новых экологически чистых высокоэффективных лакокрасочных материалов на основе недефицитных составляющих. В РФ самыми распространенными лакокрасочными материалами остаются композиционные материалы на основе органических пленкообразующих составов. Однако органические компоненты (пленкообразователи и растворители) часто оказывают токсическое воздействие на организм человека как при синтезе пленкообразователей, так и при производстве и применении лакокрасочных материалов (ЛКМ). Покрытия на основе органических материалов имеют низкую стойкость к микробиологическим воздействиям, сравнительно недолговечны в атмосферных условиях, горючи, взрывоопасны, срок эксплуатации покрытия на органическом пленкообразователе составляет до 15 месяцев.

Одной из важнейших задач в различных отраслях промышленности, транспорта, строительства, сельского хозяйства и быта является защита строительных конструкций, для чего наиболее эффективно использование лакокрасочных материалов с улучшенными физико-механическими свойствами, долговечностью, твердостью, износостойкостью, антимикробной активностью и другими свойствами создаваемых покрытий.

Использование в качестве основы композиции пленкообразователя жидких стекол, в частности, калиевого жидкого стекла (КЖС) – актуальное и перспективное направление при решении этих задач. Оптимизация силикатного композиционного лакокрасочного материала может базироваться на: модифицировании водного силикатного связующего с сохранением агрегативной устойчивости за счет введения добавок-модификаторов неорганической и органической природы; использовании наполнителей и синтетических водных дисперсионных искусственных смол, обеспечивающих придание заданных функциональных свойств.

Таким образом, актуальной научной задачей является разработка состава

водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе коллоидно-устойчивой силикатной композиции пленкообразователя, обеспечивающей повышенные значения эксплуатационных и бактерицидных свойств образуемых защитно-декоративных покрытий.

Работа выполнялась при финансовой поддержке в рамках реализации государственного контракта ВКГ 043-2012 №10367р/18339 (СТАРТ-12).

Степень разработанности темы. В последние годы наблюдается тенденция к замене органических пленкообразователей на неорганические, которые являются экологически чистыми, обладают высокими эксплуатационными качествами (химическими, тепло- и морозостойкими), не пожароопасными, а также имеют более низкую себестоимость. К таким материалам относят известковые, известково-цементные и силикатные покрытия. Из перечисленных групп покрытий наибольший интерес представляют силикатные покрытия на основе КЖС, которые при отверждении силикатизаторами или при термообработке, или даже при атмосферном воздействии способны образовывать прочное атмосферо- и химически стойкое покрытие. Защитно-декоративное покрытие (ЗДП) на основе силикатов обладает высокой механической прочностью и хорошей адгезией к металлам, бетонам, штукатуркам и другим минеральным основам. Этому посвящено большое количество публикаций и патентов в области покрытий с применением жидкого стекла. Однако в большинстве патентов на силикатные покрытия упоминаются 2-упаковочные краски, а процесс их нанесения является двухстадийным, что затрудняет его практическое применение. Остаются недостаточно изученными вопросы влияния рецептурно-технологических параметров, коллоидно-химических показателей на получение как пленкообразователя на основе КЖС, так и водно-дисперсионного ЛКМ в целом с учетом свойств образуемого в дальнейшем отвержденного ЗДП.

Цель работы. Разработка и изучение коллоидно-химических свойств пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла, как компонента разрабатываемого состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала, обеспечивающего высокие эксплуатационные свойства покрытий.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- установление зависимости влияния исследуемых соотношений КЖС и стирол-акриловой дисперсии (САД) в составе неотвержденного пленкообразователя на его коллоидно-химические свойства;
- исследование плёнкообразующей способности калиевого жидкого стекла в составе композиции;
- изучение влияния пиритиона цинка на бактерицидные свойства неотвержденного пленкообразователя;
- установление влияния вида и количества наполнителей, поверхностно-активного вещества, гидрофобизатора на свойства разрабатываемого состава водно-дисперсионного ЛКМ;
- разработка состава водно-дисперсионного ЛКМ с анализом адгезии, механической прочности, гидрофобности, пожаробезопасности и эксплуатационных характеристик образуемого отвержденного ЗДП по ГОСТ 52020-2003;
- разработка технологии и рекомендаций по внедрению водно-дисперсионных ЛКМ на основе КЖС в промышленных условиях.

Научная новизна. Установлены коллоидно-химические закономерности изменения поверхностных характеристик композиции пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии, заключающиеся в синергетическом снижении поверхностного натяжения плёнкообразователя (с 83,5 до 25,1 мН/м) и краевого угла смачивания (с 57,3° до 38,4°) при увеличении доли полимерной составляющей.

Выявлена зависимость адгезионно-когезионного баланса в системе «пленкообразователь-подложка» от соотношения калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии в композиции, которая характеризуется тем, что при снижении доли калиевого жидкого стекла происходит непропорциональное снижение работы когезии (с 167 до 50,2 мН/м) относительно снижения работы адгезии (с 128,7 до 44,4 мН/м).

Определено улучшение смачивающе-растекающих свойств связующего на

границе раздела межфазового взаимодействия в системе «пленкообразователь-подложка»: увеличение коэффициента смачивания (с 0,77 до 0,88) и снижение отрицательного значения коэффициента растекания Гаркинса (с -38,3 до -5,7 мН/м).

Теоретическая и практическая значимость работы. Установлены коллоидно-химические особенности повышения адгезионно-когезионного взаимодействия, смачивающей способности и полноты растекания пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла по подложке, влияющие на прочностные, водостойкие и пожаробезопасные свойства разрабатываемого состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала.

Предложено решение научной задачи по получению водно-дисперсионного ЛКМ в одноупаковочном варианте на основе коллоидно-устойчивой (ζ -потенциал -49 мВ) композиции пленкообразователя с калиевым жидким стеклом, обеспечивающий формирование защитно-декоративного покрытия с повышенной прочностью, твердостью, гидрофобностью и пожаробезопасностью.

В качестве пленкообразователя для ЛКМ разработана композиция на основе КЖС (50 масс. %) и САД НОВОПОЛ 004А (50 масс. %). Применение КЖС с силикатным модулем 3,48 и плотностью 1,24 г/см³ обуславливает формирование системы со следующими реологическими и адгезионными параметрами: поверхностное натяжение 40,8 мН/м, $\cos\theta = 0,74$, работа адгезии 71,1 мН/м, работа когезии 81,6 мН/м, коэффициент смачивания 0,87, коэффициент растекания Гаркинса -10,4 мН/м.

Предложен состав пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла, обладающий бактерицидными свойствами в отношении патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Выявлено соотношение КЖС: САД НОВОПОЛ 004А в разведении 9:1 с содержанием пиритиона цинка 1 масс. %.

Разработан состав водно-дисперсионного ЛКМ на основе калиевого жидкого стекла. Лакокрасочный материал включает: дисперсионную среду – КЖС – 22 масс. %, САД НОВОПОЛ 004А – 15 масс. %, вода – 5 масс. %; дисперсную фазу – наполнители: технический тонкодисперсный мел марки МТД-2 – 20 масс. %, оксид железа (III) – 19 масс. %; диспергатор-поверхностно-активное вещество (ПАВ)

10 %-й раствор сульфэтоксилат натрия (СЭ) – 12 масс. %; гидрофобизатор – полиметилсилоксан марки ПМС-400 – 7 масс. %.

Предложена технологическая схема производства одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Методология и методы исследования. Методологической основой работы являлись результаты фундаментальных и прикладных исследований ученых в области коллоидной химии, а именно, поверхностных явлений, протекающих в дисперсных системах. Методология работы построена на принципах разработки состава композиции водно-дисперсионного ЛКМ. В работе использованы современные физико-химические методы исследований: рентгенофазовый, аналитической растровой, аналитической просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, определения коллоидно-химических свойств сталагмометрическим методом, измерением ζ - потенциала и методом определения краевого угла. Исследования покрытия проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 52020-2003 и ГОСТ 18958-73.

Положения, выносимые на защиту:

– обоснование и экспериментальное подтверждение влияния соотношения КЖС и САД на коллоидно-химические свойства пленкообразователя: поверхностное натяжение, краевой угол смачивания, работу адгезии, работу когезии, коэффициента смачивания, коэффициента растекания и ζ -потенциал;

– характер влияния пиритиона цинка на бактерицидные свойства пленкообразователя;

– состав водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС, обеспечивающий получение ЗДП с повышенными прочностью, влагостойкостью, гидрофобностью, пожаробезопасностью;

– технология получения одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена выполне-

нием экспериментальных исследований с учетом требований нормативной документации с применением сертифицированного и проверенного оборудования. Полученные теоретические решения и экспериментальные данные не противоречат общепризнанным фактам и согласуются с работами других авторов, специализирующихся в данной области исследования.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на всероссийских и международных конференциях и форумах: III Международной научно-практической конференции «Наука и современность – 2010» (Новосибирск, 2010); Отчетной конференции программы развития «Инновационно-технологический комплекс БелГУ как фактор развития университетского производственно-финансового пространства» (Белгород, 2011); IV Международной научной конференции «Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья» (Белгород, 2012); Региональном форуме «Энергоэффективность в строительстве» (Белгород, 2012); II Международной научной конференции «Актуальные аспекты и перспективы развития современной биотехнологии» (Белгород, 2025), VII Международном симпозиуме «INNOVATIONS IN LIFE SCIENCES» (Белгород, 2025); Международной научной конференции «Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, химия и биотехнология» (Белгород, 2025).

Внедрение результатов исследований. С целью внедрения разработаны технические условия, технологический регламент на производство одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС. На предприятии ООО «Белрегионцентр» (г. Старый Оскол) осуществлён выпуск опытной партии защитно-декоративного покрытия.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 научных работ, в том числе 5 статей в журналах, входящих в перечни рецензируемых научных изданий и международных реферативных баз, рекомендованных ВАК РФ. Получен патент РФ на изобретение.

Личный вклад. Автором теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность получения водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Проведен комплекс экспериментальных работ по изучению коллоидно-химических свойств получаемых компонентов, а также физико-химических свойств покрытия. Разработан состав неотвержденной композиции пленкообразователя с бактерицидными свойствами.

Объем и структура работы. Диссертационная работа изложена на 148 страницах в пяти главах, состоит из введения, основной части, заключения, списка литературы, включающей 170 наименований, содержит 29 рисунков, 33 таблицы, 3 приложения.

1 КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РАЗРАБОТКИ СОСТАВОВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЖИДКИХ СТЕКОЛ

1.1 Жидкое калиевое стекло

В современном мире, где имеет широкое распространение промышленное производство, развитие автомобильного транспорта, новейших сельскохозяйственных технологий, а также внедрение эффективных методов возведения строительных объектов самого различного назначения, особое внимание должно быть уделено вопросам коррозионной стойкости металлических элементов. К настоящему времени существуют самые различные методы для создания надёжной защиты от коррозии [1,2].

Для создания коррозионной защиты металлических конструкций требуются значительные материальные и энергетические затраты, кроме того, необходимы поиски новых надёжных противокоррозионных покрытий [3].

Учитывая, что противокоррозионные покрытия имеют достаточно высокую стоимость, поэтому необходимо разработать эффективные технологии по их нанесению на защищаемую поверхность металла.

К настоящему времени можно выделить 2 основных способа проведения защиты металлических поверхностей:

1. Существует метод гальванопокрытия, который осуществляется металлическим напылением, выполняемым при создании глубокого вакуума, то есть создаётся покрытие металлической поверхности менее активным и коррозионностойким элементом [4].

2. Широко применяется покрытие, выполняемое оцинкованием, при этом это металлическое покрытие растворяется при анодном воздействии, покрывая, защищаемое металлическое покрытие от коррозии [5].

При эксплуатации газопроводов металлических мостов и эстакад широко используется анодный метод защиты [6], который заключается в том, что к конструкции из металла, который предстоит защитить от коррозии, подводится электрический ток с отрицательным зарядом, при этом к металлическому покрытию присоединяется положительный заряд. Металлическое покрытие вследствие анодного растворения покрывает основную площадь покрытия и на ней активизируются электрохимические реакции восстановительного типа. Эти манипуляции предотвращают коррозию металлического изделия или конструкции.

Приведённые способы защиты металлических конструкций и изделий характеризуются значительной сложностью и трудоёмкостью. Использование их требует значительных материальных затрат, что свидетельствует об их неэффективности.

К настоящему времени достаточно широко используется способ защиты от коррозионных явлений за счет применения лакокрасочных покрытий широкого спектра, которые с помощью различных методов могут достаточно легко наноситься на поверхность защищаемого металлического покрытия [7].

Органические защитные составы на поверхности металла: эпоксидные, поливиниловые, алкидные, полиуретановые, хлоркаучуковые используются как пленкообразующие для покрытия металлических поверхностей [8].

В качестве растворителей вышеперечисленных пленкообразователей используются: этилацетат, спирты, толуол, ксилол, скипидар, кетоны. Приведённые химические растворители характеризуются высокой токсичностью и пожароопасностью, что требует создания специальных условий для работы с ними. В связи с вышеизложенным отмечается необходимость к разработке и внедрению новых безопасных вяжущих для создания плёнообразователей для обеспечения коррозионной стойкости металлических поверхностей. Таким образом, необходимо создавать антикоррозионные покрытия по металлу, характеризующихся высокими показателями по эксплуатационным характеристикам, экологическим требованиям, пожаробезопасности, а также, обладающих низкими экономическими затратами. Среди

существующих защитных покрытий по металлу особое место должно уделяться неорганическим вяжущим, так как они удовлетворяют вышеуказанным требованиям, кроме того, следует отметить, что эти вяжущие имеют широкую доступность и меньшую стоимость. К настоящему времени, по обзору технической информации широкое распространение получили следующие покрытия: битумные, известковые, силикатные и известково-цементные [9–11]. Калиевые, натриевые жидкие стекла используются при производстве силикатных покрытий в качестве вяжущего. Названные жидкие калиевые и натриевые стёкла, вследствие отверждения химическими реактивами, возможно с дополнительной термообработкой, способны сформировать надёжное прочное и долговечное покрытие, обладающее атмосферостойкостью, водостойкостью, устойчивостью к химической коррозии [12].

При действии атмосферной углекислоты и содержащейся влаги в окружающей среде протекают процессы поликонденсации, вследствие чего жидкое силикатное стекло переходит в нерастворимый полимер, который имеет высокие показатели по прочности и обладает повышенной адгезией к различным основаниям, в частности, к керамическим материалам, бетонным покрытиям и т.д. [13,14].

Обзор научной и технической литературы по вопросу создания защитных покрытий с использованием жидких силикатных стёкол показал, что значительное количество работ посвящено созданию и изучению жидких силикатных стёкол для защиты керамических поверхностей. Имеется значительное количество патентов об использовании силикатных красок для предотвращения влажностных и коррозионных воздействий на здания и сооружения, касающихся как внутренних, так и наружных элементов [15–18].

Особый интерес представляет патент [19], в котором предлагаются составы защитных покрытий по всем элементам строительного объекта. Предлагаемые составы покрытия предотвращают металлические изделия и конструкции, а также бетонные и кирпичные элементы здания от влияния коррозии. Достоин внимания патент [20], в котором дан состав защитного покрытия для поверхности из металла, который широко используется в городских транспортных системах. Разработана

рецептура предложенного защитного покрытия, которая включает следующие ингредиенты: жидкое натриевое стекло, тальк, каолин, алюминиевую пудру. Настоящее покрытие определённым образом обеспечивает определённую защиту металла от коррозии, однако, показатель по прочности этого покрытия характеризуется 3-мя баллами по ГОСТ 15.140-78; испытания проведены по методу 2. Особенностью данного покрытия является то, что он относится к 2-упаковочным, а нанесение его на металлическое основание осуществляется в 2 стадии. Вышеуказанное свидетельствует о его неэффективном практическом использовании. Все силикатные покрытия должны отвечать следующим показателям качества: прочностью, долговечностью, жизнеспособностью, вязкостью, морозостойкостью, огнестойкостью, укрывистостью. Среди перечисленных выше показателей наибольшую значимость имеет прочность, а их совокупность значительным образом влияет на общее качество нанесённого защитного покрытия и его стойкость в длительные сроки. Поэтому все требования по показателям качества силикатных покрытий необходимо рассматривать и создавать их с учётом специфики эксплуатации металлических изделий и конструкций. Проведённый анализ научной патентной литературы по созданию защитных покрытий по металлическим поверхностям на основе силикатных покрытий свидетельствует о том, что таких покрытий по металлу не установлено.

Для создания силикатных покрытий, как правило, используется жидкое стекло, представляющее собой материал неорганического происхождения, имеющее вяжущие способности. Рассмотрим более детально основные понятия, касающиеся жидкого стекла. Жидкие стекла являются представителями обширной группы силикатных систем, которые классифицируются по следующим признакам:

– по числу атомов кремния образующих силоксановые связи в процессе полимеризации, при этом полимеризация связана с увеличением размера частиц и ростом молекулярной массы кремнезема. Таким образом, в процессе полимеризации силикатные системы в зависимости от числа атомов кремния могут образовывать: мономеры, низшие олигомеры, высшие олигомеры, коллоидный кремнезем [12,34];

- по химическому составу, связанному с ростом силикатного модуля, характеризующийся отношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$, силикатные системы образуют ряд форм кремнезема: высокощелочные системы, жидкие стекла, полисиликаты, золи;
- по виду щелочного катиона образуют четыре группы (рисунок 1.1);
- по содержанию воды силикатные системы представлены следующими группами: высоководные системы, низководные системы (пасты), порошки.



Рисунок 1.1 – Классификация жидких стекол

Таким образом, жидкие стекла, как представитель обширной группы щелочных силикатных систем, могут иметь различную природу катионов, находиться в различных агрегатных состояниях, характеризоваться разной щелочностью и различной формой кремнезема. Жидкие стекла, как видно из приведенных классификаций, характеризуются разными составами, а следовательно, и свойствами. Разнообразие специфических особенностей свойств и составов жидких стекол определяет их практическое применение. Одним из наиболее важных направлений является применение жидкого стекла при создании композиционных материалов, а также в цементных связующих [21]. Другим важным направлением является использование жидкого стекла в качестве клеев, так как этот материал характеризуется высокими адгезионными показателями [22]. Вследствие высоких показателей щелочности жидких стёкол они широко применяются, как сырьевые компоненты при создании моющих препаратов. Жидкие и растворимые стёкла характеризуются

высокой способностью к пленкообразованию, эта особенность предопределяет их широкое применение в лакокрасочной промышленности [23]. К настоящему времени разработаны технологии по получению золь и гелей кремнекислоты из жидкого и растворимого стекла. Достойны внимания технологии и материалы по получению различных катализаторов и цеолитов из жидких стёкол [24].

При производстве лаков и красок используются замечательные свойства коллоидных растворов гидросиликатов щелочных металлов выступать в качестве плёнкообразующего компонента и его возможности создавать покрытия на базовом материале при использовании различных отвердителей или в результате термообработки. Создаваемые покрытия должны обладать высокими физико-механическими характеристиками, стойкостью к окружающей среде и атмосферным нагрузкам. Применение жидкого стекла при производстве и эксплуатации лакокрасочных материалов отличается высокой эффективностью, так как сырьевые компоненты имеют не высокую стоимость, технология достаточно проста, а полученные покрытия удовлетворяют требуемым физико-техническим и эксплуатационным требованиям [25].

Существуют технологии, в которых установлено, что коллоидные растворы возможно синтезировать путём проведения реакции растворения кремнезёмистого компонента в щелочах [26–29]. К настоящему времени разработаны новые энерго-сберегающие технологии синтеза жидкого стекла, которые гарантируют получение материала с высокими показателями качества [30, 31], имеются технические разработки с использованием техногенного сырья [32, 33].

В РФ преобладающий объём выпуска принадлежит жидким натриевым стёклам, в гораздо меньших количествах производится калиевые жидкие стекла и жидкие стёкла четвертичного аммония, которые выпускаются по специальным заказам. Следует отметить, что технология изготовления жидкого стекла технологически не сложная, но энергоёмкая, что позволяет изготавливать жидкие стёкла, в зависимости от их потребности в различных отраслях промышленности. На сегодняшний день наиболее применяемый технологический способ синтеза коллоидных растворов

жидких стёкол состоит из 3-х этапов. Первый этап процесса заключается в плавлении кварцевого песка с карбонатом определённого щелочного металла, который проводится в стекловаренных аппаратах при температуре до 1500°C. С целью реализации этой температуры необходимо до 460 кг усл. топлива для получения одной тонны жидкого стекла. Процесс гранулирования полученного сырца с получением силикат-глыбы, представляющей собой твёрдое вещество, хорошо растворяющееся в воде, является следующим этапом производства. Сухие и измельчённые силикаты калия и натрия – это сухие жидкие стёкла [35, 36]. Третий этап включает процесс растворения силикат-глыбы в водяном паре, которую перед растворением измельчают до зёрен диаметром до 3-5 мм, это позволяет ускорять процессы растворения и получения материалов с гомогенными свойствами по объёму. В качестве кремнезёмистого компонента используют кварцевый песок с размером частиц в диапазоне 0,1–0,8 мм, так как крупные зёрна могут не растворяться, а присутствовать в виде слипшихся частиц в объёме материала, что снижает качество готового продукта. Следует отметить, что если размер зёрен будет меньше 0,1 мм, то это отразится на осветлении готовой стекломассы, и как следствие, на качестве конечного отделочного материала. Таким образом, в технологическом процессе на стадии стекловарения следует строго контролировать гранулометрический состав применяемого кварцевого песка по нормативным требованиям. Кварцевый песок должен содержать не менее 98,5 масс. % оксида кремния (IV). Присутствие повышенного количества CaO, Fe₂O₃ способно затруднять растворение силикат-глыбы в воде [37]. Для выпуска продукции стабильного качества и ведения технологического процесса на стабильном уровне следует строго контролировать минеральный состав кварцевого песка.

Классический способ синтеза коллоидных растворов силикатных щелочных металлов характеризуется многоэтапностью производства, кроме того, данные технологии загрязняют окружающую среду оксидами серы, азота, углерода, что способствует возрастанию парникового эффекта и возникновению кислотных дождей [38]. К настоящему времени имеются технологии изготовления жидкого стекла, в

которых заложена автоклавная обработка сырьевых смесей при повышенных температурах и давлениях [39]. К сожалению, данная технология экономически нецелесообразна, так как для неё необходимы автоклавы, требующие высоких технико-экономических затрат. Существует хлоридная технология получения силикат-глыбы, заключающаяся в процессе возгонки хлора из широко распространенного сырья – хлорида натрия, но следует отметить, что данная технология тоже весьма затратная.

В НИУ «БелГУ» (г. Белгород) предложен способ синтеза жидкого стекла по эффективной технологии, отличающийся тем, что в технологии используются местные сырьевые материалы. Особенность данной разработки состоит в том, что при её реализации значительно сокращаются атмосферные выбросы, формирующиеся в технологическом процессе [40, 41].

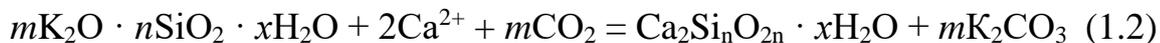
При производстве композиционных защитно-декоративных материалов могут использоваться коллоидные гидросиликаты натрия и калия. При карбонизации КЖС в отличие от натриевого жидкого стекла не формируются высолы, так как калиевые жидкие стёкла имеют в своей структуре меньше связанной воды и ион K^+ обладает меньшей ионной силой поля в сравнении с ионом Na^+ [42, 43].

1.2 Процесс отверждения жидких стёкол

Создание защитных покрытий с использованием коллоидных силикатов осуществляется с использованием функциональных добавок различного назначения, для эффективного отверждения создаваемых силикатных покрытий необходимо условие для создания полноценных реакций поликонденсации. Основным способом промышленного производства технического силикагеля является полимеризация кремниевой кислоты [44, 45]. Представления о процессах отверждении жидких стёкол сложны и многообразны, в составе гомогенных и гетерогенных систем, которые часто встречаются в практике [45]. Полимеризация при отверждении жидкого стекла связана с потерей влаги и вступлением в реакцию с углекислым газом атмосферного воздуха по схеме:



Органические и минеральные наполнители, вводимые в состав силикатных покрытий, в частности, карбонат кальция, создают защитное покрытие на имеющемся основании по следующей реакции:



В процессе отверждения геля кремниевой кислоты образуется коллоидный карбонат калия, который представляет собой прозрачную пленку и при разложении в нем образуются продукты кристаллизации, данный процесс связан с потерей воды в структуре КЖС.

Установлено, что в системе гидратная вода оказывает пластифицирующее воздействие и при увеличении времени влияет на прочность покрытий, приготовленных на основе жидких стёкол [46].

Следует отметить, что процессы пленкообразования и последующее отверждение силикатных покрытий протекает вследствие физических или химических явлений, то есть вследствие испарения воды или в результате химических реакций, а также при повышении температуры или изменения рН среды и при наличии активных пигментов или минеральных наполнителей и добавок-ускорителей-силикатизаторов [46].

Продолжительность протекания межфазной реакции между минеральными наполнителями и жидким стеклом называется живучестью лакокрасочного покрытия.

1.3 Защитно-декоративные жидкостекольные композиции

Жидкие стёкла классифицируются на низкомолекулярные и высокомолекулярные, установлено, что низкомолекулярные жидкие стёкла обладают большей структурированностью относительно высокомолекулярных. Этот факт объясняется тем, что ион OH^- выступает в качестве катализатора в процессе поликонденсации. Отмечено,

что атмосферостойкость и водостойкость гораздо выше у защитных покрытий, синтезированных в процессе нагревания защитных композиций, приготовленных на базе калийного жидкого стекла, обладающего силикатным модулем 2,75 [47].

В результате исследований Чумаченко Е.В., установлено, что наилучшее пленкообразование при отверждении жидкого стекла происходит в результате семидневной выдержки. Для сокращения этой продолжительности целесообразно применение термической обработки [48].

Потребность в защитно-декоративных покрытиях возросла в 50-х гг. XX в., вызванная резким развитием технического процесса в мире. В связи с этим потребовалось создание защитных покрытий для различных материалов искусственного и природного происхождения, имеющих различные матричные основания: бетон, керамический и силикатный кирпичи, газосиликатные материалы, пеносиликаты, арбалиты, фибролиты, натуральный камень и т.д. [49–52]. Особый интерес представляют разработка и создание защитных покрытий на основе коллоидных растворов силиката натрия и калия для использования в создании защитных покрытий по деревянным конструкциям и изделиям [53, 54]. В связи с развитием общества и мировыми событиями особое значение стали уделять созданию и выпуску защитных покрытий от радиационных воздействий [55] и, конечно же, особое внимание уделяется созданию и выпуску покрытий по металлическим конструкциям и изделиям [56–59].

При производстве лаков и красок установилось устойчивое применение традиционных силикатных красок, которые включают органо-силикатные природные полимеры, а также поверхностно активные вещества [60–64].

Существенным различием коллоидно-дисперсных красок от широко используемых водоэмульсионных красок является пониженное введение полимерной органики, снижение составляет – в 5 раз. Этот факт делает эти краски конкурентоспособными и экономически эффективными. Коллоидно-дисперсная силикатная краска, будучи нанесенная в микропористое покрытие, обеспечивает высокую эффективность: характеризуется высокой адгезией нанесенного покрытия к базовой матрице, высокой прочностью нанесенного покрытия, высокой способностью к

стирающим нагрузкам. А также способностью противостоять атмосферным влияниям в виде атмосферных осадков, солнечной инсоляции. Особое внимание необходимо уделять эксплуатационным показателям при эксплуатации зданий и сооружений внутри помещений, это касается паропроницаемости покрытий, которая должна обеспечить благоприятные условия в помещениях для жизнедеятельности человека.

В последние годы значительное внимание стало уделяться по обеспечению силикатных красок к ультрафиолетовому облучению, защите и сероочистке пыли и грязи, так как последние десятилетия по всей планете сооружаются здания высокой этажности, что требует их самоочищения от грязи и пыли. Следует учитывать, что введения грубо дисперсных минеральных добавок в защитное покрытие увеличивает их шероховатость, что, соответствующим образом, приведёт к накоплению пыли и грязи за весь период эксплуатации.

Красками нового поколения являются коллоидно-силикатные из дисперсий различных полимеров минеральных и органических наполнителей, функциональных добавок различного назначения, а также пигментов широкой номенклатуры. Существуют различные способы нанесения защитных красок на минеральные и органические поверхности. Классическими способами нанесения являются: нанесения валиком, кистью и краскопультom. На строительном рынке покрытия на основе жидкого стекла представлены моно- и двухкомпонентными красками. Преобладающими красками среди силикатных красок представляются двухкомпонентные. Путём смешивания пигментов, модифицирующих добавок со связующим веществом перед нанесением красок на основание (подложку), производитель в своих рекомендациях указывает срок использования краски, определенный регламентом. При получении качественной силикатной краски целесообразно смешать ингредиенты краски в течение 40 мин в шаровой мельнице. Свежеприготовленную краску через сито № 03 разливают в металлические ёмкости и отправляют на строительные объекты, где приготовленную краску должны нанести в течение суток. Анализируя процесс приготовления краски следует отметить, что он является весьма трудоёмким и многоэтапным.

Состав однокомпонентных силикатных красок: жидкое калиевое стекло, гидрофобные добавки для создания гидроизоляционных композитов, органические ингредиенты, которые должны вводиться в количестве не более 5% от массы всего состава, наполнители. Изготовление однокомпонентных силикатных красок производится на заводе изготовителя, при этом следует учитывать, что передозировка органических добавок в составе краски крайне недопустима. Экспериментальные исследования показали, что водостойкость системы повышается [65].

Изучение двухкомпонентных красок показало их невысокую жизнеспособность и их сниженный жизненный цикл в свежеприготовленном виде, что отражается на эксплуатационных свойствах выполненных покрытий. Таким образом, производство и применение силикатных красок имеет высокие технико-экономические показатели, хотя разработка составов таких красок вызывает много трудностей. При разработке составов силикатных красок следует учитывать такой фактор, что при повышении прочности защитных покрытий снижается их жизнеспособность.

Как было упомянуто ранее, защитные покрытия, полученные на основе силикат-калия, имеют всякие экологические характеристики [66]. При сравнении с классическими строительными красками отмечается, что силикатные краски характеризуются высокими эксплуатационными свойствами, не выделяют в окружающую среду вредных примесей, у них отсутствует запах, они пожароустойчивые, характеризуются быстрым высыпанием и незначительном расходом [67].

Особенностью силикатных красок является то, что в них вводится широкий спектр эффективных связующих, так называемых пленкообразователей: золи кремнезема, полисиликаты, силикаты четвертичного аммония, силикаты щелочных металлов. Силикатные краски, произведённые с использованием силикатов четвертичного аммония, значительно отличаются по своим коллоидно-химическим, эксплуатационным свойствам от покрытий на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла [68].

1.4 Основные принципы разработки составов силикатных покрытий

Жидкое стекло в силикатных красках и покрытиях играет роль пленкообразователя, в котором располагаются частицы наполнителей. При разрушении затвердевшего покрытия нарушается прочность структуры пленки, таким образом по характеру разлома отвержденного покрытия можно определить слабое место материала. Разрушение может носить адгезионно-когезионный характер, то есть по границе межфазового взаимодействия или по структуре самого покрытия. Жидкие стекла обладают хорошей адгезией к минеральным материалам, а именно, к стеклу, асбесту, глине, дереву, целлюлозе. При контакте с металлическими поверхностями также формируются силы адгезии. Процессы смачивания и растекания по поверхности подложки зависят от межфазового, межмолекулярного взаимодействия между покрытием и окрашиваемой поверхностью.

Покрытия, имеющие в качестве связующего или пленкообразователя коллоидный раствор силиката калия или натрия, являются многокомпонентными системами. Лакокрасочный материал представлен дисперсной средой – связующим и дисперсной фазой, в которую входят – наполнители и пигменты. К специальным добавкам относятся: ПАВ, диспергирующие агенты, загустители, функциональные добавки, гидрофобизаторы, антибактериальные агенты. Защитно-декоративные покрытия могут содержать более 10 компонентов. Силикатные краски являются многокомпонентными системами и включают: калиевое жидкое стекло (силикатный модуль=3-3,5); стирол-акриловые дисперсии; наполнители; алюмосиликаты; пигменты, например, железный сурик (оксид железа Fe_2O_3); диспергаторы, стабилизаторы и другие функциональные добавки.

Способ получения красок на основе жидких стекол включает приготовление силикатного пленкообразователя на основе щелочных металлов с заданной модульностью и вязкостью. Основные этапы производства водно-дисперсионного ЛКМ на основе жидкого стекла включают в себя: диспергирование наполнителей и пигментов в связующем в присутствии модификаторов, функциональных добавок [69].

В настоящее время разработка ЛКМ для антикоррозионной защиты металлических изделий требует современных подходов к созданию силикатных покрытий.

ЗДП нового поколения на основе жидких стекол являются одним из представителей серии водорастворимых силикатов, которые могут быть использованы для создания силикатных красок. Для приготовления эффективных силикатных покрытий необходимо создание и применение новых связующих – пленкообразователей, которые обеспечат необходимые физико-технические и эксплуатационные свойства [70–72].

Известно, что на физико-механические показатели защитных покрытий по металлическим изделиям и конструкциям, оказывают влияние их сырьевые компоненты. Особые условия в создаваемых композитах будут оказывать входящие в их состав органические и неорганические компоненты, которые обладают различными химическими, минеральными, гранулометрическими характеристиками, а также спецификой индивидуального строения. Согласно литературным источникам введение гидрофобных добавок в силикатные растворы допустимо до 5% от массы всего покрытия, в противном случае свойства защитного материала снижаются [73]. Следует учитывать, что органические добавки, введенные в незначительных количествах, способствуют стабилизации и устойчивости системы по отношению к влаге. Исследования показали, что стабильность композита по водопоглощению сохраняется более года.

1.4.1 Разработка состава пленкообразователя и отвердителя

Использование пленкообразователей для получения водно-дисперсионных ЛКМ на основе жидких стекол разрабатывается в виде поликомпонентной системы, включающей, наряду с коллоидным водным раствором силиката щелочных металлов, стирол-акриловые дисперсии. Наиболее часто для производства водно-дисперсных покрытий используют стирол-акрилатные [74, 75], бутадиен-стирольные [76, 77], винил-ацетатные [78, 79] латексы. САД значительно повышают прочность силикатных покрытий, адгезию, придают им более высокую эластичность.

В состав пленкообразователя можно вводить добавки-отвердители. Отвердители представляют собой сухой порошок или пасту, а также могут находиться в водных растворах. Стоит учитывать, что для каждого типа силикатно-связующего пленкообразователя необходимо подбирать требуемый отвердитель.

Отверждение жидких стёкол происходит в результате применения добавок в виде кислот [80], оснований, солей щелочных металлов и аммония (NH_4Cl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), в том числе различных кремнефторидов [81, 82], солей щелочноземельных металлов Mg, Ca, Sr, Ba, трехвалентных и тяжелых металлов [83], например: FeCl_3 , AlCl_3 , основных оксидов CaO, BaO, MgO, PbO, Pb_3O_4 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , кислотных оксидов и органических веществ: например, эфиров салициловой кислоты, сложных эфиров глицерина, глюкозы, этиленгликоля, ольховых и дубовых экстрактов [84, 85], цемента [86, 87]. Например, по ГОСТу силикатные краски в качестве отвердителей могут содержать оксид цинка или борат кальция [88].

1.4.2 Модифицирование пленкообразователя силикатного покрытия

Модификация силикатных покрытий базируется на применении в них связующих, для придания материалам улучшенных свойств стабильности, агрегативной устойчивости за счет внесения в состав различных модифицирующих добавок органического или неорганического происхождения. Ключевым способом регулирования эксплуатационных характеристик силикатных покрытий является введение целевых добавок при растворении силикат-глыбы и синтезе комплексной композиции. Это позволяет модифицировать физико-химическую природу пленкообразователя и свойства образующейся после его отверждения плёнки.

В качестве модификаторов используют органические соединения кремния, например, калиево-натриевое жидкое стекло модифицируют полиорганогидридсилоксаном, [89] натриевое жидкое стекло модифицируют тетраэтоксисиланом, [90] модификатором может являться присадка силиконовая АФ-2К и карбоксилатный латекс. Силановые соединения, олигофурфурилоксисилоксан, олигоэтилгидридси-

локсан вводят в водный раствор метилсиликоната натрия [91]. Химическая модификация в данном случае является результатом химической реакции между водным раствором силиката и органическим модификатором, поэтому происходит рост смачивающей способности композиционного коллоидного пленкообразователя, что в свою очередь усиливает адгезионные свойства неотвержденной композиции к любым поверхностям и улучшает диспергируемость комплекса наполнителей.

Также модификаторами могут являться фосфатсодержащие добавки, которые, с одной стороны, являются, так называемыми, фосфатными связующим, а, с другой стороны, понижают pH коллоидной системы и способствуют отверждению пленкообразователя: например, в [92] кальцийцинкфосфатнитратборат, кальцийцинкфосфатнитратфторборат, кальцийцинкнатрийфторборат, цинкалюмофосфат, в [93] гексаметафосфат натрия, в [94], фторид-фосфата кальция, алюмоборфосфат, в [95] смесь фосфатного связующего с ортофосфорной кислотой.

Существуют модифицирующие добавки, не влияющие на свойства покрытия в целом. Известны примеры модификации жидких стекол в составе силикатных покрытий механическими модификаторами мочевиной, кремнефтористым натрием.

1.4.3 Назначение, выбор наполнителей и пигментов

Многофункциональность характерна для большинства наполнителей и пигментов, используемых в силикатных системах. Ключевым критерием их классификации служит химическая активность в среде жидкого стекла.

Использование химически пассивных материалов (слюды, отдельных пигментов, шпатов) не приводит к ионообменным реакциям, в результате чего отвержденное покрытие сохраняет водорастворимость и обладает невысокой механической прочностью.

В отличие от них, компоненты со сниженной активностью (например, диоксид титана, мел, оксид хрома, железный сурик, обожженные оксиды и полимеры) способны к ограниченному взаимодействию с силикатной матрицей. Например, коллоидно-дисперсные частицы кварца являются центрами кристаллизации

аморфного кремнезема [96], титановые и цинковые белила – повышают укрывистость, полимерные добавки фуранового ряда препятствуют агрегации и выдавливанию воды [97]. Некоторые вещества такие как: оксид цинка, карбонаты магния, доломит, охра глинистая, брусит, гидрагилит, мука из битого стекла, бронзовые и алюминиевые пудры, цинковые пыли, при их измельчении обеспечивают быстрый процесс отверждения жидкого стекла. Цинковые белила, например, определяют скорость твердения и время жизнеспособности краски. Кремнийорганические жидкости снижают водопроницаемость и повышают гидрофобизацию.

Применение отходов производства ронгалита, шлама электрохимических и прочих производств можно рассматривать в перспективе в качестве наполнителей [98]: бой красного кирпича, пиритные огарки, тонкомолотые отходы стекольного производства, технологичные сточные воды, содержащие формальдегид [99].

В рецептуру силикатных красок по металлу вводят также наполнители и пигменты чешуйчатого строения [100].

1.5 Металлонаполненные силикатные покрытия по металлу

Защита металлов является одним из важных назначений лакокрасочных покрытий. Поэтому ниже приводятся литературные сведения по этой проблеме.

Способность жидкого стекла к взаимодействию с некоторыми металлами (Zn, Al, Mg) позволяет создавать металлонаполненные силикатные лакокрасочные материалы. Чаще всего для этих целей используют цинк. Такие лакокрасочные материалы применяются для защиты стальных конструкций от коррозии. Сухая пигментная часть силикатных красок по металлу в основном состоит из тонкодисперсных металлических порошков цинка, магния, алюминия.

Современная концепция защиты стали цинксодержащими покрытиями базируется на двух функциях цинка: активной (протекторной) и ингибирующей. Электрохимический потенциал цинка, составляющий $-0,76$ мВ в нейтральной среде и $-0,84$ В в морской воде, является более отрицательным по сравнению с железом ($-0,44$ В) [101]. Благодаря этому в образующемся гальваническом элементе цинк

выступает в роли анода и подвергается коррозии, защищая стальную основу. Согласно исследованиям, катодная защита реализуется лишь в покрытиях с исключительно высокой концентрацией цинка, которые формируют на стали сплошную токопроводящую пленку, обеспечивающую протекторный эффект [102, 103].

Таким образом, для цинксодержащего лакокрасочного покрытия рассматриваются два механизма защиты – катодный и барьерный [104].

Длительность и высокий уровень противокоррозионной защиты, обеспечиваемой цинксиликатными лакокрасочными материалами, зависят от таких факторов, как толщина покрытия, тип связующего, содержание цинка [104].

При проведении исследований Каверенским В.С. было установлено, что «для обеспечения катодной защиты в ЛКП необходимо присутствие металлического пигмента – цинка, способного при растворении сдвигать потенциал основного металла (железа) до такого отрицательного значения (-600 мВ), при котором анодная реакция ионизации металла полностью подавляется. Частицы цинка находятся в постоянном контакте с защищаемым металлом и между собой, что достигается при содержании цинка в ЛКМ порядка 90–95 масс. % . В этом случае связующее не образует сплошных оболочек вокруг частиц металлического цинкового порошка» [104].

Ограниченность данного механизма связана с высокой реакционной способностью цинка, приводящей к образованию его соединений. Эти продукты коррозии, известные как «белые нары», возникают в результате взаимодействия цинка с гидроксильными ионами с катодных участков и другими анионами из окружающей среды. Осаждаясь на границе раздела фаз и в толще покрытия, они выполняют функцию катодных ингибиторов для стали. Происходит самопроизвольное уплотнение защитного слоя за счет заполнения пор, что значительно усиливает его барьерные свойства [105].

В работе Бабкина [106] проведенные испытания механических характеристик: адгезии [107], прочности при ударе [108]) и противокоррозионной защиты (стойкости покрытия в камере соляного тумана [109]) грунтовок, содержащих цин-

ковые порошки с различной степенью порозности и удельной поверхности, показали, что при одинаковом уровне физико-механических характеристик, покрытия, содержащие цинковые наполнители различных фирм в своем составе, проявляли различные показатели по стойкости в камере соляного тумана (от 250 до 1000 ч) [110]. Таким образом, уровень противокоррозионных свойств нескольких покрытий при одинаковом содержании цинковых порошков (96% масс.) существенно различался.

Наиболее эффективные показатели катодной защиты были зафиксированы у состава с долей цинкового порошка 60% в виде хлопьевидных частиц и 40% в виде сферических частиц. Ведущей гипотезой, объясняющей данный факт, является разное количество межчастичных контактов в структуре покрытия. Вероятно, именно такая морфология обеспечивает максимальную площадь соприкосновения частиц цинка между собой, при этом пластинчатые частицы дополнительно усиливают барьерный эффект. Напротив, повышение концентрации полимерного связующего изолирует частицы, сокращая число электропроводящих контактов и, как следствие, снижая эффективность катодной защиты.

«Перспективным направлением протекторных грунтовок с высокими физико-механическими характеристиками и малым расходом цинка является использование нанотехнологий, в частности, металлического цинка в виде наночастиц. Были проведены исследования по созданию эпоксидного грунта с применением в качестве пигмента наночастиц цинка фирмы UmicorZincChemicals (Бельгия). Учитывая хорошие противокоррозионные свойства грунтовок в условиях воздействия соляного тумана, был сделан вывод о том, что в случае применения наночастиц защитный механизм отличен от механизма катодной защиты. Предполагается, что растворенный в воде кислород реагирует с наночастицами с образованием гидроксид-ионов. При этом pH системы возрастает, и происходит пассивация стали с образованием $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Когда поверхность железа покрывается гидроксидом железа, устанавливается равновесие, при котором электродный потенциал возрастает от -600 мВ (Fe/Fe^{2+}) до -300 мВ ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), то есть на 300 мВ в сторону положительного

заряда» [104] применение цинка в составе грунтовок, по мнению автора Каверенского В.С., приводит к высоким физико-механическим характеристикам.

По словам автора Каверенского В.С. есть ряд ограничений: «В то же время существует ряд факторов, ограничивающих и замедляющих применение наночастиц цинка на практике в больших объемах. Высокая цена порошка наночастиц цинка, несмотря на то, что он требуется в небольших количествах, по сравнению с микронизированным порошком. Порошки, содержащие частицы, имеющие размеры в нанодиапазоне, имеют высокую реакционную способность и более опасны при использовании. Кроме того, в настоящее время реально доступно ограниченное количество нанопорошка, в связи с малым объемом его производства» [110]. Однако применение наночастиц цинка вызывает ряд экономических сложностей. Поэтому в настоящее время ведется поиск других путей решения задачи по разработке рецептур противокоррозионных ЛКМ для металла, образующих покрытия с повышенными физико-механическими свойствами (адгезия и когезия, водонепроницаемость). При решении этих задач необходимо учитывать не только количественное содержание порошка металлического цинка в рецептуре ЛКП.

Цинксиликатные покрытия такие как «Силикацинк 2» и «ВЖС-41» являются композицией, которая состоит из натриевого жидкого стекла (связующего) – 13 масс. %, цинкового порошка (активный наполнитель) – 72 масс. %, водного раствора диэтиленгликоля – 9,5 масс. % и фосфорнокислого кальция однозамещенного, и предназначены для защиты [12] от коррозии стальных поверхностей при их эксплуатации. Один слой наносят на металлическую поверхность, высушивают в течение 24 ч. и затем отверждают однократным погружением в водный раствор отвердителя. Покрытие ВЖС-41 отличается от Сликацинк-2 разновидностью жидкого стекла (калиевое вместо натриевого), меньшим содержанием металлического цинка, типом отвердителя и способом отверждения, а также наличием в составе модификатора алюминиевой пудры. ВЖС-41 разрешено к применению для цистерн с питьевой водой на судах [111]. Цинксиликатное покрытие ВЖС-41 наносится в три слоя на предварительно подготовленные металлические поверхности.

Продолжительность межслойной сушки в зависимости от температуры и влажности составляет от 3 до 8 ч. После сушки третьего слоя производится дополнительное отверждение путем нанесения отвердителя (ортофосфорной кислоты) кистью или краскораспылителем. Толщина трехслойного покрытия составляет 200–300 мкм. Причем, до рабочей вязкости краска перед применением разводится питьевой водой [12].

Высокий уровень свойств цинксиликатных лакокрасочных материалов, по зарубежным данным, зафиксирован для составов на основе четвертичного аммония, которые используются в составе лакокрасочных покрытий для стальных резервуаров, применяемых на кораблях для топлива и балласта морской воды, а также для наружных поверхностей кораблей известна антикоррозионная композиция, содержащая 10–90 масс. % цинкового порошка и основу, в качестве которого используют этилсиликатное связующее [112].

С использованием неактивных наполнителей фирмой «Пигмент» были разработаны ЛКМ, полученные традиционным способом, то есть путем диспергирования пигментов и наполнителей в калиевом жидком стекле, с последующим отверждением перед нанесением покрытий. К ним относятся грунтовка ВЖ-0235 и краска ВЖ-579, наносимые по металлическим подложкам. Есть опыт применения грунтовки ВЖ-0235 для защиты мостовых конструкций [112].

Перспективным направлением для цинкнаполненных силикатных покрытий является использование литийсиликатных растворов в качестве связующего, образующих при нормальной сушке труднорастворимые пленки. Хотя разработка таких материалов является магистральным направлением в области антикоррозионной защиты за рубежом, простые системы на основе силиката щелочного металла и цинкового порошка имеют ограниченное применение. Причина этому – собственные им недостатки: низкая водостойкость, ограниченная жизнеспособность и необходимость тщательной подготовки поверхности. Таким образом, несмотря на достигнутые результаты по снижению содержания цинка, повышение физико-механических характеристик ЛКП является проблематичным. Может быть, поэтому и отсутствуют конкретные данные по этим характеристикам.

Таким образом, хотя, цинкнаполненные композиции на основе жидкого стекла и обладают антикоррозионными свойствами, но низкие физико-механические показатели (прочность, влагостойкость, мелование, малое время жизнеспособности) создают большие трудности при их практическом применении. Поэтому предпринимаются попытки, направленные на повышение физико-механических свойств данных покрытий.

1.6 Силикатные покрытия без металлических ингредиентов

Ввиду дороговизны мелкодисперсных порошкообразных металлов, обеспечивающих коррозионную защиту (цинк, алюминий и др.), а также ввиду довольно низких при этом физико-механических характеристик таких покрытий, в последние годы стараются заменить металлический цинк его оксидом и введением других антикоррозионных добавок [113].

Известно, что сочетание оксида цинка с антикоррозионными хромсодержащими добавками обеспечивает более высокие свойства покрытий и грунтовок на органической основе. По данным [114], были получены покрытия на основе жидкого стекла и различных антикоррозионных добавок. Оптимальными являются составы, основными компонентами которых являются натриевое жидкое стекло (силикатный модуль = 9,8 содержание нелетучих (СН) – 41 масс. %), добавки (оксид цинка, крон) и наполнители. Для улучшения физико-механических и защитных свойств покрытий, снижения их пористости в краски вводили полимерные добавки (латексы: стирол-бутадиеновый типа AL-10 с содержанием стирола – 10,8 масс. %, бутадиена – 89,2 масс. %; нелетучих – 48,5 масс. %, ПВХ с содержанием нелетучих веществ 40 масс. %, плотностью – 1,250 г/см³).

Приготовленные составы имели удовлетворительные укрывистость и жизнеспособность, отвержденные покрытия – высокие физико-механические показатели, низкую водорастворимость. Большая разница в физико-механических (прочности при изгибе, ударе) и некоторых других свойствах покрытий при использовании раз-

личных добавок в составе красок объясняется, по видимому, тем, что ряд используемых добавок имеет относительно высокую растворимость в воде (фосфаты цинка и хрома – 5 г/л; плюмбат кальция – 5 г/л; силикохромат свинца – 0,003-2 г/л; стронциевый крон – 0,6–0,8 г/л) по сравнению со свинцовыми кронами и оксидом железа (желтый свинцовый крон – 0,0002 г/л; оранжевый крон – 0,00005 г/л). Появление дополнительных ионов Ca^{2+} ; PO_4^{3-} и др., по-видимому, приводят к ускорению отверждения силикатной композиции, формированию более жесткой структуры. В результате этого частицы латекса не успевают равномерно распределиться в среде жидкого стекла, в пленке возникают высокие внутренние напряжения, что приводит к ухудшению физико-механических свойств покрытия, адгезии, увеличению пористости.

Повышенная по сравнению с другими водорастворимость покрытий на основе барий-калиевого крона и силико-хромата свинца практически не влияют на защитные свойства вследствие большей пассивации поверхности стали, на которую нанесены соответствующие покрытия. Большое влияние на торможение процесса коррозии оказывают такие пигменты, как силико-хромат свинца, смешанный хромат бария и калия.

1.7 Адгезионно-когезионные составляющие механической прочности покрытия

При разработке составов пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла, с последующим получением состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала, необходимо учитывать протекающие коллоидно-химические процессы на границе раздела фаз, в нашем случае стальной подложки и композиции силикатно-латексного пленкообразователя. К основным показателям, определяющим прочность покрытий, относятся адгезия, когезия, смачивание и растекание.

Адгезионная прочность, как коллоидно-химическое свойство лакокрасочных покрытий обеспечивает долговечность и защитную способность. Наиболее высокая адгезионная прочность наблюдается у покрытий, формируемых из мономерных

и олигомерных пленкообразователей, которые превращаются в полимерные каркасные трехмерные матрицы непосредственно на подложках [115].

Адгезионная прочность покрытия зависит от ряда факторов:

- добавление пигментов и наполнителей, как правило, повышает адгезионную прочность;
- зависимость адгезионной прочности от природы пигментов;
- степени взаимодействия пигмента и пленкообразователя: чем выше степень взаимодействия пигмента и пленкообразователя, тем выше и адгезионная прочность;
- толщины покрытия;
- физико-химических и механических свойства подложки.

К возрастанию адгезионной прочности покрытия приводит также адсорбционное и химическое взаимодействие молекул пленкообразующего с пигментами-сорбентами (тальк, оксид алюминия и другие алюмосиликаты) и пигментами-комплексобразователями. Для повышения адгезии полимеров (полиэтилен, полиакриламид) их наполняют металлическими пигментами и оксидами металлов (оксиды железа, меди). Рост адгезионной прочности обусловлен растворением и диффузией ионов металлов в полимерную матрицу [116].

Устойчивость покрытий к механическим и химическим воздействиям обеспечивается подготовкой поверхности перед окраской, подбором грунтов и эмалей с учетом особенностей окрашиваемой поверхности. Адгезионное взаимодействие ЛКМ обеспечивает сцепление материала с подложкой, тогда, как когезия обеспечивается прочностью связей в самом материале. Свойства лакокрасочных покрытий такие, как защитные, физико-механические, зависят от адгезионно-когезионного взаимодействия, возникающего в зоне контакта ЗДП с подложкой, а также от структурообразования самого покрытия (рисунок 1.2). Эксплуатационные свойства ЛКМ и формирующихся в последующем ЗДП напрямую зависят от влияния адгезионно-когезионного взаимодействия, что позволяет управлять параметрами свойств при разработке составов лакокрасочных материалов [117].



Рисунок 1.2 – Схема влияния адгезионно-когезионного взаимодействия на свойства защитно-декоративных покрытий

С целью определения работы адгезии и когезии на границе межфазового взаимодействия необходимо учитывать значения протекающих процессов как на поверхности подложки, так и внутри самого покрытия. Определение коллоидно-химических свойств зависит от состава ЛКМ, окрашиваемой поверхности и условий, при которых происходит формирование покрытия.

Представим каплю жидкости на твердой поверхности (рисунок 1.3). На рисунке изображены три силы, действующие на границе фаз в равновесных условиях, равные нулю. Зная численные значения поверхностного натяжения и косинуса краевого угла смачивания, можно рассчитать работы адгезии, когезии, смачивания и растекания.

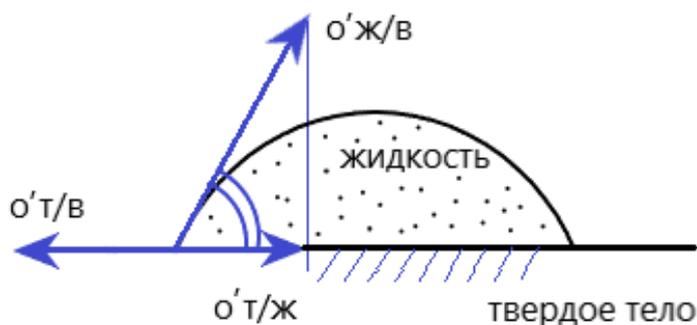


Рисунок 1.3 – Распределение сил равновесия поверхностного натяжения по периметру смачивания, где «твердое тело»-стальная подложка, «жидкость» - композиционный пленкообразователь, «газ» - атмосфера

Первая изначальная стадия процесса адгезии происходит в межфазовом слое на границе раздела фаз и связана с перемещением молекул адгезива к поверхности субстрата. На второй стадии происходит межмолекулярное и межатомное взаимодействие адгезива и субстрата. Различают несколько механизмов взаимодействия.

1. Адгезия за счет водородных связей, Ван-дер-Ваальсовых сил, сходства веществ по гидрофобности и гидрофильности, согласно адсорбционному механизму.
2. Взаимопроникновение молекул и атомов друг в друга по диффузному механизму адгезии.
3. Адгезия между адгезивом и субстратом в результате химического взаимодействия.
4. Затекание в поры, трещиноватости субстрата жидкого адгезива с последующим затвердеванием, как пример механической адгезии.
5. Образование двойного электрического слоя на границе раздела фаз с формированием электростатического стяжения.

Механизм формирования адгезии в большинстве случаев является смешанным. Механизмы адгезии силикатных покрытий происходят на межмолекулярном уровне, за счет Ван-дер-Ваальсовых сил, сходства подложки и адгезива по полярности.

Электрическая теория объясняет причины адгезии образованием химической связи за счет двойного электрического слоя. Наличие двойного электрического

слоя при отрыве пленок и его влияние на адгезионную прочность доказано экспериментально и описано в работах учёных Богдановой Ю.Г., Дерягина Б.В., Зимон А.Д. Двойной электрический слой в зоне контакта ЗДП и стальной подложки образуется за счет донорно-акцепторной связи (рисунок 1.4) [117].

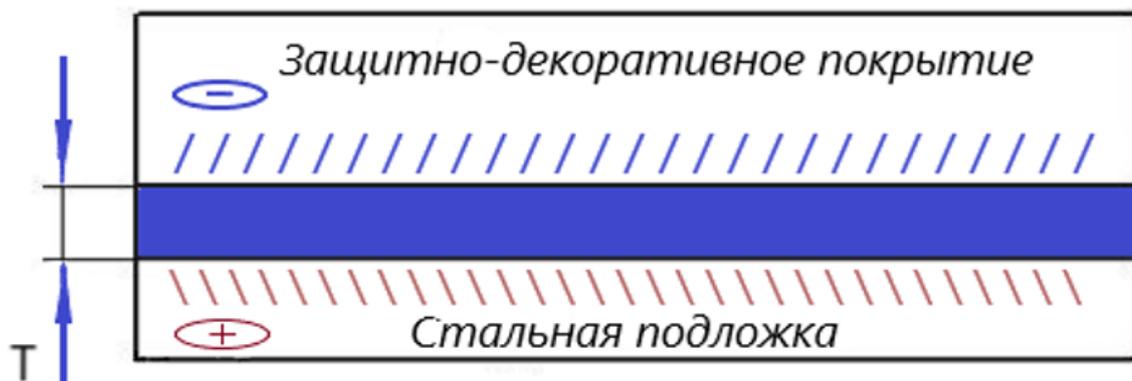


Рисунок 1.4 – Двойной электрический слой (Т) между защитно-декоративным покрытием и стальной подложкой

Для оценки адгезионного взаимодействия между подложкой и лакокрасочным материалом применяют показатели такие, как поверхностное натяжение и краевой угол смачивания, коэффициент смачивания (адгезионное напряжение) и коэффициент растекания.

Поверхностное натяжение, в нашем случае, является силой, действующей по касательной к поверхности жидкости (ЛКМ), стремящейся сократить свободную энергию поверхности ЛКМ до минимальных размеров с формированием на поверхности подложки капли лакокрасочного материала в виде полусферы. Величина поверхностного натяжения неотвержденных пленкообразователей лаков и красок во многом зависит от природы растворителей. Наиболее высокие значения поверхностного натяжения имеют краски, в которых растворителем или дисперсионной средой служит вода, так как поверхностное натяжение воды значительно выше, чем для органических растворителей: $\sigma = 72,7 \text{ мДж/м}^2$. Водоразбавляемые краски неудовлетворительно смачивают гидрофобные и плохо обезжиренные поверхности, поэтому наибольшее распространение получили органические растворители (ароматические и алифатические углеводороды, сложные эфиры, спирты, кетоны), для ко-

торых поверхностное натяжение колеблется в пределах $\sigma = 22\text{--}36$ мДж/м². С увеличением концентрации органических растворителей поверхностное натяжение не отверждённых ЛКМ снижается. Для уменьшения поверхностного натяжения в состав водоразбавляемых красок необходимо вводить поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Краевой угол смачивания определяется значением угла между поверхностью подложки (субстрата) и касательной к точке контакта с ЛКМ и отсчитываются в сторону жидкой фазы. Краевой угол является мерой смачивания поверхности подложки. Если краевой угол меньше 90° в таком случае окрашиваемые поверхности хорошо смачиваются ЛКМ.

Смачивание – это явление, которое является результатом адгезионного взаимодействия подложки и лакокрасочного материала. Смачивание представляет собой межфазное взаимодействие в системе «подложка-атмосфера-адгезив» (водно-дисперсионный ЛКМ). На стальных поверхностях работа смачивания, определяющая растекание покрытия, численно равна проекции поверхностного натяжения системы «ЛКМ-атмосфера» на направление, характеризующее поверхностным натяжением твердого тела (подложки). Количественная оценка работы смачивания, как показателя, характеризующего процесс смачивания, обеспечивает образование тонкой пленки по поверхности обрабатываемых материалов, укрывистость, расход ЛКМ на 1 м².

Результатом соотношения работы адгезии и когезии является величина определяющая коэффициент смачивания (относительная работа адгезии жидкости). При увеличении краевого угла от 0 до 180° коэффициент смачивания изменятся от 1 до 0. Работа адгезии всегда меньше работы когезии. Полное смачивание окрашиваемых поверхностей происходит при значении коэффициента смачивания равным 1, тогда возможен когезионно-адгезионный отрыв покрытия от подложки. Коэффициент смачивания в лакокрасочных материалах характеризует контакт жидкости с твёрдой поверхностью и позволяет сделать количественный расчет, направленный на снижение когезии, путем введения в состав смачивающих реагентов.

Процесс растекания лакокрасочного материала по окрашиваемой поверхности и его особенности характеризуются разностью между работой адгезии и когезии, который называется работой растекания (коэффициентом растекания). Чем больше коэффициент растекания, тем полнее идет сам процесс.

Коэффициент растекания растет с увеличением поверхностного натяжения в системе «подложка-атмосфера». Чем больше величина коэффициента растекания, тем в большей степени происходит растекание лакокрасочного материала по поверхностям. Коэффициент растекания характеризует процесс растекания ЛКМ как в условиях полного смачивания окрашиваемой поверхности, так и в случае, когда растекание образует определенный краевой угол. Растекание – важный технологический параметр, определяющий блеск, ровность поверхности покрытия, наличие или отсутствие кратеров, шагрени.

1.8 Бактерицидные свойства покрытий

К современным лакокрасочным материалам, используемым в зданиях и сооружениях, предъявляется ряд общих требований: они должны быть экологически безвредными, удобными в нанесении, легко поддаваться сухой и влажной очистке. Кроме того, ко многим видам покрытий предъявляются специальные требования: повышенная влагостойкость и износостойкость в помещениях с большой проходимостью.

К эксплуатационным свойствам покрытий относятся: стойкость к мытью, истиранию, перепадам температур, наличию испарений, светостойкость, химическая и биологическая стойкость (стойкость к воздействию микроорганизмов) и другие [118].

Известно, что нанесенные как на внешние, так и на внутренние поверхности зданий, сооружений и технических устройств, покрытия, необходимо предохранять от роста микроорганизмов на их поверхности. Компоненты готовых красок – хорошая питательная среда для микроорганизмов, особенно низкомолекулярные

добавки, например, загустители и поверхностно-активные вещества. Время колонизации микроорганизмами защитно-декоративной пленки зависит от химической природы подложки (дерево, искусственный и природный камень или пластик) и от преобладающих условий (температура, рН, влажность и т.д.). Рост микроорганизмов может вызвать обширную деформацию, обесцвечивание и уменьшение срока службы покрытия, а также способствовать резервуарному накоплению патогенных микроорганизмов, распространяющихся аэрогенным и воздушно-капельным путями, что может интенсифицировать заболеваемость населения.

Таким образом, микробиологическая проблема может быть не только эстетической, но и эпидемиологической.

В настоящее время имеется небольшое количество химических решений для проблемных красок и пластиков, обеспечивающих необходимую меру защиты от микробной атаки, так как диапазон химических бактерицидов ограничен. Как правило, возможности и преимущества эффективных агентов для защиты лакокрасочной пленки от микроорганизмов достаточно широки. Тем не менее, на показатели результативности продукта влияют совместимость антимикробных агентов с компонентами краски и длительность их действия.

Следовательно, характеристика возможностей и преимуществ эффективных бактерицидов для защиты лакокрасочной пленки должны обладать следующими свойствами:

- широким спектром антимикробного действия;
- лёгкостью применения в процессе производства готовой продукции;
- химической стабильностью в присутствии аминов и щелочей;
- хорошей совместимостью с компонентами краски;
- не оказывать неблагоприятных эффектов на лакокрасочную пленку;
- низкой водорастворимостью;
- фотостабильностью и термоустойчивостью;
- не проявлять токсическое, алергизирующее, тератогенное, мутагенное и канцерогенное действия на человека.

Недостатками известных композиций является их малая жизнеспособность, нестабильность при хранении, а также то, что они часто обеспечивают получение лакокрасочных покрытий с недостаточно эффективным антимикробным действием и сравнительно невысокой эластичностью [118, 119].

1.9 Выводы

1. Одной из важнейших задач в различных отраслях промышленности, транспорта, строительства, сельского хозяйства и быта является защита металлоконструкций и деталей машин от коррозии. Простым и дешевым методом защиты от коррозии является нанесение на поверхность металла лакокрасочного органического покрытия. При этом связующими в таких лакокрасочных покрытиях являются органические пленкообразователи: алкидные, эпоксидные, полиуретановые, поливиниловые, хлоркаучуковые и этилсиликатные. Использование таких синтетических органических пленкообразователей связано с использованием в качестве растворителей токсических и пожароопасных веществ (скипидар, толуол, ксилол, этилацетат, кетоны, спирты и т.д.). В связи с этим необходима замена органических пленкообразователей на неорганические защитные антикоррозионные экологически чистые с высокими эксплуатационными качествами: химической и термической стойкостью, атмосферо- и морозостойкостью, пожаробезопасностью и более низкой рыночной стоимостью.

2. Наиболее перспективным является применение в рецептурах защитных покрытий в качестве пленкообразующих веществ неорганических соединений, так как неорганическое сырье для их производства является более дешевым и более доступным. К таким материалам относят известковые, известково-цементные, битумные и силикатные покрытия. Наибольший интерес представляют силикатные покрытия на основе жидкого калиевого или натриевого стекла, которые при отверждении силикатизаторами или при термообработке или даже при атмосферном воз-

действии способны образовывать прочное атмосферно- и химические стойкие покрытия, обладающие высокой механической прочностью и хорошей адгезией к бетону, штукатурке и другим керамическим материалам.

3. Анализ состояния технической и научной литературы по вопросу применения покрытий с использованием силикатного стекла касаются именно покрытий по керамическим поверхностям. В многочисленных патентах сообщается о строительных силикатных красках для защиты цоколей зданий и внутренней отделки помещений, фасадов и асбоцементных материалов, силикатного и керамического кирпича, бетона. Однако конкретных данных относительно качества таких покрытий по металлу не имеется.

4. Экспериментальные исследования, проводимые в работе, направлены на создание основ рецептуры одноупаковочного и одностадийного комплексного силикатного покрытия по стальным конструкциям, обладающего высокой адгезией, когезией, смачиванием, физико-механической прочностью и влагостойкостью. Решение этих вопросов создает научную базу и практические предпосылки для дальнейших исследований по оптимизации состава силикатных покрытий.

5. Формирование адгезионно-когезионных связей, определяющих свойства лакокрасочных покрытий, зависят от коллоидно-химических свойств компонентов, входящих в состав дисперсных структур. Рассмотрены основные механизмы адгезии, когезии, смачивания и растекания, протекающие в системе «пленкообразователь-подложка».

2 ХАРАКТЕРИСТИКА ПРИМЕНЯЕМЫХ СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Характеристика применяемых сырьевых материалов

В работе использовали следующие материалы и реактивы:

Песок кварцевый ВС-050-1 (обогащенный) фракция 0,1–0,4 мм производства ОАО «Раменский ГОК» (Московская обл.) (SIBELKO) ГОСТ 22551-77 [120]. Физические свойства и химический состав кварцевого песка приведены в таблицах 2.1 и 2.2.

Таблица 2.1 – Физические свойства кварцевого песка

Показатель	Значение
Насыпная плотность, кг/м ³	1600
Влажность, %	0,10
Массовая доля глинистой составляющей, %	0,10
Средний размер зерна, мкм	218,66

Таблица 2.2 – Химический состав кварцевого песка

Показатель	Значение
Оксид кремния (SiO ₂)	99,725
Оксид железа (Fe ₂ O ₃)	0,039
Оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	0,147
Оксид титана (TiO ₂)	0,022
Оксид калия (K ₂ O)	0,034
Оксид кальция (CaO)	0,005
Оксид магния (MgO)	0,004

Природный песок Лебединского месторождения. Кварцевый песок добытый в карьере. Рентгенофазовый анализ, гранулометрический состав, химический состав приведен в разделе 3.

Чешуированный гидроксид калия. Гидроксид калия, химическая формула KOH в виде чешуек, гранулы сферической и полусферической формы белого цвета. Основные химические показатели приведены в таблице 2.3 [121].

Таблица 2.3 – Химические показатели гидроксида калия (ГОСТ 24363-80)

Показатель	Химически чистый (х.ч.) ОКП 26 1142 0013
1. Массовая доля гидроксид калия (KOH), %, не менее	86,0
2. » » углекислого калия (K ₂ CO ₃), %, не более	0,6
3. » » хлоридов (Cl), %, не более	0,002
4. » » сульфатов (SO ₄), %, не более	0,0005
5. » » кремнекислоты (SiO ₂), %, не более	0,002
6. » » фосфатов (PO ₄), %, не более	0,0002
7. » » общего азота (N), %, не более	0,0005
8. » » тяжелых металлов (Ag), %, не более	0,0005
9. » » железа (Fe), %, не более	0,0005
10. » » алюминия (Al), %, не более	0,0001
11. » » кальция (Ca), %, не более	0,001

Стекло калиевое жидкое (ТУ 20.13.62-001-01775192-2018). Поставщик ООО «Промстеклоцентр-Екб». Основные показатели в таблице 2.4.

Таблица 2.4 – Основные показатели калиевого жидкого стекла

Показатель	Требования	Факт
Внешний вид	Густая жидкость, светло-желтая без мех. примесей	Соот.
Плотность, г/см ³	1,10–1,45	1,24
Массовая доля оксида калия (K ₂ O), %	5,0–16,5	8,74
Массовая доля диоксида кремния (SiO ₂), %	7,0–33,0	18,8
Силикатный модуль	2,6–4,0	3,37
Вязкость по вискозиметру ВЗ, с Динамическая, сП	10–700 40–3000	Соот.

Водная дисперсия сополимера эфиров акриловых кислот (латексная дисперсия), не содержащая пластификаторов, стабилизированная анионными ПАВ- НОВОПОЛ 004А производства ООО «Группа «ХОМА» (таблица 2.5).

Таблица 2.5 – Технические характеристики дисперсии НОВОПОЛ 004А

Показатель	Значение показателей
Внешний вид	Белая жидкость
Содержание нелетучих веществ, масс. %	45–48
Плотность, г/см ³	~1.04
рН	7–9
Минимальная температура пленкообразования (МПП), °С	19–21
Устойчивость к механическому перемешиванию (5 мин при 1500 об/мин)	Устойчива
Условная вязкость по ВЗ-4 при 23 °С, с	13–40
Размер частиц, мкм	0.1–0.15

Дисперсия стирол-акриловая «Дистекс-45» (ТУ 20.16.30-023-02124249-2023). Поставщик ООО «АКРОХИМЭК». Основные технические характеристики указаны в таблице 2.6.

Таблица 2.6 – Технические характеристики дисперсии ДИСТЕКС-45

Показателя	Норма	Факт
Внешний вид	Молочно-белая жидкость	Соот.
Массовая доля нелетучих веществ, %	39–41	40
Значение показателя активности водородных ионов, условных единиц рН	7,5–8,5	8,1
Массовая доля остаточного мономера, % не более	0,04	0,02

Мел природный технический дисперсный марки МГД-2, производства ОАО «Шебекинский меловой завод» ТУ 5743-020-05346453-2008 [122]. Физико-химические показатели приведены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Физико-химические показатели природного дисперсного мела

Показатель	Нормы	Фактические
Массовая доля углекислого кальция и углекислого магния в перерасчете на углекислый кальций, %, не менее	96	97,2
» » полуторных оксидов железа и алюминия, %, не более	0,7	0,3
» » веществ, нерастворимых в соляной кислоте, %, не более	2,0	1,6
» » марганца, %, не более	0,02	0,009
» » меди, %, не более	0,001	0,00001
» » железа (III), %, не более	0,25	0,07
» » влаги, %, не более	0,20	0,17
Коэффициент отражения, %, не менее	85	85
Остаток на сите с сеткой № 014, %, не более	0,8	0,34
Суммарная удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг, не более	370	менее 1

Оксид железа (Fe_2O_3), по ГОСТ 4173-77 [123], марки «ЧДА». Содержание основного вещества более 99 масс.%. Поставщик компания «Химеко». Значение рН: приблизительно 5 (40 г/л, 20°C).

Сталь среднеуглеродистая, пластины толщиной – 1 мм, длиной – 11 см, шириной – 4 см.

Сульфаминовая кислота (амидосерная кислота), химическая формула NH_2SO_2OH , марки «Ч». ТУ 2121-083-05800142-2001 [124]. Внешний вид: мелкий белый или светло-серый кристаллический порошок. Запах отсутствует. Водорастворим, также растворяется в ацетоне, диэтиловом эфире, метаноле. Слабо растворяется в концентрированной серной кислоте, метаноле, ацетоне и эфире. Температура плавления- 205 °С. Разлагается при нагревании до +260°C. Считается менее коррозионной для металлов по сравнению с другими сильными кислотами. Ак-

тивно вступает в реакции с разными органическими и неорганическими веществами. Взаимодействие с металлами, их оксидами, карбонатами и гидроксидами приводит к образованию солей - сульфаматов.

Лаурилсульфат натрия (20%-й раствор). Лаурилсульфат натрия применяется как поверхностно-активное вещество, эффективный пенообразователь и эмульгатор. Химическая формула: $C_{12}H_{25}SO_4Na$, ГОСТ 12.1.007. Содержание основного вещества: 95,9 масс. %.

Мочевина (карбамид), органическое соединение, амидкарбаминовой кислоты, диамид угольной кислоты, $(NH_2)_2CO$ ГОСТ 6691-77. Молярная масса 60,06 г/моль. Плотность 1,335 г/см³. температура плавления 132,7 °С.

Цетилпиридиния хлорид, химическая формула $C_{21}H_{38}NCl$ марки «Ч», катионное ПАВ CAS 123-03-5. Основные показатели приведены в таблице 2.8.

Таблица 2.8 – Основные показатели цетилпиридиния хлорид

Показатель	Значение
Внешний вид	Белый или светло-серый порошок
Содержание основного вещества, %, не менее	99,0
Вода, %, не более	4,5–5,5
Температура плавления, °С	80–84

0,1 н. раствор соляной кислоты HCl применялся в соответствии с ТУ 2642-001-33813273-97 [125].

1 н. раствор соляной кислоты HCl применялся в соответствии с ТУ 20.59.59. -008-62931140-2018 [126].

Индикатор бромкрезоловый пурпурный, марки «ЧДА». Внешний вид: кристаллический порошок розового, сиреневого или коричневого цвета. Содержание бромкрезолового пурпурового индикатора, %, не менее 95,0 ТУ 6-09-1386-76 [127].

Фторид натрия, химическая формула NaF марки «ЧДА», ГОСТ 4463-76 [128]. Основные показатели приведены в таблице 2.9.

Таблица 2.9 – Основные показатели фторида натрия

Показатель	Значение
Массовая доля фтористого натрия (NaF), %, не менее	99
» » нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,02
» » кислоты (в пересчете на HF), %, не более	0,03
» » щелочи (в пересчете на Na ₂ CO ₃), %, не более	0,10
Массовая доля сульфатов, %, не более	0,01
» » хлоридов, %, не более	0,002
» » железа, %, не более	0,002
» » кремния (Si), %, не более	0,01
» » свинца, марганца, меди (Pb+Mn+Cu), %, не более	0,001

Неонол АФ 9-12 ТУ 2483-077-05766801-98 [129], химическая формула $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_{12}N$ является комплексной смесью оксиэтилированных фенолов с алкильными группами и основой в виде пропиленов в триммерах. Обладает хорошей растворимостью в воде и повышенной биоразлагаемостью. Маслянистая жидкость, оттенок которой может изменяться от бесцветного прозрачного до желтоватого. Нелетучее вещество. Горюч, температура воспламенения 245 °С. Признан «малоопасным веществом» 3–4-го класса опасности в отношении организма человека.

Креозол-формальдегидная смола (КФС), ГОСТ 20907-2016 [130].

Изопропанол (изопропиловый спирт), химическая формула C_3H_8O ГОСТ 9805-84 [131].

Полиакриловая кислота, химическая формула $(C_2H_3COOH)_n$ является безвредным и растворимым в воде комплексообразователем CAS 9003-01-4. Используется в щелочных моющих средствах в качестве ингибитора коррозии, в качестве диспергатора в хлорсодержащих чистящих средствах. Также применяется в качестве ингибитора солеотложений и диспергатора в циркуляционных системах водоснабжения электростанций, химических производств, металлургических заводов.

Полиметилсилоксан марки ПМС-400, химическая формула $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}[\text{Si}(\text{CH}_3)_2]_n\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ГОСТ 13032-77 [132], представляет собой синтетический полимер на основе кремния, кислорода и метиловых групп (CH_3), обладающий уникальными свойствами, которые делают его универсальным и эффективным веществом для множества отраслей промышленности.

Пиритион цинка, химическая формула $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2\text{Zn}$, комплексное соединение, содержащее цинк. Бесцветное твёрдое вещество, используется в качестве фунгицида и антибактериального средства.

Вода водопроводная ГОСТ Р 51232-98 [133].

Гидроксид натрия (10%-й раствор NaOH) «ЧДА». Производитель ТАТ-СОРБ (Поволжский завод сорбентов).

Вазелиновое масло, химическая формула $\text{C}_{86}\text{H}_{142}$ (смесь предельных углеводородов) ГОСТ 3164-78.

2.2 Оборудование и методы исследований

2.2.1 Методы исследования калиевого жидкого стекла

2.2.1.1 Методика автоклавного гидротермального синтеза калиевого жидкого стекла

Получение коллоидных гидросиликатов щелочных металлов осуществляли автоклавным гидротермальным способом (без стекловаренной печи), который заключается в химическом взаимодействии кремнеземсодержащего материала с растворами едких щелочей.

Автоклавный синтез осуществляли при температуре $160 - 185^\circ\text{C}$, при избыточном давлении $0,6 - 1,2$ МПа ($6 - 12$ кг/см²). Продолжительность синтеза в зависимости от параметров составляла $4 - 6$ ч. Синтез коллоидных растворов калиевого

жидкого стекла осуществляли в автоклаве производства фирмы «Lamport» (рисунок 2.1), Венгрия, со следующими максимальными рабочими параметрами: температура 550 °С, давление 55,0 МПа, рабочий объём реактора 5 дм³.

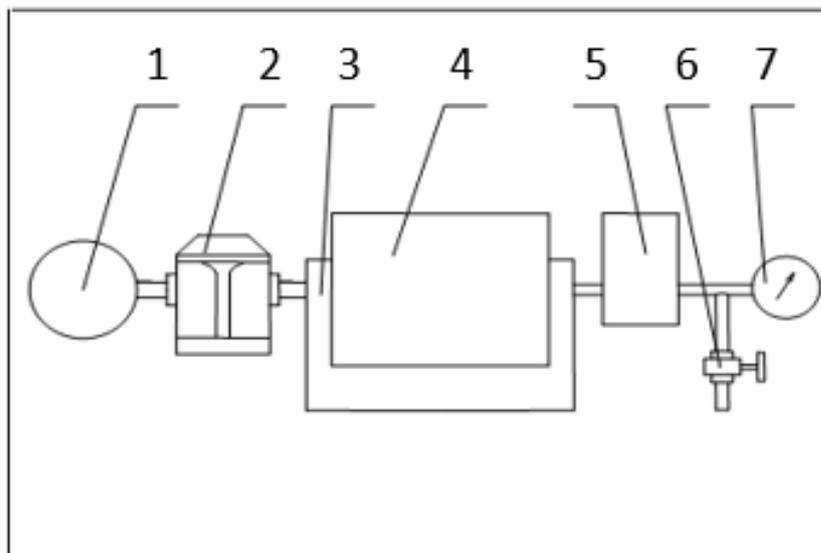


Рисунок 2.1 – Схема установки гидротермального синтеза:

1 – электродвигатель, 2 – редуктор, 3 – электронагреватель, 4 – реактор Lamport,
5 – холодильник, 6 – клапан сброса давления, 7 – манометр

На рисунке 2.2 приведен фрагмент установки, расположенной на производственных площадях ООО «ППК» МЕЛПРОМ» по адресу: Белгородская область, Яковлевский район, с. Гостицево.



Рисунок 2.2 – Фрагмент установки гидротермального синтеза:

1 – дисплей датчика температуры, 2 – регулятор поворота реактора-автоклава, 3 – манометр

2.2.1.2 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ позволяет установить кристаллические фазы в сырьевых материалах и продуктах синтеза. РФА проведен на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН-3. Режим работы аппарата: трубка рентгеновская - БСВ-27 (Cu); фильтр - Ni; высокое напряжение на трубке - $26 \cdot 10$ В; анодный ток - $26 \cdot 10^6$ А; шкала скорости счета - 4000 ИИИ/С; постоянная времени - 0,5С; скорость поворота счетчика - 2 град/мин; скорость протяжки диаграммной ленты - 0,6 м/ч; интервал штрихов отметчика - 1 град. Препараты для анализа приготовлены путем высушивания 50 мл продукта синтеза в сушильном шкафу при температуре 120–130°C. Полученную пробу тщательно измельчали. Рентгенофазовый анализ выполнен по методу порошка в диапазоне двойных углов $2\theta = 6-64^\circ$. Прибор находится в ЦКП БГТУ им В.Г. Шухова.

2.2.1.3 Определение гранулометрического состава вещества

Гранулометрический состав, являясь одной из фундаментальных характеристик сыпучих материалов, находится в прямой корреляции с удельной поверхностью тонкодисперсных систем. В данной работе для определения распределения частиц по размерам использовался лазерный дифракционный анализатор Analysette 22 NanoTec plus, который является универсальным лазерным прибором для эффективного определения размеров частиц. Применение метода лазерной дифракции обусловлено его значительными преимуществами в сравнении с традиционными методиками, включая высокую скорость анализа, точность, воспроизводимость и широкий диапазон измерений. Для исследования частиц в анализаторе используется принцип дифракции лазерного излучения на дисперсных образцах.

Универсальность прибора, способного работать в интервале 0.01–2000 мкм с возможностью переключения между поддиапазонами, позволяет проводить анализ в различных дисперсионных средах. Прибор находится в БГТУ им В.Г. Шухова.

2.2.1.4 Метод изучения внутренней структуры вещества просвечивающей электронной микроскопией

Пробу измельчали в агатовой ступке, диспергировали в воде и наносили на углеродную пленку, закрепленной на медной сетке. Электронным пучком просвечивали образец. Неоднородное поглощение электронов разными участками образца даёт двумерную картину распределения плотности прошедшего электронного потока. Прошедший через образец поток затем фокусируется на регистрирующей поверхности магнитными электронными линзами (электронной оптикой) в увеличенном размере. Энергодисперсионная приставка регистрирует характеристическое рентгеновское излучение, испускаемое образцом при облучении электронным пучком, что позволяет проводить химический анализ состава вещества. Исследование проводили с помощью автоэмиссионного просвечивающего электронного микроскопа сверхвысокого разрешения Tescan G2F20 S-Twin (FEI Company) с энергодисперсионной приставкой EADEx. Прибор находится в ЦКП НИУ БелГУ.

2.2.1.5 Аналитический растровый электронно-микроскопический метод

Исследования методом аналитической растровой электронной микроскопии проведены на микроскопе Quanta 200 3D (производство FEI, Нидерланды). Микроскоп оснащен ионной колонной Magnum для подготовки сечений образца и локального послойного анализа внутренней структуры, системой локального нанесения вольфрама из газовой фазы «Wdeposition», оснащен интегрированной системой EDAX для микроанализа (рентгеновский детектор Sapphire со сверхультратонким окном - диапазон элементов Be-U, разрешение по (K α Mn) 132Эв и определения кристаллографических характеристик зерен методом дифракции обратно - рассеянных электронов. Анализ проведен с целью установления химического состава и морфологических характеристик продуктов синтеза. Прибор находится в ЦКП НИУ БелГУ.

2.2.1.6 Определение силикатного модуля калиевого жидкого стекла

Силикатный модуль жидкого калиевого стекла был установлен расчетным методом в соответствии с ГОСТ 18958-73 [134]. Процедура включала два этапа титрования.

Определение оксида калия (K_2O). Навеску стекла массой 1–2 г количественно переносили в колбу для титрования, используя 100 мл горячей воды. После охлаждения и добавления двух капель индикатора бромкрезолового пурпурного, раствор оттитровали 0,1 н. HCl до перехода окраски в желтую. Массовую долю K_2O (%) вычисляли по формуле:

$$K_2O = (v \cdot 0,0047/b) \cdot 100, \quad (2.1)$$

где v – количество 0,1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование, мл; 0,0047 – коэффициент для пересчета количества 0,1 н. раствора соляной кислоты в оксиде калия, мл; b – исходная навеска жидкого калиевого стекла, г.

Определение диоксида кремния (SiO_2). После анализа щелочности в тот же раствор вносили 3–4 г фторида натрия, добавляли две капли бромкрезолового пурпурного и титровали 1 н. HCl до красного цвета. Для учета примесей кремнезема в реактиве проводили холостое титрование с 10 мл дистиллированной воды.

Содержание SiO_2 (%) рассчитывали по формуле:

$$SiO_2 = [(v_1 - v_2)] \cdot 100/b, \quad (2.2)$$

где v_1, v_2 – количество 1 н. раствора соляной кислоты, затраченное на титрование, соответственно, пробы и примеси диоксида кремния во фтористом натрие, мл; 0,0115 – количество двуокиси кремния, соответствующее 1 мл 1 н. раствора соляной кислоты, г; b – навеска пробы, г.

Расчет силикатного модуля. Модуль (M) вычисляли по формуле:

$$M = S/KA, \quad (2.3)$$

где S и K – массовые доли SiO_2 и K_2O , а $A = 1,568$ – коэффициент, равный отношению молекулярных масс K_2O и SiO_2 .

2.2.1.7 Определение плотности раствора ареометром

Определение проводили по методике, описанной в ГОСТ 13078-81 [135].

1. Аппаратура.

Набор ареометров плотностью от 0,70 до 7,81 г/см³ с погрешностью не более 0,001 см³.

Цилиндр вместимостью 500 см³ по ГОСТ 1770-74 [136].

2. Проведение испытания.

Пробу жидкого стекла объемом около 500 см³ выливали в мерный цилиндр. Медленно погружали в раствор, выбранный из набора ареометр. Когда ареометр достигает положения равновесия, слегка нажимали на него и дожидались его возвращения в положение равновесия. Ареометр, погруженный в жидкость, не должен касаться стенок цилиндра, для чего диаметр цилиндра должен быть на 3–4 см больше диаметра ареометра. Плотность определяли по шкале ареометра по верхнему мениску жидкости.

2.2.2 Методы исследования композиционного пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла

2.2.2.1 Методика определения поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение измеряли сталагмометрическим методом. При медленном истечении из отверстия вертикальной трубки образуется капля, время образования которой должно составлять не более 5–20 секунд с целью достижения квазистатичности. Отрыв капли происходит в момент, когда сила отрыва равна:

$$F = 2\pi R\sigma, \quad (2.4)$$

где R – радиус отверстия, из которого вытекает капля, м;

σ – поверхностное натяжение, Н/м.

В то же время сила поверхностного натяжения равна силе тяжести:

$$P = mg, \quad (2.5)$$

где m – масса одной капли.

Так как отрыв капли происходит при равенстве силы отрыва и силы тяжести капли можно записать равенство $F=P$, т.е.

$$2\pi R\sigma = mg, \quad (2.6)$$

где P – сила тяжести, Н;

m – масса капли, кг

g – ускорение силы тяжести, равна $9,8 \text{ м/с}^2$.

Так как измерить радиус отверстия каплепадения практически невозможно, поэтому прибегают к сравнительному способу, при котором калибровка прибора производится по стандартной жидкости, поверхностное натяжение которой известно и принимается в качестве сравнительного эталона, например, для воды – $72,7 \text{ мН/м}$. Для вычисления поверхностного натяжения исследуемой жидкости запишем уравнение для исследуемой и стандартной жидкости:

$$2\pi R\sigma_0 = m_0g; \quad (2.7)$$

$$2\pi R\sigma_1 = m_1g, \quad (2.8)$$

где σ_0 и σ_1 – масса капли стандартной и измеряемой жидкости соответственно, Н/м;

m_0 и m_1 – масса капли стандартной и измеряемой жидкости, кг.

Преобразуем уравнение (2.7) и (2.8) относительно $2\pi R/g$ и приравняем эти значения:

$$\sigma_0/m_0 = \sigma_1/m_1 = g/(2\pi R) = \text{const}, \quad (2.9)$$

Преобразуем уравнение (2.6) относительно σ_1 :

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_0 m_1}{m_0}. \quad (2.10)$$

Согласно уравнению (2.7), вычисляли поверхностное натяжение исследуемой композиции на основе смеси калиевого жидкого стекла и стирол-акриловых дисперсий НОВОПОЛ 004А, ДИСТЕКС-45. Измеряли массу 10 капель стандартной жидкости (воды), а затем массу 10 капель исследуемого вещества. Относительная ошибка (погрешность) данного метода составляет не более 10 %.

2.2.2.2 Методика определения краевого угла смачивания

Величину краевого угла смачивания определяли согласно геометрии капли, нанесенной на твердую и ровную строго горизонтальную подложку. С помощью проектора более точно измеряли высоту (h) и ширину (d) увеличенного изображения капли на экране и по этим величинам рассчитывали косинус краевого угла смачивания по формуле:

$$\cos\theta = \frac{\left(\frac{d}{2}\right)^2 - h^2}{\left(\frac{d}{2}\right)^2 + h^2}, \quad (2.11)$$

где h – высота капли жидкости, м

d – ширина капли жидкости, м

Размер капли не должен превышать 2–3 мм. Каплю наносили с помощью шприца. При этом относительная ошибка (погрешность) данного метода составляет не более 10%.

В качестве подложки использовали среднеуглеродистую сталь в виде листов толщиной 1–2 мм. Перед проведением эксперимента лист стали очищали от ржавчины с помощью наждачной бумаги, промывали дистиллированной водой и высушивали с помощью фильтровальной бумаги.

2.2.2.3 Определение краевого угла прибором KRUSS Easy Drop DSA-30

Современная приборная база позволяет определять смачиваемость поверхности, а также значение угла смачиваемости поверхности с помощью установки DSA-30 (Германия). Прибор находится в ЦКП БГТУ им В.Г. Шухова.

Для измерения краевого угла каплю жидкости помещают на образец, расположенный на столике. С одной стороны, капля подсвечивается, а с противоположной расположена видеокамера, которая записывает изображение капли.

Диапазон измерений $0 \dots 180^\circ$. Схема прибора приведена на рисунке 2.3.

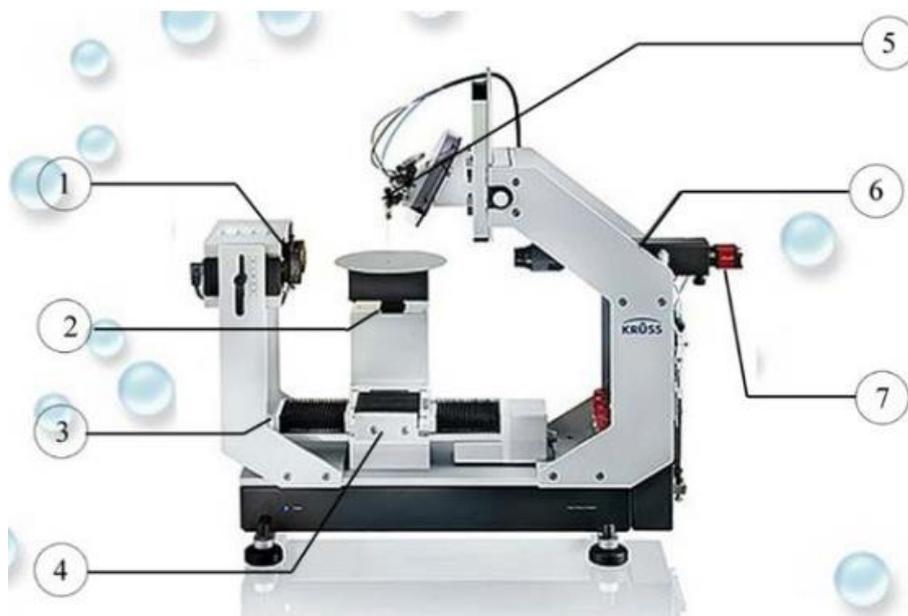


Рисунок 2.3 – Лабораторная установка для измерения краевого угла и межфазного поверхностного натяжения KRUSS Easy Drop DSA-30

1 – подвеска; 2 – подъем столика (ось Z); 3 – ось X; 4 – ось Y, 5 – система дозирования; 6 – регулировка угла камеры; 7 – камера (изображение с камеры, передаваемое на монитор, обеспечивает полную информацию для расчета финальных результатов)

2.2.2.4 Определение электрокинетического потенциала

Проведены исследования электрокинетического ζ -потенциала методом электрофоретической подвижности на лазерном анализаторе Zetatrac Microtrac Inc (США). Данный прибор определяет ζ -потенциал измерением отклика заряженных частиц в электрическом поле. В постоянном электрическом поле частицы дрейфуют с постоянной скоростью. Заряд и ζ -потенциал частиц определяются через скорость движения заряженных частиц в высокочастотном переменном электрическом поле. Прибор находится в БГТУ им В.Г. Шухова.

2.2.2.5 Микроструктурный анализ твердых тел

Микроструктурный анализ отвержденных пленкообразователей проводили, используя анализатор фрагментов микроструктуры твердых тел SIAMS 800 (производитель ООО «СИАМС» Россия), предназначенный для измерения линейных

размеров фрагментов микроструктуры твердых тел, для контроля качества металлов и полимеров, измерения объектов или деталей структуры, получения изображений, в том числе панорамных, их хранения, обработки и автоматизированного анализа. Прибор находится в ЦКП БГТУ им В.Г. Шухова.

2.2.3 Методы исследования водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

2.2.3.1 Получения водно-дисперсионного ЛКМ

Получение образцов ВД ЛКМ осуществляли диспергирование сырьевых компонентов, которое осуществлялось в диссольвере (лабораторной диспергирующей установке). Прибор находится в БГТУ им В.Г. Шухова. Схема лабораторной установки приведена на рисунке 2.4.



Рисунок 2.4 – Установка ЛДУ – 3МПР

2.2.3.2 Методика определения водостойкости

Водостойкость определяли по ГОСТ 9.303-80 [137]. Металлические пластины с нанесенным защитно-декоративным покрытием помещали вертикально в кювету с водопроводной водой. Кюветы помещали в воздушный термостат, под-

держивающий температуру $20\pm 1^\circ\text{C}$. По истечении трех месяцев образцы извлекали, высушивали в токе воздуха при температуре $25\pm 1^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. и визуально сравнивали с пластиной, не подвергшейся испытанию в воде. Критерием служило отслоение покрытия, полное или частичное.

2.2.3.3 Показатели адгезии

Показатели адгезии определяли по ГОСТ 15140-78 [106]. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. Сущность метода заключается в нанесении на покрытие решетчатых надрезов с определением по четырехбалльной системе качества. Материал наносили на стальные пластины, надрезы осуществляли через 1–2 мм острым режущим инструментом. По степени разрушения материала в местах надрезов определяли качество покрытия на прочность.

2.2.3.4 Методика определения соответствия разработанного состава ЛКМ требованиям нормативной документации

Методику осуществляли по ГОСТ 52020-2003 [138]; ГОСТ 18958-73 [134]. Сущность методики заключается в определении соответствия к требованиям, предъявляемым к ЛКМ. Исследовали качественные характеристики покрытий по стальной подложке такие как вязкость, степень перетира, массовую долю нелетучих веществ, укрывистость, смываемость, стойкость покрытия к статическому воздействию воды, времени высыхания.

2.2.3.5 Методика определения механической прочности покрытия

Сущность метода заключается в том, что стальную пластину зажимали в тисках и изгибали до появления трещин и расслоения с подсчетом количества изгибов, по которым судили о прочности покрытия ГОСТ 31974-2012 [139].

2.2.3.6 Методика определения противопожарной безопасности

Методика осуществляли по ГОСТ 12.1.044-89 [140]. Сущность метода заключалась в размещении образцов подложки с нанесенным и отвердевшим покрытием в муфельной печи при поэтапном нагревании от 400 до 800°С с последующим визуальным контролем наличия или отсутствия воспламенения, тления, горения образцов с покрытием.

2.2.3.7 Методика определения степени меления

Определение степени меления проводили по ГОСТ 16976-71 [141]. Сущность метода заключается в последовательном наложении под определенной нагрузкой на одно и то же место мелящего покрытия специально обработанной фотобумаги, на которой частицы прилипающего к эмульсии пигмента образуют видимые невооруженным глазом отпечатки. Вдавливание фотобумаги осуществляли пуансоном с диаметром 20 мм и усилием 20 кгс, в течение 4–5 с. Данный процесс продолжали до тех пор, пока на фотобумаге не оставалось видимых частиц пигмента. Степень меления характеризовали числом полученных отпечатков. Чем больше число отпечатков, тем больше количество отпечатков, тем выше меление и ниже качество покрытия.

2.2.3.8 Методика подготовки и нанесения лакокрасочного материала на стальную подложку

Методику осуществляли по ГОСТ 8832-76 [142]. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытания. По этой методике изготавливали стальные пластины с последующим нанесением на их поверхность ЛКМ с помощью кисти.

2.2.3.9 Методика получения сульфэтоксилата натрия

Исходные реагенты неонол АФ 9-10, сульфаминовая кислота, катализатор (мочевина) – предварительно высушивался под вакуумом (остаточное давление 0,01 МПа), неонол при температуре 110–120°C, сульфаминовая кислота и мочевина при температуре 90–100°C [143].

Высушенные материалы тщательно измельчаются в ступке. На следующем этапе происходит сульфатирование, где на 1 моль неанола АФ-10 при тщательном перемешивании и температуре 50–55°C добавляется 0,15 моля мочевины. При постоянном повышении температуры до 100–150°C в течение 1 ч. происходит полное растворение мочевины с образованием прозрачного раствора, к которому постепенно добавляют 1,1 моль сульфаминовой кислоты. Температура постепенно повышается до 120–125°C в течение 4 ч. при активном перемешивании, так как процесс протекает в дисперсной системе «твердое-жидкое». В конце процесса сульфаминовая кислота полностью растворяется с получением вязкой массы сульфэтоксилатов аммония. С целью получения более стабильных аммонийных солей и не обладающих аммиачным запахом осуществляют обменную реакцию с 10%-м раствором гидроксида натрия.

2.2.3.10 Методика определения антибактериальных свойств покрытия

В мясопептонный агар (МПА), предварительно расплавленный и охлаждённый до 48–50°C вносили взвесь соответствующего тест-микроба из расчёта 3,107 КОЕ (Колониеобразующих единиц) на 1 мл МПА. Затем питательную среду разливали по 15 мл в стерильные чашки Петри одинакового диаметра с ровным и плоским дном, установленные на горизонтальной поверхности. Далее на поверхность застывшего агара каждой чашки расставляли по 6 стерильных цилиндриков из нержавеющей стали (высота 10 мм, внутренний диаметр 6 мм). Цилиндрики устанавли-

ливали под углом 60° друг от друга так, чтобы три из них, через один, были расположены на местах, отмеченных чертой с наружной стороны дна чашки. В цилиндрики каждой чашки с помощью специальной капельницы вносили по 0,2 мл исследуемых жидких компонентов покрытия или их сочетаний. В цилиндрики, размещённые на местах, отмеченных тушью по дну чашки, закапывали один исследуемый компонент, а в цилиндры, расположенные на неотмеченных полосками точках, – другой. Подавление роста тест-микробов осуществлялось за счёт диффузии исследуемых компонентов или их сочетаний в мясопептонный агар при pH 7,0–7,2.

Подготовленные таким образом к инкубированию чашки на 16–18 ч. помещали в термостат. Исследование каждого ингредиента проводили в двух чашках. По завершении культивирования при температуре 37°C цилиндрики сбрасывали и измеряли диаметры зон задержки роста тест-микробов и, для каждого компонента или сочетания по шести показателям высчитывали средний диаметр задержки роста. Наличие или отсутствие зон задержки роста тест-культур позволяло судить о микробиологической активности исследуемых компонентов или их сочетаний.

Чашки Петри, в которых отмечались зоны задержки роста тест-культур или эти зоны отсутствовали, фотографировали.

2.3 Выводы

1. С целью получения КЖС выбраны следующие материалы: песок кварцевый обогащенный ВС-050-01, природный песок Лебединского месторождения, гидроксид калия и вода. Синтез КЖС произведён автоклавным гидротермальным способом. Для характеристики полученного силикатного материала использовались комплексные методы анализа, включая рентгенофазовый и гранулометрический анализ, электронно-микроскопические метод, методы определения силикатного модуля и плотности КЖС.

2. Композиционный пленкообразователь получали методом диспергирования в установке ЛДУ-3МПП с последующим определением коллоидно-химических

свойств используя методики измерения поверхностного натяжения, краевого угла смачивания, электрокинетического потенциала.

3. Микроструктуру отвержденных пленкообразователей исследовали, используя оптико-микроскопический метод с определением линейных размеров.

4. Сульфэтоксилат натрия получали методом сульфатирования неонола АФ 9-12 в присутствии катализатора мочевины с последующей реакцией обмена с гидроксидом натрия.

5. При разработке состава водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС использовали серию методов исследований по определению соответствия требованиям, предъявляемым к эксплуатационным характеристикам ЛКМ согласно ГОСТ 52020-2003 и ГОСТ 18958-73.

6. Проведение испытаний на предмет определения пожаробезопасности разработанного состава ЛКМ проводили при нагревании образцов в муфельной печи до 800 °С.

7. Исследования антибактериальных свойств пленкообразователя проводили методом определения зон задержки роста бактерий в зависимости от состава композиции с применением антибактериального агента— пиритиона цинка.

3 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРАСОЧНОГО МАТЕРИАЛА

3.1 Разработка состава и определение коллоидно-химических свойств пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла

3.1.1 Автоклавный способ (без стекловаренной печи) получения калиевого жидкого стекла

Перед проведением экспериментов по синтезу жидкого калиевого стекла предварительно была проведена проверка автоклава на герметичность. Для создания в автоклаве давления равного 1,2 МПа при температуре 175°C расчет массы добавляемой воды при заданной температуре производили по формуле [144]:

$$m = V_1 - V_2 / V, \quad (3.1)$$

где V_1 – рабочий объем автоклава;

V_2 – суммарный объем твердых фаз;

V – удельный объем воды при заданных РТ-параметрах.

Значения V при расчете массы воды, потребной для создания давления до 1000 ат., взяты из таблиц М.П. Вукаловича [145], при постановке экспериментов в растворах солей или гидроксидов – графиками Л.А. Самойловича [146].

Автоклав прошел испытание, при данной температуре показал необходимое давление и в течение 2 ч. при постоянной температуре нагрева, давление оставалось неизменным.

В экспериментальной работе в нашу задачу входило получение калиевого жидкого стекла с силикатным модулем 3,48 и плотностью 1,24 г/см³.

При выборе кварцевого песка для синтеза калиевого жидкого стекла использовали сравнительный анализ между кварцевым песком марки ВС-050-1, обогащенный фракцией 0,1–0,4 мм производства ОАО «Раменский ГОК» ГОСТ 22551-77, и песком Лебединского месторождения по содержанию основного вещества диоксида кремния, примесей и гранулометрического анализа.

Рентгенофазовым анализом установлено, что минеральный состав песка Лебединского месторождения представлен в основном низкотемпературным тригональным кварцем: базальные отражения 0,427; 0,335; 0,246; 0,229; 0,213; 0,182; 0,167 нм.

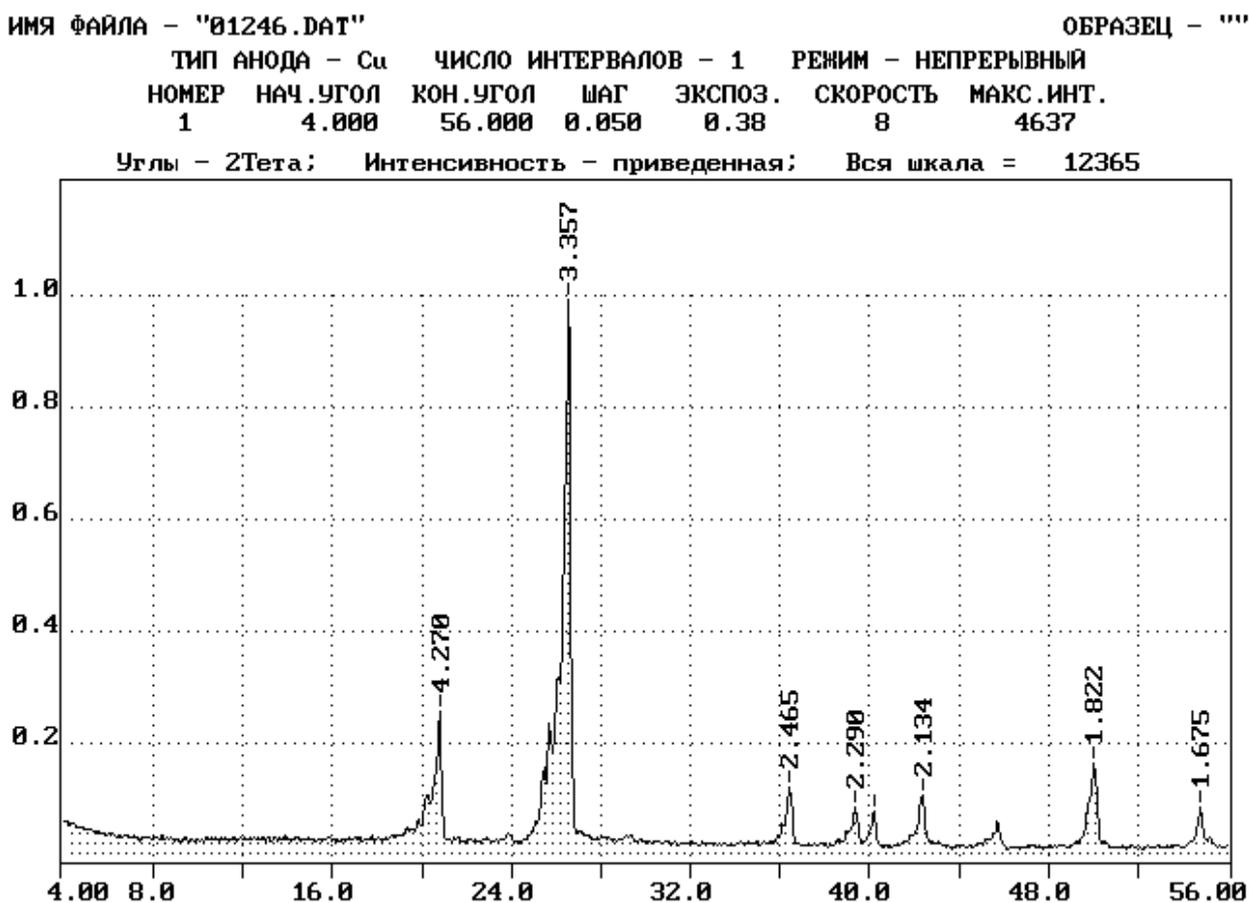


Рисунок 3.1 – Рентгеновская порошковая дифрактограмма кварцевого песка Лебединского месторождения

При синтезе аморфных гидросиликатов важную роль играет гранулометрический состав используемых материалов. Лучше использовать мелкозернистое сырье, так как при этом увеличивается площадь контакта между кремнеземом и щелочью. Кварцевый песок крупной фракции медленно растворяется в растворе гидросиликатов калия, и может не до конца раствориться. Кварцевый песок мелкой фракции затрудняет процесс осветления, получаемого КЖС. Гранулометрический состав кварцевого песка Лебединского месторождения определен на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «Analysette 22 NanoТес» (таблица 3.1).

По зерновому составу кварцевый песок месторождения однороден и относится к мелкозернистому сырью.

Таблица 3.1 – Гранулометрический состав кварцевого песка Лебединского месторождения, масс. %

Класс крупности, 10^{-6} м	Выход, %
> 500	0,5
> 250	4,8
> 125	92,5
> 63	2,0
< 63	0,2
<i>Итого</i>	100

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что песок Лебединского месторождения возможно использовать при синтезе аморфных гидросиликатов щелочных металлов гидротермальным способом. Химический состав кварцевого песка Лебединского месторождения определяли в Центре коллективного пользования НИУ БелГУ методом микрорентгеноспектрального спектра на аналитическом сканирующем ионно-электронном микроскопе Quanta 200 3D с энергодисперсионным анализатором химического состава EDAX. Состав кварцевого песка представлен в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Химический состав кварцевого песка Лебединского месторождения, масс. %

Материал	Химический состав, масс. %				
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
Кварцевый песок	94,86–96,50	1,40–1,91	0,90–0,99	0,21–0,32	0,70–0,93

Химический состав позволил констатировать, что в кварцевом песке содержится в основном диоксид кремния. По своему химическому и гранулометрическому составам, содержанию примесей песок Лебединского месторождения значительно уступает по показателям качества кварцевому обогащенному песку ВС-050-01, выпускаемым предприятием ОАО «Раменский ГОК» по ГОСТ 22551-77 (таблица 3.3), а именно по гранулометрии и содержанию основного вещества, значения которых 218 мкм, 99,72 масс. %.

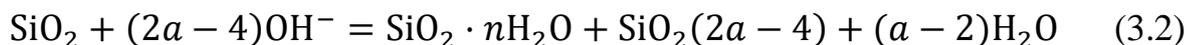
Таблица 3.3 – Сравнительная характеристика кварцевых песков

Материал	Поставщик	Содержание SiO ₂ масс. %	Средний размер зерна, мкм.
Природный кварцевый песок	Лебединское месторождение	96	Более 500
Кварцевый песок марки ВС-050-01	ОАО «Раменский ГОК»	99,725	218,66

В последующем при синтезе калиевого жидкого стекла использовали кварцевый песок марки ВС-050-01 производства ОАО «Раменский ГОК».

Получение жидкого калиевого стекла осуществлено автоклавным способом, который заключается в химическом взаимодействии кварцевого песка с гидроксидом калия в процессе гидротермальной обработки [147].

Реакция растворения кремнийсодержащих соединений в растворах едких щелочей протекает по следующим уравнениям и схемам:



Скорость растворения кварцевого песка в растворе гидроксида калия зависит от дисперсности частиц кварцевого песка, от его видов полиморфной модификации, концентрации раствора гидроксида калия, температуры и давления.

К основным факторам, определяющим скорость растворения кварцевого песка в растворе гидроксида калия, относятся: соотношение оксида калия к диоксиду кремния; структура диоксида кремния; наличие и состав акцессорных примесей в кварцевом песке; физико-механические параметры растворения (давление, температура и продолжительность синтеза). В ходе экспериментальной работы по синтезу калиевого жидкого стекла изменяли молекулярное соотношение SiO₂: K₂O от 2,0:1 до 4,0:1:



где m – силикатный модуль.

Электронная конфигурация атома кремния, а именно наличие свободных 3d-орбиталей с акцепторными свойствами, является движущей силой полимериза-

ции его соединений [12]. Это фундаментальное свойство объясняет механизм синтеза КЖС: при взаимодействии кварцевого песка с гидроксидом калия сначала активируется разрушение кристаллической решетки, затем образуется мономер геля кремниевой кислоты и силикат-ион, что в итоге приводит к синтезу КЖС гидротермальным путем.

Склонность кремния к поликонденсации и переходу в коллоидное состояние позволяет применять КЖС в водно-дисперсионных ЛКМ [12]. Стабильность структуры полимерных цепей в растворе обеспечивается взаимодействием свободных орбиталей кремния с электронными парами мостиковых атомов кислорода [147]. Полученный раствор калиевого жидкого стекла имеет желтоватый оттенок, обладает хорошими клеящими свойствами, что соответствует нормам ГОСТ 18958-73 [134].

В центре коллективного пользования НИУ БелГУ проведено исследование образцов на автоэмиссионном просвечивающем электронном микроскопе сверхвысокого разрешения Tescan G2F20 S-Twin, FEI Company. При электронно-микроскопическом увеличении в 1 млн раз зафиксированы частицы сферической формы размером от 20 до 200 нм (рисунок 3.2).

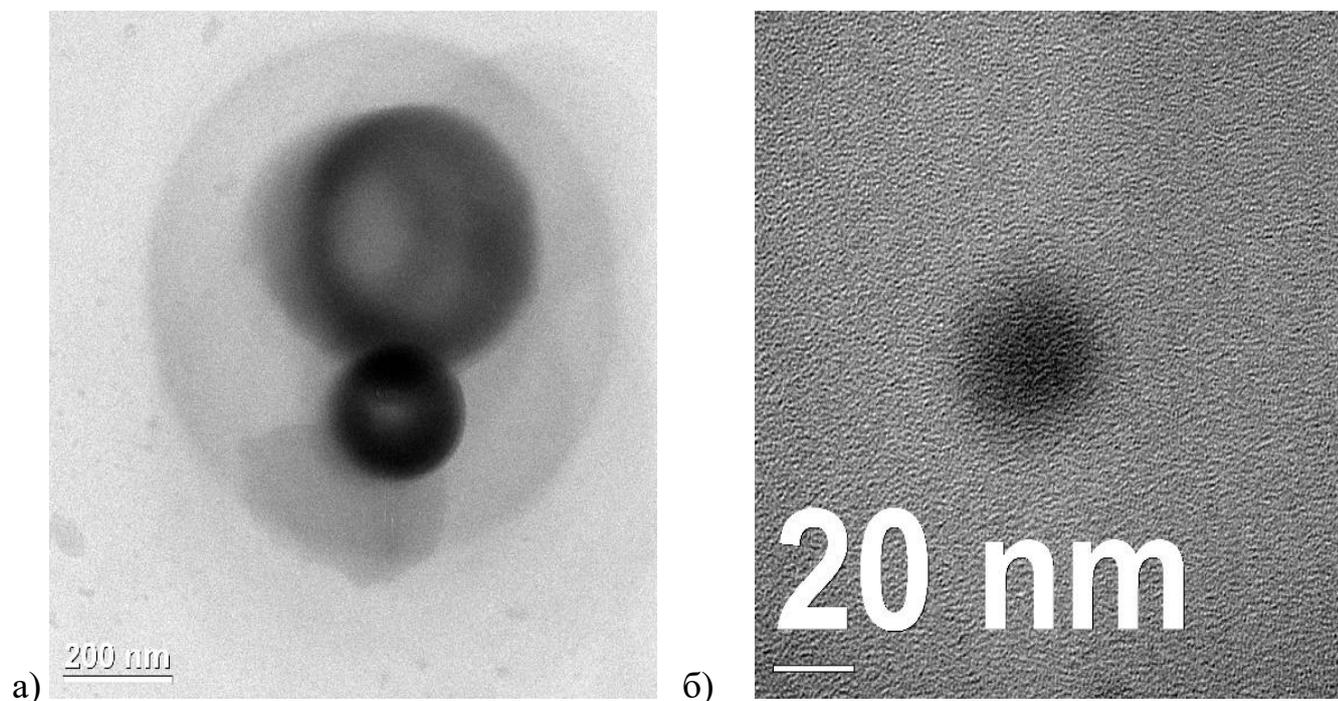


Рисунок 3.2 – Микрофотография затвердевших моночастиц КЖС с размером 200 нм (а); микрофотография затвердевших частиц КЖС с размером 20 нм (б)

На рисунке 3.3 представлены микрофотографии частицы калиевого жидкого стекла. Зафиксированы отдельные затвердевшие наночастицы размером 10–50 нм, а также наноагломераты размером около 100 нм.

Необычным является присутствие сетки неправильной формы, которая лежит на поверхности частиц, а также наличие поверхностного слоя (рисунок 3.3).

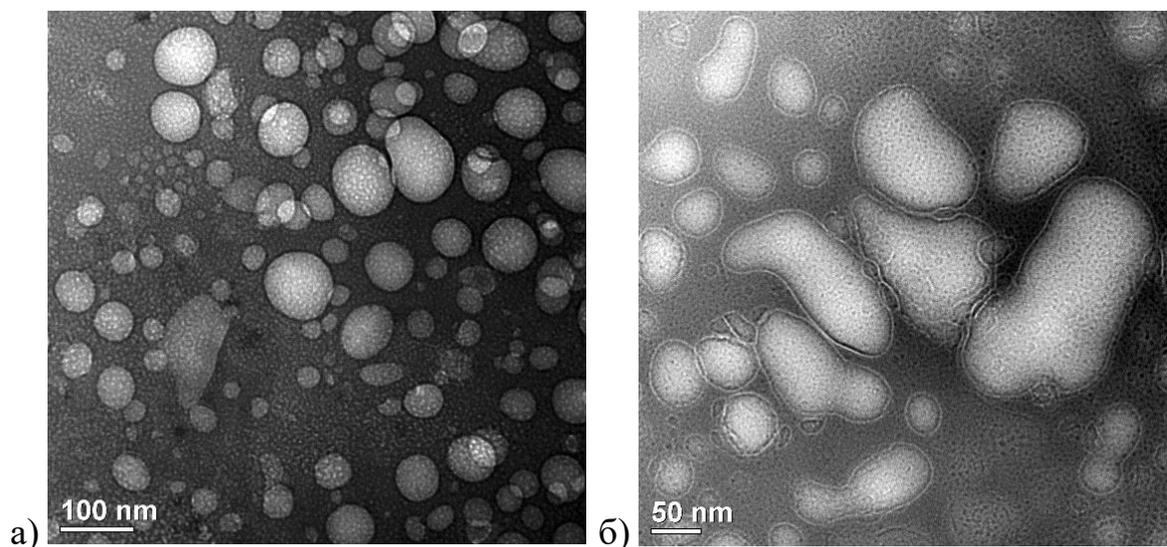


Рисунок 3.3 – Микрофотография затвердевших частиц КЖС с размером 100 нм (а); микрофотография затвердевших частиц КЖС с размером 50 нм (б)

На рисунке 3.4 представлена микродифракционная картина синтезированного гидросиликата калия. Набор размытых кольцевых рефлексов наглядно свидетельствует об аморфном состоянии изучаемых объектов.



Рисунок 3.4 – Микродифракционная картина синтезированного гидросиликата калия

Химический состав (таблица 3.4) экспериментально полученного калиевого жидкого стекла, как сырьевого компонента для получения пленкообразователя определяли с целью анализа содержания синтезированных гидросиликатов калия в составе твёрдой фазы.

Таблица 3.4 – Химический состав твердой фазы КЖС

Element	Weight %	Atomic %	Uncert. %	Correction	k-Factor
Si(K)	82.91	87.10	0.57	0.92	1.000
K(K)	17.08	12.89	0.28	0.97	1.086

На рисунке 3.5 представлен энергодисперсионный спектр, полученный твердой фазы для синтезированного калиевого жидкого стекла.

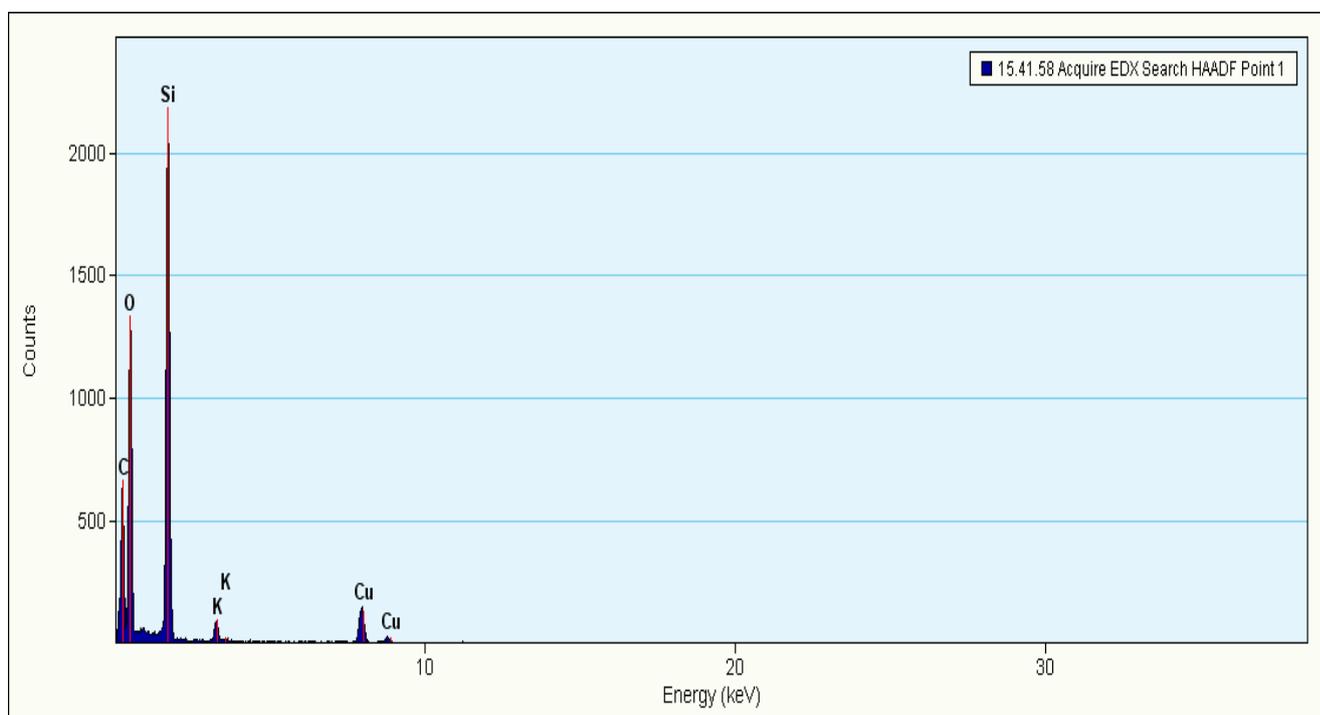


Рисунок 3.5 – Энергодисперсионный спектр твердой фазы синтезированного КЖС

Данные анализа энергодисперсионного спектра подтверждают, что исследованная твёрдая фаза синтезированного калиевого жидкого стекла представлена в основном диоксидом кремния и оксидом калия, присутствие меди вызвано тем, что исследуемый материал наносили на угольную пленку, закрепленную на медной сетке. Энергодисперсионный спектр получен с помощью энергодисперсионной приставки EDAX микроскопа Tecnaï G2F20 S-Twin, FEI Company.

3.1.2 Определение силикатного модуля и плотности калиевого жидкого стекла

Проведены экспериментальные исследования по определению основных характеристик продуктов автоклавного способа получения калиевого жидкого стекла. Силикатный модуль определяли по ГОСТ 18958-73, плотность коллоидного раствора - по ГОСТ 13078-81. Результаты приведены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Показатели и значения модулей и плотности синтезированного КЖС

Показатель	Значения				
Модуль теоретический	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
Модуль экспериментальный	1,96	2,48	3,00	3,48	3,93
Плотность, г/см ³	1,22 ± 0,005	1,23 ± 0,005	1,23 ± 0,005	1,24 ± 0,005	1,25 ± 0,005

Таким образом, методом автоклавного гидротермального синтеза получено калиевое жидкое стекло с силикатным модулем 3,48 и плотностью 1,24 г/см³ в дальнейшем используемое для получения композиции пленкообразователя. Данный метод является энергосберегающим, так как не требует высоких температур и давлений. Кроме того, метод не требует такого традиционного дорогостоящего оборудования, как стекловаренная печь, расход электроэнергии которой составляет около 150 кВт, при нормативном сроке службы стекловаренных печей – пять лет.

3.1.3 Разработка состава и исследования коллоидно-химических свойств неотвержденной композиции пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла

В лакокрасочные материалы (ЛКМ) входят два основных компонента – жидкая фаза, представленная пленкообразующими или связующими веществами (идентичные понятия в отечественной терминологии), и твердая фаза, которая

представлена пигментами, наполнителями, консервантами, биоцидами, пеногасителями. Пленкообразующие вещества ЛКМ предназначены для связывания частиц пигмента и создания на окрашиваемой подложке материала хорошо сцепляющегося с поверхностью покрытия, которое должно быть достаточно твердым и прочным.

Органические ингредиенты компоненты (пленкообразователи и растворители) оказывают токсическое воздействие на организм человека как при синтезе пленкообразователей, так и при производстве материалов и даже при окрашивании. Органические покрытия, например, эпоксидные, имеют низкую стойкость к микробиологическим воздействиям, они горючи и взрывоопасны. Сравнительно недолговечны: в случае применения, наиболее часто встречаемого, механического ручного способа очистки поверхности при эксплуатации в атмосферных условиях срок службы покрытия на органическом пленкообразователе составляет 1–2 года [148].

Законодательные ограничения использования органических растворителей вынуждают производителей ЛКМ пересматривать рецептуры материалов в сторону уменьшения содержания летучих органических веществ.

«В настоящее время для изготовления силикатных красок в качестве пленкообразующего чаще всего используют калиевое жидкое стекло. После его совмещения с наполнителями, пигментами и отвердителями (силикатизаторами) получают силикатную краску. Пригодную для окрашивания внутри интерьерных и фасадных поверхностей» – утверждают авторы Климанова Е.А., Борщевский И. И.

Силикатные краски готовятся в основном в двухупаковочном виде: в одной упаковке отвердитель с наполнителями и пигментами, а в другой жидкое калиевое стекло. Использование силикатных красок сопряжено с необходимостью смешивания компонентов непосредственно перед нанесением на подложку. Двухупаковочный вариант использования красок вызывает технологические неудобства, поэтому разработчики рецептур создали силикатно-латексные композиции для окрашивания интерьеров, фасадов в одноупаковочном варианте, где в составе наряду с жидким стеклом находится водная стирол-акриловая дисперсия.

требуется повышенная водостойкость и стойкость к щелочам. К положительным свойствам данной дисперсии относятся:

- высокая водостойкость и щелочестойкость пленки;
- низкое водопоглощение;
- высокая пигментоемкость;
- совместимость с другими связующими (силикатными, силиконовыми и др.);
- хорошая проникающая способность в пористые основания;
- устойчивость к механическому перемешиванию.

С целью получения рационального состава композиционного плёнкообразователя проводили экспериментальные исследования и количественные расчеты в различных составах композиций. К КЖС добавляли при помешивании стирол-акриловую дисперсию с заменой в составе композиции доли КЖС на САД с шагом 10–25 масс.%. При проведении исследований использовали 6 составов композиций плёнкообразователя.

К определяемым коллоидно-химическим свойствам плёнкообразователя, влияющим в последующем на свойства покрытия, относятся поверхностное натяжение, смачивание, адгезия, когезия и растекание. От вида и состава этих показателей зависит блеск, консистенция краски, прочность, водостойкость, твердость и долговечность образующегося покрытия. Количественные расчёты коллоидно-химических процессов, протекающих на границе межфазового взаимодействия в системе «плёнкообразователь-стальная подложка», вычисляли через определение экспериментальными методами поверхностного натяжения и косинуса краевого угла, значения которых позволили рассчитать в последующем работу адгезии, работу когезии, коэффициенты смачивания и растекания.

Адгезия, когезия, смачивание и растекание относятся к межфазным взаимодействиям, которые происходят между конденсированными фазами. Явления смачивания и растекания тесно связаны с действием сил адгезии и когезии [149].

Адгезия (прилипание) – это молекулярное притяжение между поверхностями двух соприкасающихся разнородных твердых или жидких фаз.

Адгезия является причиной склеивания двух разных веществ за счет действия физических или химических межмолекулярных сил.

Работу адгезии (W_a) рассчитывают на основании экспериментальных значений поверхностного натяжения на границе жидкость— газ (σ) и краевого угла смачивания (θ) по уравнению Дюпре-Юнга:

$$W_a = \sigma \cdot (1 + \cos \theta) . \quad (3.5)$$

Известно, что адгезионная прочность покрытия коррелирует с работой адгезии.

Когезия – сцепление частей одного и того же однородного тела (жидкого или твердого). Когезия обусловлена химической связью между составляющими тело частицами (атомами, ионами) и межмолекулярным взаимодействием. Работа когезии (W_k) определяется затратой энергии на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади, так как при разрыве образуется поверхность в две единицы площади, то работа когезии равна удвоенному значению поверхностного натяжения на границе с газом (3.3):

$$W_k = 2\sigma . \quad (3.6)$$

Коэффициент смачивания (S) количественно характеризуется косинусом краевого угла и определяется отношением работы адгезии к работе когезии для смачивающей жидкости (относительная адгезия):

$$S = W_a / W_k = (1 + \cos \theta) / 2 . \quad (3.7)$$

Растекание является важным технологическим параметром, так как от этого параметра зависят блеск, ровность поверхности покрытия, наличие или отсутствие кратеров, шагрени. Этот параметр характеризуется коэффициентом растекания Гаркинса (f):

$$f = W_a - W_k = \sigma \cdot (\cos \theta - 1) . \quad (3.8)$$

Для случая растекания жидкости по твердой подложке коэффициент растекания не может быть положительным так, как $\cos \theta - 1 < 0$ [149].

С целью осуществления количественных расчетов вышеуказанных коллоидно-химических свойств в практической части работы осуществлено смешивание стирол-акриловой дисперсии (САД НОВОПОЛ 004А) с калиевым жидким стеклом КЖС (синтезированный) в различных концентрациях в лабораторной диспергирующей установки ЛДУ-3 МПР. Для определения поверхностного натяжения использовали сталагмометрический метод. Краевой угол определяли методом лежащей капли. В качестве подложки использована среднеуглеродистая сталь.

Полученные данные в результате проведения экспериментальных методик позволили математически рассчитать зависимости косинуса краевого угла ($\cos\theta$), поверхностного натяжения (σ), работы сил адгезии (W_a), когезии (W_k), коэффициента смачивания (S) и коэффициента растекания Гаркинса (f) от различного соотношения КЖС и САД НОВОПОЛ 004А (таблица 3.6).

Таблица 3.6 – Зависимость косинуса краевого угла ($\cos\theta$), поверхностного натяжения (σ), работы адгезии (W_a), работы когезии (W_k), коэффициента смачивания (S), коэффициента растекания Гаркинса (f) от содержания КЖС и САД НОВОПОЛ 004А в композиции пленкообразователя

Состав	Содержание компонентов, масс. %		Показатель					
	КЖС	САД	$\cos\theta$	σ , мН/м	W_a , мН/м	W_k , мН/м	S	f , мН/м
1-й	100	0	0,541	83,5	128,7	167,0	0,771	38,3
2-й	90	10	0,612	63,2	101,87	126,4	0,806	-24,52
3-й	75	25	0,676	49,9	83,66	99,8	0,839	-16,16
4-й	50	50	0,745	40,8	71,19	81,6	0,873	-10,41
5-й	25	75	0,752	30,60	53,61	61,2	0,876	-7,5
6-й	0	100	0,771	25,1	44,45	50,2	0,886	-5,74

Из приведенных данных установлено, что с уменьшением массовой доли КЖС и увеличением доли САД линейно снижается поверхностное натяжение с 83,5 до 25,1 мН/м с увеличением косинуса краевого угла в значениях от 0,541 до 0,771. Отмечено снижение адгезионно-когезионных сил, в случае работы адгезии с 128,7 до 44,45 мН/м, а работы когезии с 167,0 до 50 мН/м в композициях пленкообразователя с поэтапным снижением доли КЖС на 10–25 масс. % САД. Смачивание и растекание возрастают при тех же соотношениях в пределах с 0,771 до 0,886 по

коэффициенту смачивания и по коэффициенту растекания Гаркинса от -38,3 до -5,74 мН/м. Согласно термодинамическому условию смачивания через соотношение работ адгезии и когезии, можно утверждать, что работа смачивания при замене части КЖС в составе композиции на САД находится в пределах численных значений $1/2W_k < W_a < W_k$, что свидетельствует о процессе смачивания. В экспериментальных составах 5,6 значение работы адгезии к работе когезии приближается к равенству, что указывает на повышение растекание жидкости по твердому телу, в нашем случае неотвержденной композиции по стальной подложке.

С целью сравнения и обобщения экспериментальных данных проведены исследования неотвержденной композиции, полученной с использованием товарного КЖС (ООО «Промстеклоцентр-Екб») и САД ДИСТЕКС-45 (ООО «АКРО-ХИМЭК»). Исследования изменения краевого угла в композиции плёнкообразователя по стальной подложке в зависимости от соотношения КЖС и САД проводили при помощи прибора KRUSS Easy Drop DSA-30 (рисунок 3.6).

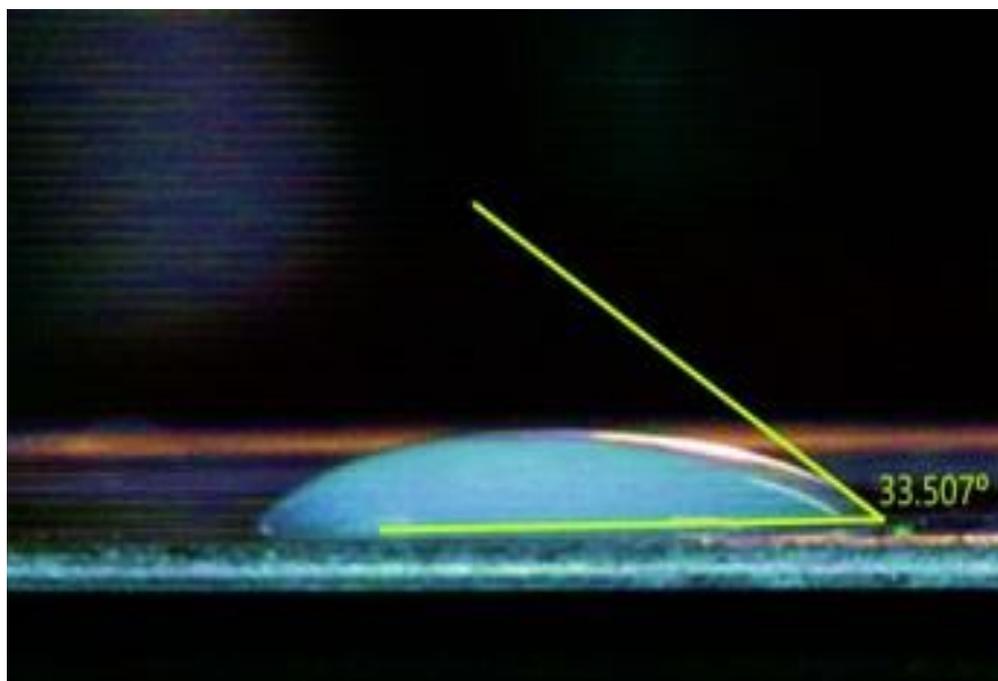


Рисунок 3.6 – Микрофотография капли неотвержденной композиции пленкообразователя

На рисунке 3.6 значение краевого угла смачивания $33,507^\circ$ (острый угол) зафиксировано в композиции при соотношении одной части КЖС к одной части САД

Дистекс-45, что подтверждает случай смачивания поверхности подложки. С целью дальнейшего определения коллоидно-химических показателей неотвержденной композиции пленкообразователя проводили исследования по определению поверхностного натяжения сталагмометрическим методом в 4 составах. Полученные данные значений поверхностного натяжения и косинуса краевого угла отмечены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость косинуса краевого угла ($\cos\theta$), поверхностного натяжения (σ), от содержания КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45 в композиции пленкообразователя

Состав	КЖС, %	САД, %	Поверхностное натяжение, мН/м	Косинус краевого угла, $\cos\theta$
1-й	100	0	55,86	0,307
2-й	75	25	48,2	0,418
3-й	50	50	41,66	0,508
4-й	25	75	38,20	0,561

Поверхностное натяжение снижается в диапазоне от 55,86 до 38,20 мН/м, а косинус краевого угла увеличивается с 0,307 до 0,561 при уменьшении содержания КЖС в составе композиции.

Значение поверхностного натяжения и косинуса краевого угла позволили рассчитать основные коллоидно-химические свойства полученных составов композиций пленкообразователя такие как работа адгезии, работа когезии, коэффициент смачивания и коэффициент растекания Гаркинса таблица 3.8.

Таблица 3.8 – Зависимость работы адгезии (W_a), работы когезии (W_k), коэффициента смачивания (S), коэффициента растекания Гаркинса (f) от содержания КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45 в составе пленкообразователя

Состав	КЖС, %	САД, %	W_a , мН/м	W_k , мН/м	S ,	f , мН/м
1-й	100	0	73,00	111,70	0,65	-38,70
2-й	75	25	68,34	96,40	0,71	-28,05
3-й	50	50	62,82	83,32	0,76	-20,49
4-й	25	75	59,63	76,40	0,78	-16,77

Работа адгезии снижается в значениях от 73,00 до 59,63 мН/м с одновременным снижением значений работы когезии в пределах от 117,70 до 76,40 мН/м. Количественный показатель коэффициента смачивания находится в зоне положительных значений с динамикой роста от 0,65 до 0,78.

Процесс растекания при изменении составов композиции стремится в зону положительных значений, а именно по показателю коэффициента растекания Гаркина от $-38,70$ мН/м до $-16,77$ мН/м.

Согласно табличным данным (таблицы 3.6–3.8) выстроены графические зависимости (рисунок 3.7) с целью определения закономерностей изменения коллоидно-химических свойств в композициях следующих составов: КЖС (синтезированный) и САД НОВОПОЛ 004А; КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45. Расчёты коллоидно-химических процессов, проводили по полученным экспериментальным результатам: поверхностного натяжения (σ), косинуса краевого угла ($\cos\theta$) в составах с заменой КЖС на САД с шагом 10–25 масс. % в составе композиции

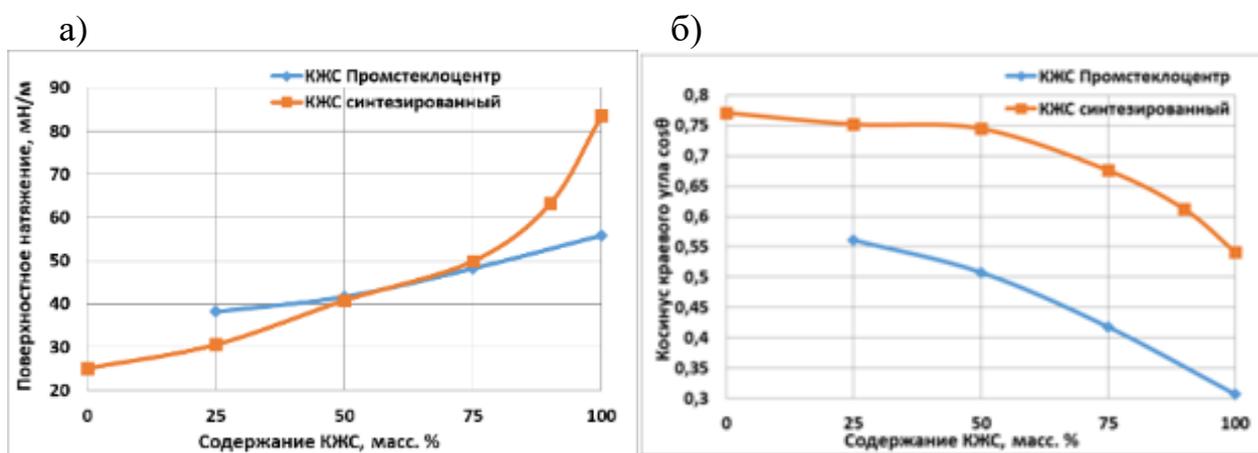


Рисунок 3.7 – Изменения поверхностного натяжения (а) и косинуса краевого угла (б) в зависимости от содержания КЖС в составе пленкообразователя

Анализ графических зависимостей (рисунок 3.7) показал, что с уменьшением массовой доли КЖС и увеличением доли САД в композициях происходит увеличение косинуса краевого угла с уменьшением поверхностного натяжения в обоих вариантах, способствуя растеканию материала по подложке

При достижении значения поверхностного натяжения $41,66$ мН/м, косинуса краевого угла $0,508$ в композиции КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45, а также при значении поверхностного натяжения $40,8$ мН/м и косинуса краевого угла $0,745$ в составе КЖС (синтезированный) и САД НОВОПОЛ 004А происходит значительное замедление изменения поверхностного натяжения и роста косинуса краевого угла, что указывает об отсутствии необходимости увеличивать долю САД.

Графические зависимости значений работы адгезии и работы когезии (рисунок 3.8) показывают, что уменьшение в композиции доли КЖС способствует снижению адгезионно-когезионного взаимодействия с подложкой. Значения работы адгезии 62,82 мН/м, работы когезии 83,32 мН/м в композиции КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45, а также значение работы адгезии 71,19 мН/м и работы когезии 81,60 мН/м в составе КЖС (синтезированный) с САД НОВОПОЛ 004А определяют приемлемый вариант так как дальнейшее увеличение доли САД более 50 масс. % способствует значительному ослаблению адгезионно-когезионных сил, что нецелесообразно, так как это ухудшит прочностные характеристики покрытия.

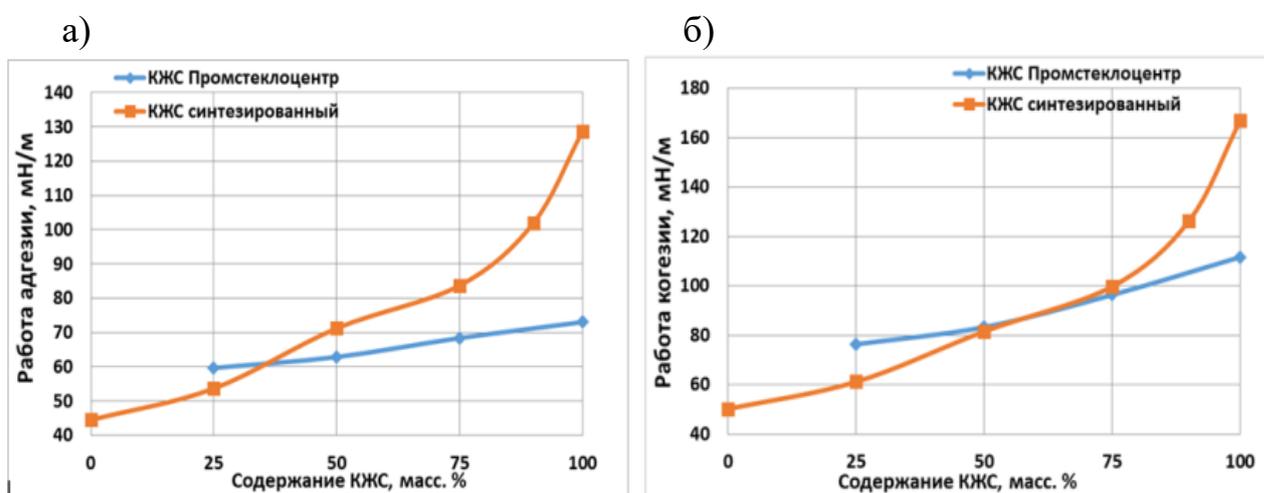


Рисунок 3.8 – Изменения работы адгезии (а) и работы когезии (б) в зависимости от содержания КЖС в составе пленкообразователя

Значения работы адгезии 62,82 мН/м, работы когезии 83,32 мН/м в композиции КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45, а также значение работы адгезии 71,19 мН/м и работы когезии 81,60 мН/м в составе КЖС (синтезированный) с САД НОВОПОЛ 004А определяют приемлемый вариант, так как дальнейшее увеличение доли САД более 50 масс. % способствует значительному ослаблению адгезионно-когезионных сил, что нецелесообразно, так как это ухудшит прочностные характеристики покрытия.

Представленные графические зависимости значений коэффициента смачивания и коэффициента растекания Гаркинса (рисунок 3.9) отражает увеличение сил

смачивания при введении в составы пленкообразователя САД, которая снижает когезионные силы, стремящиеся стянуть пленкообразователь в каплю и препятствующую растеканию.

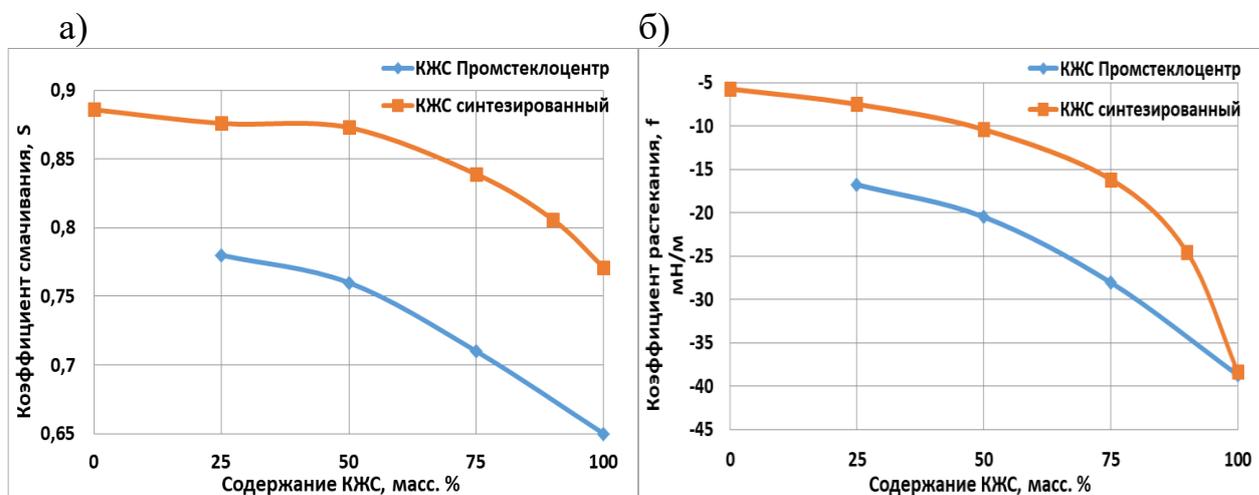


Рисунок 3.9 – Изменения коэффициент смачивания (а) и коэффициента растекания Гаркинса (б) в зависимости от содержания КЖС в составе пленкообразователя

При достижении значений коэффициента смачивания 0,76 и коэффициента растекания Гаркинса -20,49 мН/м в композиции КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45, а также значениях коэффициента смачивания 0,873 и коэффициента растекания Гаркинса -10,41 мН/м в составе КЖС (синтезированный) с САД НОВОПОЛ 004А в дальнейшем происходит снижение действия сил смачивания и растекание при увеличении доли САД более 50 масс. %.

Таким образом, рост содержания САД в композиции нецелесообразен, также может способствовать полному смачиванию и полному растеканию пленкообразователя. В условиях полного смачивания может произойти адгезионно-когезионный отрыв, способствующий разрушению покрытия, а при полном растекании – образованию подтеков.

Анализ проведенных экспериментальных исследований и графических зависимостей подтверждает динамику закономерных изменений коллоидно-химических поверхностных характеристик пленкообразователей, состоящих из КЖС (Промстеклоцентр) и САД ДИСТЕКС-45, а также КЖС (синтезированный) и САД НОВОПОЛ 004А.

В дальнейшей работе проведены исследования электрокинетического ζ -потенциала стирол-акриловой дисперсии в чистом виде и композиционного пленкообразователя представленного одной частью калиевого жидкого стекла (Промстеклоцентр) к одной части стирол-акриловой дисперсии ДИСТЕКС-45, методом электрофоретической подвижности на лазерном анализаторе Zetatrac Microtrac Inc (США).

Электрокинетический потенциал – это величина, характеризующая потенциал на границе между коллоидной частицей, которая способна к движению в электрическом поле, окружающей жидкости, является ключевым показателем стабильности коллоидных дисперсий. Значение ζ -потенциала равное 30 мВ (положительное или отрицательное), согласно ГОСТ Р.8.887-2015, можно рассматривать как характерное значение условного разделения систем. Чем больше электрокинетический потенциал, тем устойчивее коллоид.

Размер частиц контролировали с помощью прибора Zetatrac Microtrac Inc (США), работающего по принципу динамического рассеяния света. Данный прибор также позволяет получить информацию об электропроводности и электрокинетическом ζ -потенциале зелей. Для характеристики свежеприготовленных зелей латекса, и смесей, фиксировали среднее значение из 5 измерений, расхождение между данными для одного объекта исследования не превышало 1%.

Значение ζ -потенциала для САД ДИСТЕКС-45 в чистом виде согласно данным, полученным при обработке результатов измерений (рисунок 3.10), находится в отрицательном диапазоне.

Значение ζ -потенциала для композиционного пленкообразователя, содержащего 50 масс. % КЖС (Промстеклоцентр) и 50 масс. % САД ДИСТЕКС-45, так же расположено в отрицательном диапазоне. Результаты измерений электрокинетических потенциалов обоих пленкообразователей обозначены на рисунке 3.10.

Экспериментальные данные обобщены в таблице 3.9.

Таблица 3.9 – Значение ζ -потенциала от состава пленкообразователя

Состав пленкообразователя	Значение электрокинетического потенциала (ζ – потенциала), мВ
100 масс.% САД ДИСТЕКС-45	-52,81
КЖС:САД (1:1)	-48,99

Результат измерения электрокинетического потенциала композиции плёнкообразователя при соотношении 50 масс. % КЖС (Промстеклоцентр) к 50 масс. % САД ДИСТЕКС-45 со значением ζ -потенциала -48,99 мВ свидетельствует о высоком показателе коллоидной устойчивости композиции разработанного состава связующего, обеспечивающей сохранение дисперсности и предотвращение коагуляции пленкообразователя. Таким образом, создаются предпосылки получения твердых, водостойких, прочных ЗДП.

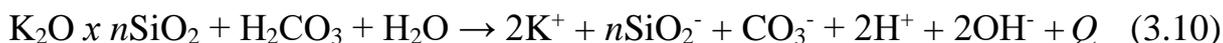
При подборе оптимального состава композиции также учитывалась стоимость используемых компонентов, а именно тот факт, что стоимость САД значительно превышает стоимость КЖС. С учетом вышеуказанных графических зависимостей, расчётов, коллоидно-химических свойств пленкообразователей и стоимости компонентов наиболее приемлемым составом можно считать соотношение 50 масс. % КЖС к 50 масс. % САД.

3.1.4 Исследования механизма структурообразования отвержденных пленкообразователей

Отверждение разработанного композиционного пленкообразователя происходит в результате химических и физических процессов, протекающих в несколько стадий, связанных с потерей воды и взаимодействием с углекислым газом (CO_2) атмосферного воздуха. Преобладающим и основным в процессе отверждения является химическое воздействие CO_2 с КЖС, которое начинается с процесса хемосорбции газообразного CO_2 в воде, содержащейся в КЖС, с образованием угольной кислоты:



Угольная кислота реагирует с коллоидным раствором КЖС по уравнению:



Возникшая кремневая кислота диссоциирует в воде, образуя коллоидный раствор:



Коллоидные частицы SiO_2 адсорбируют на своей поверхности ионы SiO_3^{2-} и H^+ . При этом, вокруг SiO_2 образуется двойной электрический слой с определенным электрокинетическим потенциалом. H_2CO_3 , образовавшаяся по уравнению (3.9), снижает величину pH коллоидного раствора, в результате чего уменьшается диффузионный слой и снижается электрокинетический потенциал мицеллы $\text{H}_2\text{O} \cdot x \cdot n\text{SiO}_2$ (рисунок 3.11).

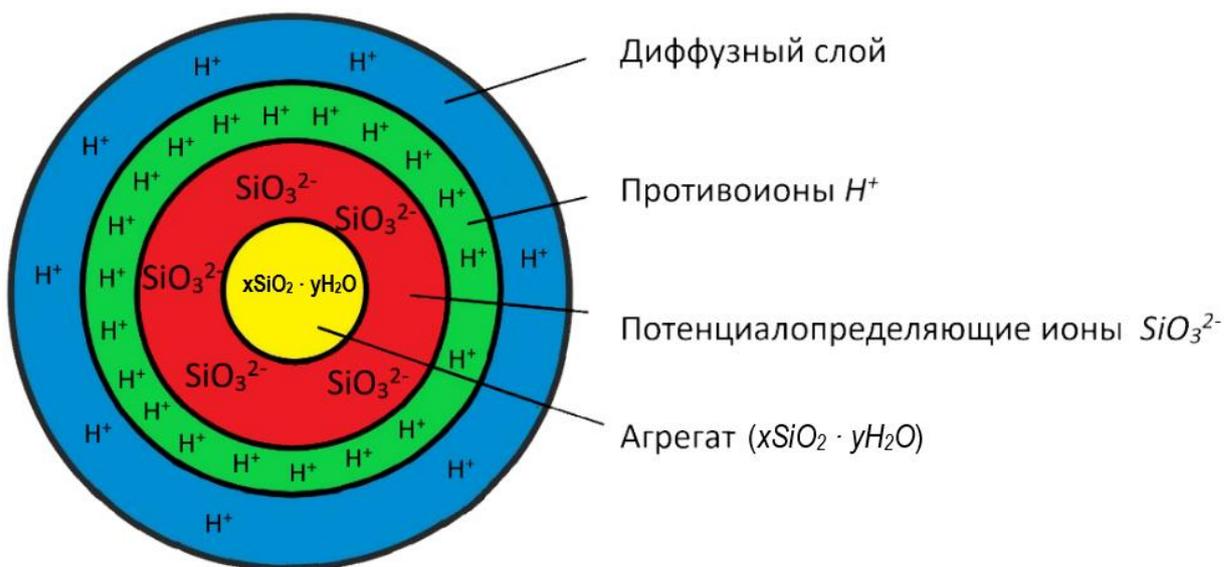


Рисунок 3.11 – Модель мицеллы КЖС

Таким образом, под действием ионов H^+ КЖС коагулирует, образуя гель кремниевой кислоты $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, который переходит в нерастворимый в воде аморфный SiO_2 (кремнезем). При отверждении КЖС по реакции (3.10) образуется K_2CO_3 , который за счет низкой энергии ионов K^+ не связывает воду с образованием кристаллогидратов, тем самым обеспечивая формирующиеся покрытие водостойкостью.

С целью определения микроструктуры отвержденных плёнообразователей в центре коллективного пользования БГТУ им В.Г. Шухова проведены исследования композиций связующих, нанесенных на стальные пластины. Эксперимент проводили при помощи анализатора фрагментов микроструктуры твердых тел SIAMS 800 (производство России). При оптико-микроскопическом увеличении нанесенных покрытий проанализированы полученные микрофотографии микроструктур при линейном измерении 100 мкм (рисунок 3.12). Образцами являлись пластины с нанесенными на них КЖС (Промстеклоцентр), САД ДИСТЕКС-45 в чистом виде и композиции с соотношением 50 масс. % КЖС (Промстеклоцентр) к 50 масс. % САД ДИСТЕКС-45.

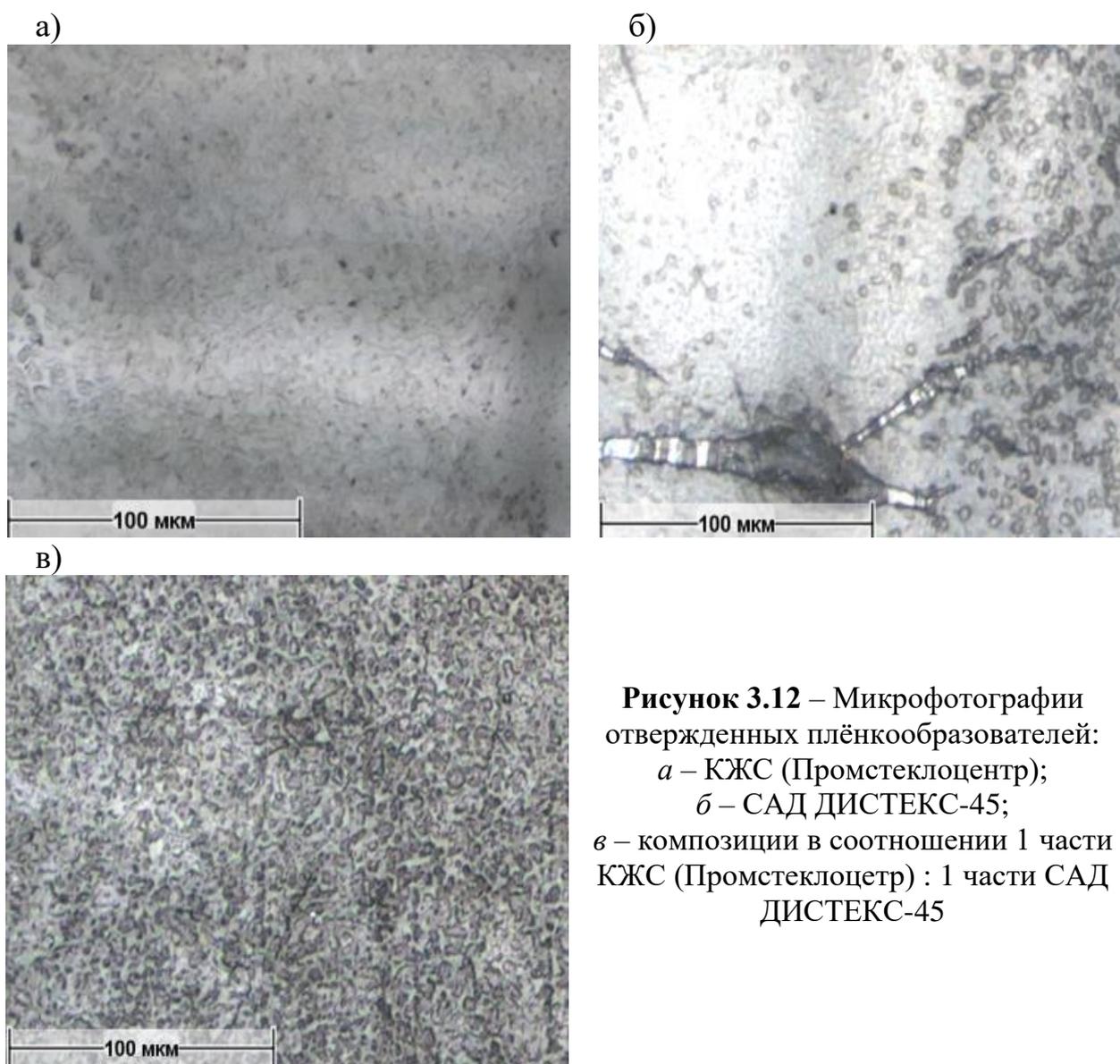


Рисунок 3.12 – Микрофотографии отвержденных плёнообразователей:
a – КЖС (Промстеклоцентр);
б – САД ДИСТЕКС-45;
в – композиции в соотношении 1 части КЖС (Промстеклоцентр) : 1 части САД ДИСТЕКС-45

КЖС представлено на микрофотографии (рисунок 3.12, а) однородной массой с осколочными включениями. На микрофотографии (рисунок 3.12, б) отвержденной САД в чистом виде отчетливо видна образуемая сетчатая структура с наличием воздушных пузырьков и трещиноватостью пленкообразователя по поверхности подложки.

На микрофотографии композиционного пленкообразователя (рисунок 3.12, в) зафиксирована сетчато-волоконистая структура, образованная частицами САД, которая армирует находящийся в межволоконистом пространстве камнеподобный материал, представленный аморфным диоксидом кремния (кремнеземом).

Таким образом сравнительный анализ исследованных микроструктур свидетельствует, об образовании плотной без трещин и разрывов структуры отвержденного пленкообразователя, состоящего из 50 масс. % КЖС и 50 масс. % САД в отличии от образованного покрытия САД в чистом виде.

В результате отверждения плёнкообразователя полимерный компонент оказывается матрицей, образованной пленками полимера, в нашем случае применяемой САД, а диоксид кремния в виде макромолекул располагается в межпленочном пространстве с солевыми включениями карбоната калия.

3.2 Коллоидно-химическое обоснование повышения физико-механической прочности защитно-декоративного покрытия и ее экспериментальная реализация

3.2.1 Исследование влияния оксида железа (III) и мела марки МТД-2 на физико-механическую прочность покрытия

В дальнейшей работе использовали полученный композиционный пленкообразователь, состоящий из 50 масс. % синтезированного КЖС и 50 масс. % САД НОВОПОЛ 004А на его основе разрабатывали составы водно-дисперсионного ЛКМ.

Качественные характеристики ЗДП определяются рядом показателей таких, как жизнеспособность, укрывистость, вязкость, морозостойкость, долговечность, огнестойкость. Показатель механической прочности покрытия имеет первоначальное значение при определении показателей качества, разрабатываемых водно-дисперсионных ЛКМ. Учитывая стоимость сырьевых ингредиентов рецептуры, наличие сырьевых ресурсов Белгородской области и общепринятыми технологическими решениями при составлении рецептур в качестве наполнителей принято решение применить природный карбонат кальция (мел), прошедший предварительную технологическую переработку с результатом получения торговой марки МТД-2 и оксид железа (III) (Fe_2O_3). В экспериментальном исследовании определили влияние на механическую прочность применения вышеуказанных наполнителей при нанесении на стальную подложку в различных составах. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.10.

Таблица 3.10 – Влияние наполнителей на механическую прочность отвержденного КЖС

Состав	Содержание компонентов, масс, %.			Механическая прочность: количество изгибов до разрушения покрытия
	КЖС	Мел МТД-2	Fe_2O_3 «чда»	
1-й	100	-	-	$1/2$
2-й	60	40	-	1,0–2,0
3-й	40	60	-	1,0–2,0
4-й	20	80	-	$1/2$ –1,0
5-й	30	60	10	2,0
6-й	25	45	30	2,0–2,5
7-й	20	40	40	2,5–3,0

Мел МТД-2 и Fe_2O_3 при введении в состав рецептуры повышает механическую прочность покрытия в сравнении с калиевым жидким стеклом. Отвержденное покрытие из чистого КЖС, разрушается при $1/2$ изгиба. При введении в состав КЖС мела МТД-2 в соотношении 40–60 масс. % (состав 2,3 таблица 3.10) разрушение отвержденного покрытия происходило при 2 изгибах. При введении дополнительно в рецептуру Fe_2O_3 в соотношении 10–40 масс. % (состав 5–7 таблица 3.10) покрытие выдерживает до разрушения 2,5–3,0 изгиба. Армирующими свойствами

мела МТД-2 и проявлением энергии связи межмолекулярного взаимодействия, «средства» стальной подложки с оксидом железа (III) объясняется повышение механической прочности отвержденного покрытия на основе КЖС [150].

В работе использованы товарная марка мела МТД-2 производства ОАО «Шебекинский меловой завод» и товарный оксид железа (III). При организации производства и переработки отходов горно-обогатительных комбинатов Белгородчины возможно получение оксида железа (III) и его дальнейшее использование в качестве пигмента.

3.2.2 Исследование влияния поверхностно-активного вещества и дисперсности наполнителей на физико-механическую прочность покрытия

На основании проведенных экспериментальных исследований определен оптимальный состава неорганического пленкообразователя в виде неотвержденной композиции, состоящей из КЖС и САД НОВОПОЛ004 А (состав 3,4 таблица 3.6).

В экспериментальной части исследования физико-механической прочности определено повышение прочности при введении в рецептуру наполнителей мела марки МТД-2 и оксида железа (III) с определением оптимального соотношения (состав 5–7 таблица 3.10).

С целью дальнейшего повышения физико-механической прочности разрабатываемого состава водно-дисперсионного ЛКМ в экспериментальный состав ввели поверхностно-активное вещество (ПАВ) сульфозтоксилат натрия, полученный методом сульфатирования неонола АФ-12 сульфаминовой кислотой в присутствии катализатора мочевины с последующей обменной реакцией с раствором гидроксида натрия (NaOH) [151].

Схема химического превращения:



(3.12)

В качестве испытаний на прочность использовали метод изгибов и методику определения меления покрытия (ГОСТ 19.979-71). Покрытия, обладающие повышенным мелением, являются маркими, то есть подвержены истиранию и поэтому не долговечны. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.11.

Таблица 3.11 – Влияние сульфэтоксилатов натрия на прочность ЗДП на основе КЖС

Состав	Содержание компонентов, масс. %						Результаты испытаний	
	КЖС	САД НОВОПОЛ 004 А	Мел МТД-2	Оксид железа (III)	СЭ, 10%-й раствор	Вода	Механическая прочность, количество изгибов до разрушения покрытия	Меление, число отпечавков на фотобмаге
1-й	15,4	10	34,7	15,4	-	24,5	4	8, сильное
2-й	15,4	10	34,7	15,4	8,1	16,4	11	5–6, среднее
3-й	30,0	10	30,0	12,0	-	18,0	4	5–6, среднее
4-й	30,0	10	30,0	12,0	5,0	13,0	11	5–6, среднее
5-й	20,0	15	10,0	20,0	7,0	28,0	18	5–6, среднее
6-й	15,4	-	34,7	15,4	8,1	26,4	9	10, очень сильное

Доказано, что сульфэтоксилат натрия при введении в рецептуру значительно повышает физико-механическую прочность ЗДП, это наглядно видно из сравнения составов 1 и 2: введение в рецептуру повысило механическую прочность в 3,5 раза. При введении в рецептуру дополнительно наполнителя оксида железа (III) и САД НОВОПОЛ 004А (за счет снижения содержания мела МТД-2 и калиевого жидкого стекла), механическая прочность дополнительно возрастает с 11-ти до 18-ти изгибов (состав 4 и 5). Однако при отсутствии дисперсии в составе покрытия опыт 6 наблюдалось сильное меление и снижение прочности на изгиб [151].

Сравнивая составы 1–5, можно сделать предварительный вывод, что введение в рецептуру ЛКМ 10 масс. % САД и повышение КЖС с 15.4 до 20–30 масс. % несколько снижает меление затвердевшего покрытия с 10-ти до 5–8 отпечатков на фотобумаге (рисунок 3.13) [151].

На рисунке 3.13 отражены графически зависимости физико-механической прочности и показателя меления от содержания СЭ.

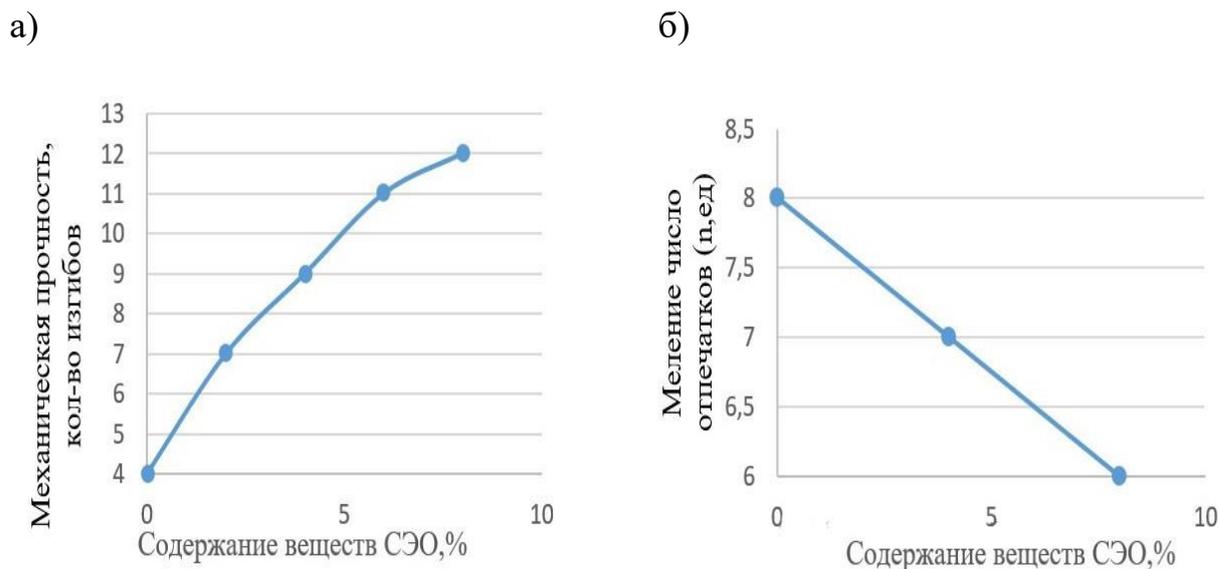


Рисунок 3.13 – Зависимость механической прочности от содержания ПАВ (а); зависимость меления от содержания ПАВ (б)

Работа сцепления покрытия с металлической подложкой увеличивается при снижении межфазного натяжения между защитно-декоративным покрытием и стальной подложкой. Для уменьшения поверхностного натяжения в составе лакокрасочных материалов вводят поверхностно-активные вещества (ПАВ). Снижение межфазового натяжения повышает физико-механическую прочность экспериментального покрытия при затвердевании и, соответственно, способствует росту силы адгезии [152].

Жидкое силикатное покрытие представляет собой дисперсную структуру, где дисперсная среда представлена калиевым жидким стеклом, а дисперсная фаза наполнителями, пигментами. При отверждении жидкого стекла происходит переход системы «жидкость- твердое» в дисперсную структуру «твердое-твердое». Ар-

мирование дисперсной системы осуществляется за счет частиц наполнителей. Физико-химическая природа дисперсной фазы (наполнителей, пигментов) влияет на прочность (меление-истирание) в целом дисперсной структуры. Высокая прочность ЗДП достигается за счет высокой дисперсности дисперсной фазы, что приводит к увеличению свободной поверхностной энергии [153].

На основании вышеуказанных теоретических предпосылок, проведены экспериментальные исследования по изучению влияния степени измельчения наполнителей (дисперсной фазы) на прочность разрабатываемого покрытия по показателю меления. Экспериментальные данные приведены в таблице 3.14 [153].

Таблица 3.12 – Влияние степени измельчения наполнителей и пигментов на показатель меления

Состав	Средний размер частиц наполнителя и пигмента, мкм		Результаты испытаний	
	Наполнитель мел МТД-2	Пигмент оксид железа (III)	Меление, число отпечатков на фотобумаге	Механическая прочность, количество изгибов до разрушения покрытия
1-й	8–10	12–15	7–8, сильное	18–20
2-й	5–6	5–6	4–5, среднее	20–21
3-й	2–3	2–4	2–3, слабое	22–24
4-й	1–2	2–3	2–3, слабое	23–25

Состав рецептуры защитно-декоративного покрытия, масс %: Калиевое жидкое стекло-30; САД НОВОПОЛ 004 А-15; Мел марки МТД-2-25; Оксид железа (III)-22; Сульфозтоксилат натрия-8.

Повышение дисперсности наполнителей мела марки МТД-2 и оксида железа (III) значительно снижает меление, при снижении размера частиц до 1–3 мкм (состав 4 таблица 3.12) полностью отсутствует меление и увеличивается физико-механическая прочность покрытия к стальной подложке. При среднем размере частиц с 8 до 10 мкм, механическая прочность увеличивается в 1,2 раза. Частицы мела размером не более 10 мкм позволяют обеспечить прочность покрытия за счет формирующейся высокой поверхностной энергии [153].

3.2.3 Исследование влияния гидрофобизаторов на водостойкость покрытия

Кроме механической прочности покрытие должно быть водостойким, однако, как показали эксперименты, разработанные составы не являются водостойкими и имеют среднюю степень меления. Согласно теории смачивания, известно, что для придания материалу водостойкости необходимо обеспечить низкие смачивающие свойства, то есть по отношению к воде поверхность твердого материала должна быть гидрофобна. Поэтому, в данном случае для повышения водостойкости ЗДП необходимо, согласно теории, придание ему «водоотталкивающих», то есть гидрофобных свойств. Это может быть достигнуто введением в рецептуру химических соединений, обладающих, с одной стороны, «водоотталкивающими» гидрофобными свойствами, а, с другой стороны, обладающих совместимостью с умеренной гидрофильностью силикатного калиевого стекла и проявляющими с последним «силикатное» сродство.

Нанесение кремнийорганических соединений на поверхность стали придает ей антиадгезионные и гидрофобные свойства.

Присутствие органических групп у атомов кремния придает им водоотталкивающую способность, гибкость, хорошую растворимость в органических растворителях [154]. Вследствие «полунеорганической» структуры кремнийорганические полимеры приобретают некоторые свойства стекла, кварцов и силикатов, что свидетельствует о «силикатном» сродстве с применяемым в рецептуре жидким калиевым стеклом. Руководствуясь полученными данными, вынесено решение о применении кремнийорганического соединения – полиметилсилоксана [154].

Для повышения водостойкости и степени меления в рецептуру водно-дисперсионного лакокрасочного материала ввели кремнийорганический полимер -полиметилсилоксан марки ПМС-400 (таблица 3.13).

При повышении массовой доли кремнийорганического полимера в составе композиции ЛКМ с 2 до 15 масс. % повышается водостойкость покрытия, достигая максимального значения при 10 масс. % ПМС-400.

В таблице 3.13 наряду с показателями водостойкости приведены результаты измерений механической прочности и меления. Обращает на себя внимание факт незначительного снижения показателя механической прочности при введении кремнийорганического полимера (составы 2–5), максимальная концентрация ПМС-400 (15 масс. %) уже сказывается негативно и на показателе меления, и на механической прочности покрытия [153].

Это объясняется снижением адгезионных и когезионных сил, так как полиметилсилоксаны не в полной мере совместимы с КЖС.

При введении в рецептуру композиции вместо ПМС-400, в качестве гидрофобизатора, вазелинового масла (составы 6 и 7), водостойкость практически не понижается, но в то же время значительно снижаются показатели механической прочности и меления (составы 6–8, таблица 3.13).

Таблица 3.13 – Влияние кремнийорганического полимера полиметилсилоксана ПМС-400, вазелинового масла на водостойкость ЗДП

Со- став	Содержание компонентов , масс.%								Водо- стойкость в течение 3 мес.	Механи- ческая проч- ность*	Меление, баллы**
	КЖС	САД	Мел МТД-2	Fe ₂ O ₃	СЭ	ПМС- 400	Вода	ВМ			
1-й	20,0	15,0	25,0	22,0	8,0		10,0		Покрытие разрушено	24–25	0
2-й	20,0	15,0	25,0	22,0	8,0	2,0	8,0		То же	24–25	0
3-й	20,0	15,0	25,0	22,0	8,0	5,0	5,0		Разрушено частично	22–24	0
4-й	20,0	15,0	25,0	22,0	8,0	10,0			Полностью водостойкое	22–24	0
5-й	20,0	15,0	21,0	21,0	8,0	15,0			То же	18–20	2-3
6-й	20,0	15,0	21,0	21,0	8,0		13,0	2,0	Разрушено частично	18–20	2-3
7-й	20,0	15,0	21,0	21,0	8,0		10,0	5,0	То же	13–15	4-5
8-й	20,0	15,0	21,0	21,0	8,0		15,0		То же	4–5	4-5

3.3 Разработка состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

Дальнейшей целью и задачей данной экспериментальной работы является исследование, направленные на создание основ рецептур одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ, обладающего высокой прочностью (адгезией) и влагостойкостью. Решение этих вопросов создает основу и предпосылки для дальнейших исследований по оптимизации состава силикатных покрытий, отвечающих всей остальной гамме предъявляемых требований [150].

Составы, указанные в таблице 3.14, произведены методом диспергирования сырьевых компонентов в лабораторной диспергирующей установке ЛДУ-3 МПР.

Адгезионная прочность КЖС к стали полностью отсутствует, что объясняется антагонистическим адгезионным характером стальной поверхности и слабым гидрофильным характером калиевого жидкого стекла. Поэтому на границе раздела возникают отталкивающие силы, ослабевающие межмолекулярное взаимодействие Ван-дер-Ваальса (состав 1, таблица 3.14) [150].

С целью снижения поверхностного натяжения на границе «сталь-КЖС» были испытаны рецептуры с применением поверхностно-активных веществ, которые показали, что катионактивные (цетилпиридиний хлорид) и анионактивные (лаурилсульфат натрия) дали незначительный эффект по адгезионной прочности (составы 5,6). Введение в рецептуру гидрофильной водорастворимой полиакриловой кислоты (состав 4), также, как и, в случае с калиевым жидким стеклом вовсе не способствует повышению сил адгезии. Наоборот, гидрофобный полимер – термопластичная крезолоформальдегидная смола несколько увеличивает прочность покрытия, особенно, при введении в состав рецептуры наполнителей (составы 3, 11). Однако, данный полимер может применяться только в виде 30 масс. % раствора в изопропанолу, что создает практические трудности использования такой силикатной композиции ввиду ее пожароопасности. В этом отношении более приемлема, практически пожаробезопасная САД, т.к. представляет собой стабилизированную поверхностно-активную эмульсию бутадиен-стирольного полимера в воде.

Таблица 3.14 – Влияние химического состава водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС на адгезию и водостойкость образуемого ЗДП

Состав	КЖС	САД	КФС	ПАК	ЦПХ	ЛСNa	Мел МТД-2	Fe ₂ O ₃	СЭ	Вода	ПМС-400	Адгезия, баллы **	Водостойкость, баллы *
1-й	100											4п/о	0,0
2-й	90	10										4	0,2
3-й	90		10									4	0,1
4-й	90			10								4п/о	0,0
5-й	90				10							4п/о	0,0
6-й	90					10						4ч/о	0,2
7-й	90							10				3	0,0
8-й	40						60					4	0,1
9-й	40											4	0,1
10-й	40						35	25				4п/о	0,2
11-й	40		10				30	20				3	0,2
12-й	40	10					20	30				3	0,2
13-й	80	10							10			2	0,2
14-й	25	10					30	20	10	5		1	0,2
15-й	95										5	4п/о	0,0
16-й	85								10		5	2	0,4
17-й	75	10							10		5	1	0,9
18-й	40	10					20	15	10		5	1	0,9
19-й	22	15					20	19	12	5	7	1	1,0

* – водостойкость, ГОСТ 9.403-80; ** – адгезия, ГОСТ 31149.

Применение САД позволяет также повысить адгезионную прочность покрытия и водостойкость, особенно, в присутствии наполнителей (составы 2,12) включение которых снижают внутренние механические напряжения и, следовательно, увеличиваются когезионные силы – прочность пленки силикатного покрытия возрастает. Однако при этом адгезионные силы увеличиваются незначительно (составы 8-10) [150].

В значительной степени повышают адгезионную прочность сульфэтоксилаты натрия, молекулы которых построены из полиэтиленгликолевых звеньев, а также содержат гидрофобный радикал (составы 7,13,14).

Как и следовало ожидать, одновременное введение в рецептуру САД и сульфэтоксилатов натрия позволило увеличить адгезионную прочность покрытия (состав 13), а введение еще и наполнителей позволило достичь максимальной адгезии (состав 14) [150].

Несмотря на достижение прочной адгезии покрытия, стойкость к статическому воздействию воды крайне низкая, что связано со слабыми гидрофобными свойствами ингредиентов. Поэтому, для повышения водостойкости покрытия ввели в состав композиции гидрофобизатор – полиметилсилоксаны (составы 15–19), которые как кремнийорганические полимеры обладают химическим средством к силикатной композиции и неорганическим ингредиентам. В результате удалось повысить стойкость к статическому воздействию воды до его максимального значения (состав 19).

3.3.1 Проведение модельных огневых испытаний водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

Пожаровзрывоопасность веществ и материалов - совокупность свойств, характеризующих их способность к возникновению и распространению горения. Следствием горения, в зависимости от его скорости и условий протекания, могут быть пожар (диффузионное горение) или взрыв (дефлаграционное горение предварительно перемешанной смеси горючего с окислителем).

Применяемые в настоящее время лакокрасочные материалы имеют в своем составе в качестве пленкообразователя органические вещества, которые являются токсичными и легковоспламеняющимися жидкостями. Разработанное защитно-декоративное покрытие для стальных подложек, имеющих в своем составе коллоидные растворы калиевого жидкого стекла, стирол-акриловую дисперсию и наполнители испытывали на предмет пожаробезопасности. Образец стальной подложки с нанесенным и отвержденным защитно-декоративным покрытием на основе коллоидного раствора жидкого калиевого стекла подвергнут нагреванию в муфельной печи с доступом воздуха до температуры 400, 500, 600, 700, 800°C.

На рисунке 3.14 приведены фотографии образцов в муфельной печи при температуре 800°C. Затем образцы охлаждали в печи до комнатной температуры. Образцы визуально осматривали в печи при нагревании.

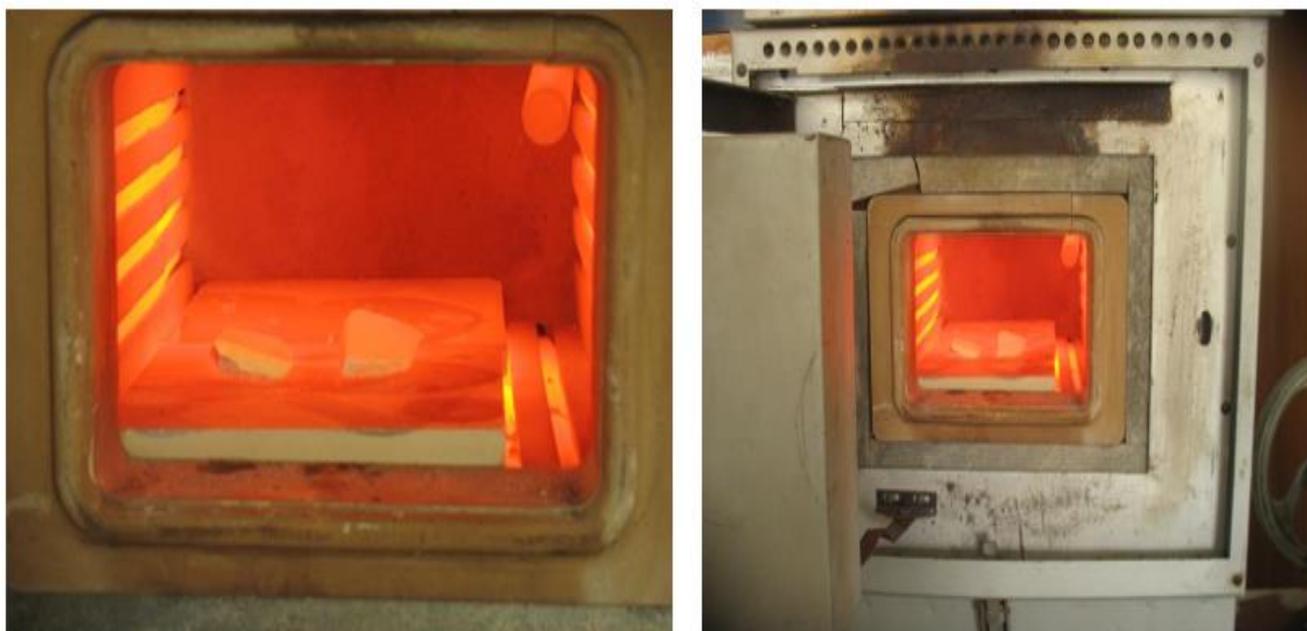


Рисунок 3.14 – Испытание образцов с нанесенным водно-дисперсионным ЛКМ на пожароопасность

При этом поверхность образцов не покрывалась трещинами, кратерами, не изменяла своего цвета, не было замечено визуальных признаков задымленности, горения, тления или возгорания. Однако после охлаждения было отмечено повышение уровня мелования покрытия (до нагрева мелование отсутствовало). Меление

связано с тем, что тонкодисперсный мел в составе покрытия освобождается от каркасной сетки, разлагающейся САД. В начале процесса нагревания, до температуры 200°C ощущается запах, являющийся результатом разложения стирол-акриловой дисперсии. Данное испытание позволило сделать следующие выводы, что покрытие относится к негорючей, не самовозгорающейся, не самовоспламеняющейся группе веществ с индексом распространения пламени равным нулю.

3.4 Выводы

1. Автоклавным низкотемпературным гидротермальным способом (без стекловаренной печи) получили калиевое жидкое стекло при химическом взаимодействии кварцевого песка с раствором гидроксида калия.

2. Установлены коллоидно-химические закономерности изменения поверхностных характеристик композиции пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии, заключающиеся в синергетическом снижении поверхностного натяжения плёнкообразователя (с 83,5 до 25,1 мН/м) и краевого угла смачивания (с 57,3° до 38,4°) при увеличении доли полимерной составляющей.

3. Выявлена зависимость адгезионно-когезионного баланса в системе «пленкообразователь-подложка» от соотношения калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии в композиции, которая характеризуется тем, что при снижении доли калиевого жидкого стекла происходит непропорциональное снижение работы когезии (с 167 до 50,2 мН/м) относительно снижения работы адгезии (с 128,7 до 44,4 мН/м).

4. Определено улучшение смачивающе-растекающих свойств связующего на границе раздела межфазового взаимодействия в системе «пленкообразователь-подложка»: увеличение коэффициента смачивания (с 0,77 до 0,88) и снижение отрицательного значения коэффициента растекания Гаркинса (с -38,3 до -5,7 мН/м).

5. Установлены коллоидно-химические особенности повышения адгезионно-когезионного взаимодействия, смачивающей способности и полноты растекания

пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла по подложке, влияющие на прочностные, водостойкие и пожаробезопасные свойства разрабатываемого состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала.

6. Зафиксирован результат измерения электрокинетического потенциала композиции плёнкообразователя при соотношении 50 масс. % КЖС (Промстеклоцентр) к 50 масс. % САД ДИСТЕКС-45 со значением ζ -потенциала $-49,88$ мВ, что свидетельствует о стабильной коллоидной устойчивости композиции, так как высокий модуль значения, указанный выше указывает о электростатическом отталкивании между частицами, препятствуя их агрегации и коагуляции.

7. В качестве пленкообразователя для водно-дисперсионного ЛКМ разработана композиция на основе КЖС 50 масс. % и САД 50 масс. %. Применение КЖС с силикатным модулем 3,48 и плотностью $1,24$ г/см³ обуславливает формирование системы со следующими реологическими и адгезионными параметрами: поверхностное натяжение $40,8$ мН/м, $\cos\theta = 0,745$, работа адгезии $71,19$ мН/м, работа когезии $81,6$ мН/м, коэффициент смачивания $0,873$, коэффициент растекания Гаркинса $-10,41$ мН/м.

8. В результате отверждения композиционного пленкообразователя формируется сетчато-волоконистая структура, образованная частицами САД, которая армирует находящийся в межволоконистом пространстве камнеподобный материал, представленный аморфным диоксидом кремния (кремнеземом), обеспечивая прочность, твердость, водостойкость образуемого покрытия.

9. Физико-механическая прочность ЗДП повышается при введении в ВД ЛКМ в качестве дисперсной фазы наполнителей мела марки МТД-2 и оксида железа (III). Твердые дисперсные частицы наполнителей армируют весь объем дисперсной системы, как следствие увеличивают механическую прочность покрытия на изгиб, снижая внутреннее механическое напряжение и увеличивая когезионные силы, формирующие прочность образующейся пленки.

10. Прочность ЗДП повышается до максимального значения при введении в рецептуру сульфэтоксилата натрия, САД НОВОПОЛ 004 А и наполнителей мела марки МТД-2, оксида железа (III). Снижение меления, как показателя прочности

свидетельствует о том, что применение поверхностно-активного вещества сульфато-этоксилата натрия снижает межфазовое натяжение, на границе раздела стальная подложка-силикатное покрытие.

11. Применение в рецептуре водно-дисперсионного ЛКМ 10 масс. % гидрофобизатора полиметилсилоксана ПМС-400 позволило достичь полной водостойкости композиционного ЗДП, так как полиметилсилоксаны (кремнийорганические полимеры) обладают хорошей совместимостью с силикатными и неорганическими ингредиентами, что повышает стойкость к статическому воздействию воды.

12. Разработан состав водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС. ЛКМ включает: дисперсионную среду – КЖС – 22 масс. %, САД марки НОВОПОЛ 004А – 15 масс. %, вода – 5 масс. %; дисперсную фазу – наполнители мел марки МТД-2 – 20 масс. %, оксид железа (III) – 19 масс. %; диспергатор - ПАВ 10 % раствор СЭ – 12 масс. %; гидрофобизатор – полиметилсилоксан марки ПМС-400 (ПМС) – 7 масс. %.

13. Разработанное ЗДП покрытие является негорючим (НГ) и характеризуется минимальным классом пожарной опасности строительных материалов.

4 РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА ПЛЕНКООБРАЗОВАТЕЛЯ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

4.1 Разработка состава композиционного пленкообразователя с бактерицидными свойствами на основе калиевого жидкого стекла

К современным лакокрасочным материалам, используемым в зданиях и сооружениях, предъявляется ряд общих требований, в том числе биологическая стойкость (стойкость к воздействию микроорганизмов) [116].

Такие производители, как Kreisel, Henkel позиционируют краски на основе силикатов как антибактериальные или бактериостатические. Однако в периодической литературе практически не встречается научных трудов по определению биоцидных (бактерицидных, фунгицидных, альгицидных) свойств красок различных производителей.

Соли пиритионов цинка проявляют действенную активность по отношению к грибкам и водорослям и незначительному числу различных бактерий. Однако, на сегодня только растворимые комплексы соли натрия и нерастворимые соли цинка и меди разработаны, как антимикробные агенты для широкого коммерческого применения [155].

Недостатками известных композиций является их малая жизнеспособность, нестабильность при хранении, а также то, что они часто обеспечивают получение лакокрасочных покрытий с недостаточно эффективным антимикробным действием и сравнительно невысокой эластичностью [156, 157].

Escherichia coli и *Staphylococcus aureus* являются наиболее частыми возбудителями заболеваний верхних дыхательных путей и ЛОР-органов [158, 159], инфекционных осложнений у онкологических больных [160], заражения крови [161], гинекологических заболеваний [162].

Одним из главных компонентов лакокрасочных материалов (ЛКМ) является пленкообразователь. Органические пленкообразователи оказывают токсическое

воздействие на организм человека как при синтезе, так и при производстве материалов, при нанесении и эксплуатации защитно-декоративных покрытий. Органические покрытия, например, эпоксидные, имеют низкую стойкость к микробиологическим воздействиям [163], они горючи, а их пленкообразующие вещества и взрывоопасны.

В данном исследовании определяли качественную чувствительность *Escherichia coli* (кишечная палочка) и *Staphylococcus aureus* (золотистый стафилококк) к отдельным компонентам и смесям, на основе которых планируется разработать покрытие, обладающее повышенной антимикробной активностью, используя в основе микробиологический метод [164, 165].

При определении качественной чувствительности эшерихий и стафилококков к отдельно взятым ингредиентам (калиевое жидкое стекло, стирол-акриловая дисперсия, пиритион цинка), входящих в состав разрабатываемого состава плёнокообразователя, а также к их сочетаниям в различных пропорциях, использовали микробиологический метод. Исследования проводили в Белгородском филиале ФГБНУ ВИЭВ им. Я.Р. Коваленко.

Подавление роста тест-микробов осуществлялось за счет диффузии исследуемых компонентов или их сочетаний в подготовленном мясопептонном агаре из расчета 3.107 КОЕ (колониеобразующих единиц) на 1 мл.

Экспериментальные составы приготовленных пленкообразователей на основе КЖС и стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 004А (Л) приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Составы приготовленных пленкообразователей

Состав	Содержание КЖС, масс. %	Содержание САД (Л) НОВОПОЛ 004А, масс.%	Обозначение состава
1-й	0	100	Л
2-й	10	90	1-9Л
3-й	25	75	1-3Л
4-й	50	50	1-1
5-й	75	25	3-1Л
6-й	90	10	9-1Л
7-й	100	0	ЖСК

Таблица 4.2 иллюстрирует полученные экспериментальные данные по определению чувствительности *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* к КЖС, САД НОВОПОЛ 004А, пиритиону цинка, а также к их сочетаниям в различных пропорциях и концентрациях.

Таблица 4.2 – Чувствительность тест-микробов к основным компонентам разрабатываемой неотвержденной композиции и их сочетаний

Со- став	Исходные ингредиенты и их соотношения	Концентра- ция биоцида, масс.%	Диаметр зоны задержки роста, мм	
			<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
1-й	КЖС	-	16,5	15,7
2-й	САД НОВОПОЛ 004а	-	10,3	0
3-й	1-1Л	-	12,2	0
4-й	1-1Л	0,5	37,7	48,7
5-й	1-1Л	1,0	41,0	53,0
6-й	1-3Л	-	0	0
7-й	1-3Л	0,5	33,0	Нет роста в чашке, цидное действие
8-й	1-3Л	1,0	35,3	То же
9-й	1-9Л	-	-	-
10-й	1-9Л	0,5	35,3	44,3
11-й	1-9Л	1,0	39,7	42,3
12-й	3-1Л	-	15,3	0
13-й	3-1Л	0,5	29,3	Нет роста в чашке, цидное действие
14-й	3-1Л	1,0	39,0	То же
15-й	9-1Л	-	17,7	10,0
16-й	9-1Л	0,5	37,0	49,0
17-й	9-1Л	1,0	35,7	Нет роста в чашке, цидное действие
18-й	Пиритион цинка	100	24,7	То же

* 0 - отсутствие зон задержки роста тест-культур.

Данные, приведенные в таблице 4.2, существенно подтверждают правильность выбора методологического подхода в решении поставленной цели, поскольку высоким бактериостатическим действием по отношению к *Escherichia coli* обладали различные сочетания КЖС, САД НОВОПОЛ 004А и пиритиона цинка (29,3–41,0 мм).

При глубоком анализе антимикробного влияния сочетаний этих ингредиентов чётко просматривается зависимость изучаемого показателя от концентрации пиритиона цинка. Сочетания с уровнем пиритиона цинка 0,5 масс. %, способствовали образованию зон задержки роста эшерихий в диапазоне 29,3–37,7 мм, но при увеличении содержания пиритиона цинка в 2 раза показатель формирования зон задержки роста эшерихий возрастал от 35,3 до 41,0 мм (рисунок 4.1) [166].

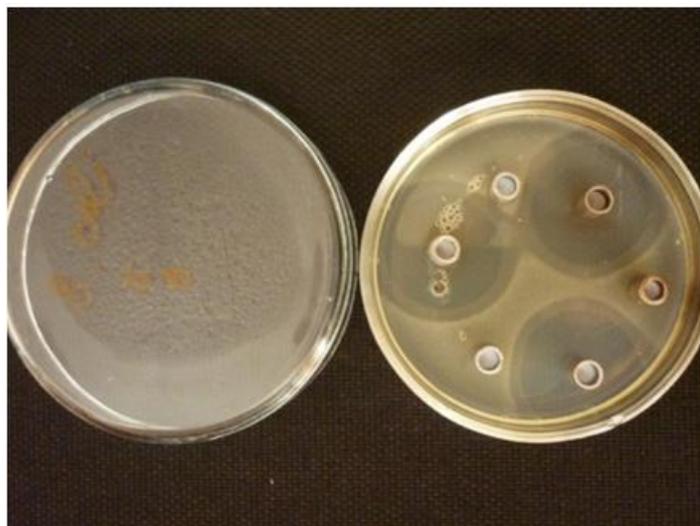


Рисунок 4.1 – Зоны задержки роста *Escherichia coli* составом 1-1Л и 1 масс. % пиритиона цинка (зона задержки роста 41,0 мм)

В то же время необходимо отметить тот факт, что наиболее выраженным бактериостатическим действием обладали следующие сочетания: 0,5 масс. % пиритиона цинка и пленкообразователь 9-1Л (37,0 мм); 0,5 масс. % пиритиона цинка и пленкообразователь 1-1Л (37,7 мм); 1,0 масс. % пиритиона цинка и пленкообразователь 1-9Л (39,7 мм); 1,0 масс. % пиритиона цинка и пленкообразователь 1-1Л (41,0 мм). Кроме того, в сочетании КЖС со САД в разведении 1:1Л просматривается коррелятивная зависимость эшерихиостатического действия от содержания пиритиона цинка [166].

КЖС и САД в сочетаниях 1:1Л, 3:1Л и 9:1Л без пиритиона цинка менее эффективно подавлял рост эшерихий, образуя соответствующие зоны задержки роста: 12,2; 15,3 и 17,7 мм. В представленных сведениях конкретно просматривается незначительная тенденция увеличения зон задержки роста кишечной палочки, которая зависела от содержания КЖС в указанном разведении (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Зоны задержки роста *Escherichia coli* составом 9-1Л (средний размер трёх зон 17,7 мм)

В свою очередь составы 1-3Л и 1-9Л не оказывали бактериостатического действия, в связи с чем зоны задержки роста кишечной палочки отсутствовали.

Замечено, что КЖС, САД и пиритион цинка недостаточно результативно сдерживали рост эшерихий, что подтверждалось формированием соответствующего размера зон задержки роста тест-культуры: 16,5; 10,3 и 24,7 мм (рисунок 4.3).



Рисунок 4.3 – Зоны задержки роста *Escherichia coli* 1-3Л, 1-9Л (зона задержки роста 16,5 мм) и латекса (зона задержки роста 10,3 мм)

В отличие от *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* проявил совершенно иную чувствительность к этим же ингредиентам и сочетаниям.

Так, например, ни в одном из проведенных экспериментов пиритион цинка и исследуемые сочетания КЖС с САД НОВОПОЛ 004А в присутствии пиритиона цинка (0,5 или 1,0 масс. %) не оказывали на эшерихий цидного действия.

Иные результаты были получены при определении чувствительности золотистого стафилококка к тем же растворам и компонентам, в частности: пиритиона цинка и комбинации КЖС с латексной дисперсией НОВОПОЛ 004А для составов 1-3Л, 3-1Л, 9-1Л и наличии пиритиона цинка в количестве 0,5–1,0 масс.%, за исключением состава 9-1Л в присутствии 0,5 масс.% пиритион цинка, но эти же комбинации и ингредиенты влияли на *Staphylococcus aureus* бактерицидно, т.е. на поверхности мясопептонного агара полностью отсутствовал рост микробных клеток исследуемого штамма (рисунок 4.4) [166].



Рисунок 4.4 – Отсутствие роста микробных клеток *Staphylococcus aureus* под воздействием состава 9-1Л, содержащего 1 масс. % пиритиона цинка, а также под воздействием только пиритиона цинка

Также можно справедливо отметить существенное увеличение зон задержки роста стафилококков композициями на основе калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии НОВОПОЛ 004А (составы 1-1Л и 1-9Л) с содержанием пиритиона цинка 0,5 и 1,0 масс.%, состоящей из 0,5 масс. % пиритиона цинка, жидкого стекла с дисперсией в разведении 9: 1. При этом диаметр зон задержки роста тест-культуры варьировал в пределах от 42,3 до 53,0 мм (рисунок 4.5).



Рисунок 4.5 – Зоны задержки роста *Staphylococcus aureus* состава 9-1Л, содержащего 0,5 масс. % пиритиона цинка

Чувствительность стафилококков к чистой САД и смеси с КЖС в соотношении 1:1Л, 3:1Л, 9:1Л не наблюдается, как и для эшерихий. В ходе исследований установлено, что плёнкообразователь на основе КЖС обладает бактерицидными свойствами в отношении *Staphylococcus aureus* (золотистого стафилококка) и *Escherichia coli* (кишечной палочки) и улучшается с введением в состав биоцида пиритиона цинка. Разработан и рекомендуем рациональный состав пленкообразователя для бактерицидных покрытий: 90 масс. % КЖС, 10 масс. % САД НОВОПОЛ 004А и 1.0 масс. % пиритиона цинка [166].

4.2 Определение оптимальной концентрации пиритиона цинка в неотвержденной композиции пленкообразователя на основе КЖС

Для разработки оптимальных составов покрытий использован метод математического планирование эксперимента. Варьируемые факторы: количество калиевого жидкого стекла (КЖС) в составе пленкообразователя и количество пиритиона цинка (таблица 4.3). Критерий оптимизации – максимальная бактерицидность при минимальной дозировке пиритиона цинка. Для выходного контроля были приняты следующие параметры: зона роста микробных клеток *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*.

Таблица 4.3 – Условия планирования эксперимента для КЖС с пиритионом цинка

Фактор		Уровень варьирования			Интервал варьирования
Натуральный вид	Кодированный вид	-1	0	1	
Количество КЖС, масс. %	X_1	16,134	50	83,866	33,866
Количество пиритиона цинка, масс. %	X_2	0,01	0,44	0,87	0,43

Для проведения эксперимента готовился пленкообразователь разных составов: на основе калиевого жидкого стекла с различными дозировками пиритиона цинка и САД, которые принимались исходя из рекомендаций производителей. Количество дисперсии варьировалось с учетом разработанных в предыдущих работах рекомендаций [167].

Для сравнения и определения влияния указанных факторов на характеристики покрытий приведем формулы взаимосвязи между натуральными и кодированными значениями для КЖС с пиритионом цинка:

$$x_1 = \text{КЖС} - 5033,866, \quad x_2 = \text{Биоцид} - 0,440,43.$$

В соответствии с принятым планом установлено три уровня варьирования факторов: -1 – минимальный; 0 – средний; +1 – максимальный (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Матрица планирования

№ точки плана	X_1	X_2	X_1^2	X_2^2	X_1X_2
1	-1	-1	1	1	1
2	1	-1	1	1	-1
3	-1	1	1	1	-1
4	1	1	1	1	1
5	0	0	0	0	0
6	0	1	0	1	0
7	0	-1	0	1	0
8	1	0	1	0	0
9	-1	0	1	0	0

Согласно выбранным уровням варьирования факторов были исследованы образцы связующего на основе калиевого жидкого стекла различного состава (таблица 4.5).

На основе экспериментальных данных получены уравнения регрессии для построения номограмм зависимости бактерицидности в зависимости от количества КЖС и пиритиона цинка. Уравнения регрессии для бактерицидности покрытий с использованием калиевого жидкого стекла и пиритиона цинка для:

бактерий *Escherichia coli*

$$Y=43,02+4,01x_1+24,35x_2+1,63x_1^2-15,31x_2^2+0,11x_1^2x_2^2 ; \quad (4.2)$$

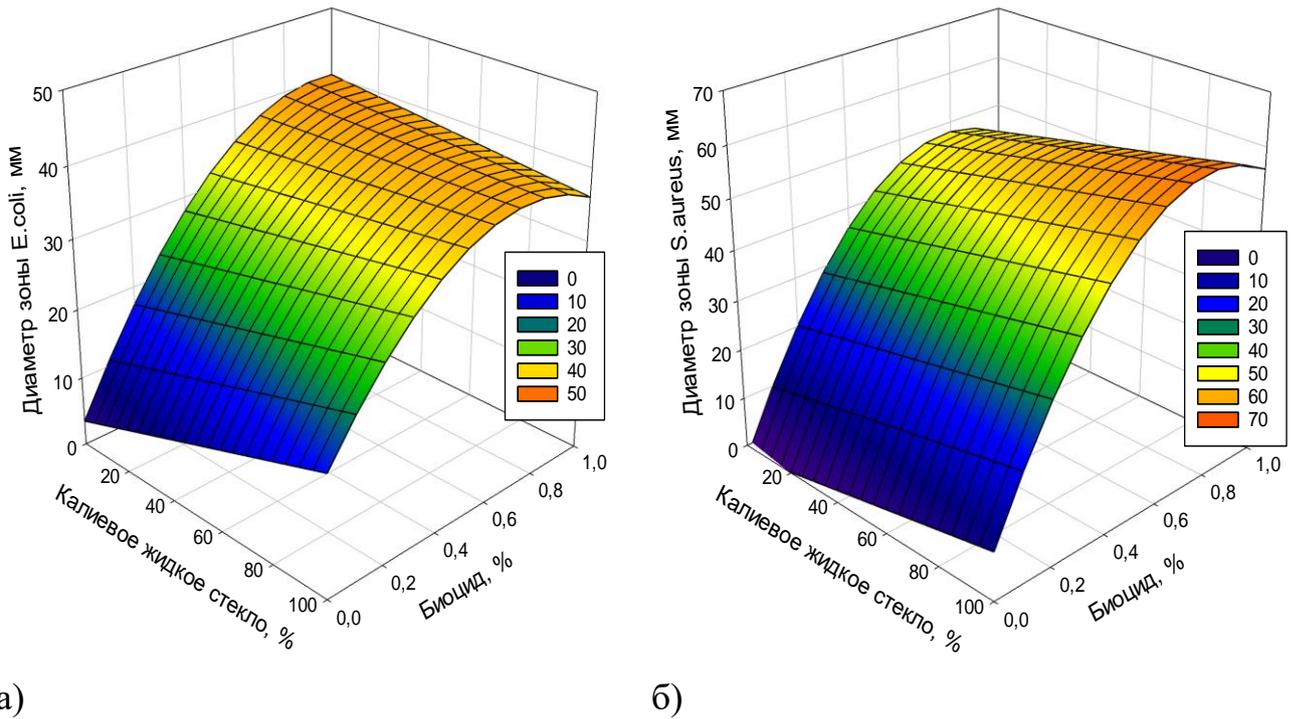
бактерий *Staphylococcus aureus*

$$Y=32,0703+1,95x_1+14,17x_2+0,76x_1^2-7,65x_2^2+2,57x_1^2x_2^2 . \quad (4.3)$$

Таблица 4.5 – Матрица планирования для КЖС с пиритионом цинка

№ точки плана	Фактор, %		Диаметр зоны задержки роста, мм	
	КЖС	Пиритион цинка	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>
1	16,134	0,01	2,4	0,9
2	83,866	0,01	8,9	8,9
3	16,134	0,87	63,1	49,3
4	83,866	0,87	81,3	57,3
5	50	0,44	56,2	44,3
6	50	0,87	72,2	53,3
7	50	0,01	5,7	4,9
8	83,866	0,44	62,4	48,3
9	16,134	0,44	49,9	40,3

По полученным уравнениям регрессии построены номограммы зависимостей (рисунок 4.6).



а)

б)

Рисунок 4.6 – Зависимость диаметра зоны задержки роста *Escherichia coli* от количества и состава пленкообразователя (а); зависимость диаметра зоны задержки роста *Staphylococcus aureus* от количества и состава пленкообразователя (б)

На рисунке 4.6 прослеживается усиление биоцидных свойств неотвержденной композиции пленкообразователя при увеличении концентрации КЖС в составе композиции в связи с ростом диаметра задержки для бактерий *Escherichia coli* и *aureus*. Увеличение бактерицидных свойств по отношению к *Staphylococcus aureus* проявляются в большей степени, чем по отношению *Escherichia coli*.

Анализ математического моделирования зависимости диаметра зоны задержки роста бактерий от количества и состава пленкообразователя показал, что максимальными биоцидными свойствами в отношении как *Escherichia coli*, так и *aureus* обладает пленкообразователь, масс. %: КЖС – 83,86; САД – 15,26; биоцид –

4.3 Выводы

1. Опытным путем доказано, что пленкообразователь на основе КЖС обладает бактерицидными свойствами в отношении *Staphylococcus aureus* (золотистого стафилококка) и *Escherichia coli* (кишечной палочки) и улучшаются с введением пиритиона цинка. Разработан и рекомендуем рациональный состав пленкообразователя для бактерицидных покрытий: 90 масс. %, КЖС, 10 масс. % САД НОВОПОЛ 004А и 1,0 масс. % пиритиона цинка.

2. Анализ математического моделирования зависимости диаметра зоны задержки роста бактерий от количества и состава пленкообразователя показал, что максимальными биоцидными свойствами в отношении как *Escherichia coli*, так и к *Staphylococcus aureus* обладает оптимальный состав пленкообразователя, масс. %: КЖС – 83,86; САД НОВОПОЛ 004А – 15,26; биоцид (пиритион цинка) – 0,87.

5 РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ И ОБОСНОВАНИЕ ЭКОНОМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТИ ПРОИЗВОДСТВА ВОДНО-ДИСПЕРСИОННОГО ЛАКОКРСОЧНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ КАЛИЕВОГО ЖИДКОГО СТЕКЛА

5.1 Свойства разработанного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС

Сравнительная оценка результатов испытаний ВД ЛКМ на основе КЖС отражена в таблице 5.1

Таблица 5.1 – Сравнительная характеристика ВД ЛКМ на основе КЖС с краской марки ВД-КЧ-124 и ГОСТ 52020-2003;18958-73

Показатель	Опытный ЛКМ	Краска марки ВД-КЧ-124	Требования к водно-дисперсным краскам (ВДК) ГОСТ Р 52020-2003	Требования к силикатным краскам ГОСТ 18958-73
Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0.5)°С, с ГОСТ 8420-74	<u>16</u>	<u>18</u>	<u>≥14</u>	<u>14,0–16,0</u>
Массовая доля нелетучих веществ, % ГОСТ 17537 п.1	<u>50</u>	<u>50</u>	<u>≥50</u>	<u>Требование отсутствует</u>
рН краски, п .9.4 ГОСТ 52020	<u>6,5–9,5</u>	<u>6,5–9,5</u>	<u>6,5–9,5</u>	То же
Степень перетира, мкм ГОСТ 6589	<u>40</u>	<u>30</u>	<u>≤70</u>	>>
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² ГОСТ 8784-75	190–240	120	Требование отсутствует	400–650
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±0,5)°С, м ГОСТ 19007	60	60	≤60	Требование отсутствует
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре (20 ± 0,5)°С ,ч ГОСТ 9.403-80	48	72	≥12	То же
Смываемость пленки, г/м ² П 9.5 ГОСТ 52020	3,5	3,5	3,5	>>

5.2 Разработка технологической схемы промышленного способа производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

На основании вышеописанных рецептурно-технологических принципов сформирована технологическая схема получения водно-дисперсионного лакокрасочного на основе КЖС.

Производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе КЖС состоит из следующих основных групп технологических операций:

1. Автоклавный синтез коллоидного раствора калиевого жидкого стекла.
2. Получение пленкообразователя, основными компонентами которого являются КЖС и САД.
3. Синтез СЭ (ПАВ) методом сульфатирования в реакторе.
4. Получение диспергированием ВД ЛКМ.
5. Розлив и фасовка готовой продукции.

В шаровую мельницу поступает кварцевый песок, который измельчается в течени 6 ч, до среднего размера зерен 400 мкм, затем активированный механохимическим способом кварцевый песок поступает в автоклав, куда также добавляют подготовленную воду и гидроксид калия. В автоклаве методом прямого низкотемпературного синтеза получают КЖС.

При планировании нового или модернизации и реконструкции существующего производства, необходимо определить порядок изготовления продукции. Предложена технологическая схема производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла (рисунок 5.1). На втором этапе в якорном смесителе происходит смешивание компонентов пленкообразователя, основными из которых являются КЖС и стирол-акриловая латексная дисперсия. Отдельно в реакторе сульфатирования при соблюдении температурных режимов происходит синтез поверхностно-активного вещества сульфэтоксилата натрия. На следующем этапе в диссольтвере происходит смешивание компонентов для получения конечного продукта.

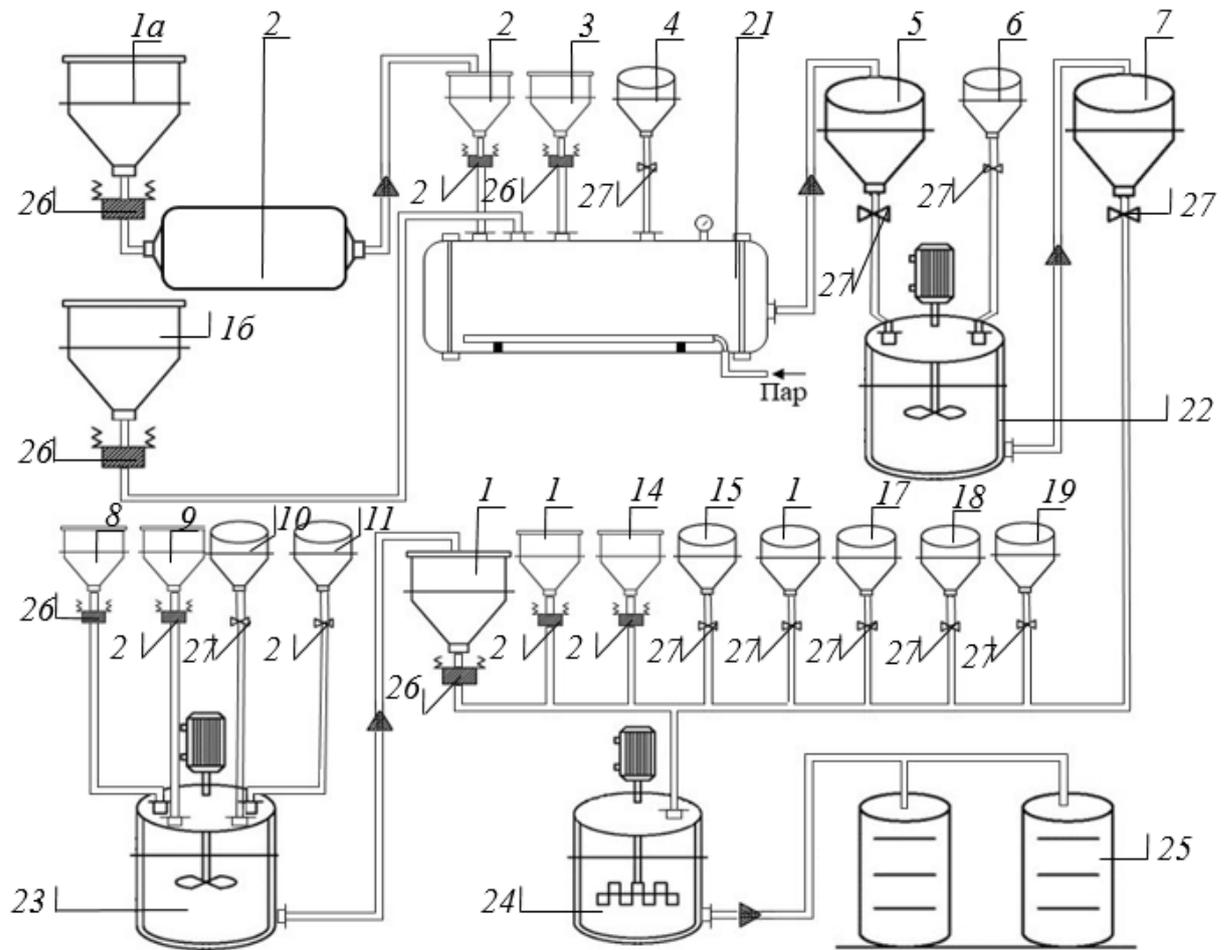


Рисунок 5.1 – Принципиальная технологическая схема производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла:

1 а – расходный бункер кварцевый песок (грубой фракции); 1 б – расходный бункер кварцевый песок (тонкой фракции ГОСТ); 2 – расходный бункер тонкоизмельченный кварцевый песок; 3 – расходный бункер чешуированный гидроксид калия; 4 – расходная емкость для воды; 5 – расходная емкость КЖС; 6 – расходная емкость САД; 7 – расходная емкость комплексного пленкообразователя; 8 – расходный бункер с мочевиной; 9 – расходный бункер с сульфаминовой кислотой; 10 – расходная емкость с неололом АФ9-12; 11 – расходная емкость с гидроксидом натрия; 12 – расходная емкость с СЭ; 13 – расходный бункер с оксидом железа (III); 14 – расходный бункер с тонкодисперсным мелом; 15 – расходный бункер с пиритионом цинка; 16 – расходная емкость с пеногасителем; 17 – расходная емкость с диспергатором; 18 – расходная емкость с водой; 19 – расходная емкость с полиметилсилоксаном ПМС-400; 20 – шаровая мельница для измельчения кварцевого песка; 21 – автоклав для получения калиевого жидкого стекла; 22 – якорный смеситель подготовки не отвержденной композиции пленкообразователя; 23 – реактор получения сульфэтоксилатов натрия методом сульфотирования; 24 – диссоolver получения композиционного защитно-декоративного покрытия; 25 – тарирование продукции; 26 – весовой дозатор; 27 – насос дозатор

На данном этапе добавляют компоненты твердой фазы, основными из которых являются тонкодисперсной технической мел марки МТД-2 [169] и другие

наполнители, пигменты, поверхностно активные вещества, бактерициды, гидрофобизаторы, а также добавки, которые вводят в микроколичествах 0,1–1,0 масс. %, к таким добавкам относят пеногасители, диспергаторы.

Готовая лакокрасочная продукция на последнем этапе сливается в бункер накопитель, после чего в течение часа должна быть упакована в тару для поставки конечным потребителям.

На основе технологической схемы производства осуществляется разработка проектного решения производства, включающего чертеж технологической схемы с привязкой и размещением машин и оборудования. Все это в дальнейшем является базой для разработки технологического регламента, проектно-сметной документации.

5.3 Разработка нормативно-технической документации для внедрения технологии производства водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

Разработаны и согласованы с предприятием ООО «ППК» Мелпром» технические условия (изменения 1) для выпуска водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС определенного назначения, физико-механических, технологических свойств **(приложение А).**

Совместно с ООО «ППК» Мелпром» подготовлен технологический регламент (изменения 1) для организации выпуска водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС **(приложение Б).**

Осуществлен по акту **(приложение В)** выпуск полупромышленной партии ЗДП по стали на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла на производственной базе ООО «Белрегионцентр» (г. Старый Оскол).

Получен патент на изобретение № 2542298 «Защитно-декоративное силикатное покрытие» [170].

5.4 Обоснование экономической целесообразности выпуска калиевого жидкого стекла автоклавным гидротермальным способом

С целью обоснования экономической эффективности производства КЖС автоклавным гидротермальным способом выполнен экономический расчет по укрупненным показателям.

Расчет экономической эффективности проводили в сравнении со стоимостью реализуемого КЖС на рынке компанией «Промстеклоцентр». Для расчета экономической эффективности проведен анализ основных затрат на покупку исходных компонентов, электроснабжения, оплате труда с налоговыми отчислениями. Закупка оборудования в расчете не учитывалась.

Предварительные расчеты формировали из расчета производства одной тонны КЖС.

Производственная программа по основным затратам рассчитывалась при применении для варки КЖС с заданным силикатным модулем 3,4 и плотностью $1,24 \text{ г/см}^3$ автоклава марки АВГ-3.2-4-02-УХЛ4 производства компании «Оригинал Трейд».

В таблице 5.2 показаны нормы расхода, стоимости исходных компонентов, потребных для производства одной тонны КЖС.

Таблица 5.2 – Нормы расхода и стоимости исходных компонентов

Компонент	Норма расхода, т	Цена, руб/т с НДС	Всего, руб.
Кварцевый песок марка ВС-050-1	0,375	6 800	2 550
Гидроксид калия КОН марка ТР (98,6%), чешуированный	0,131	220 000	28 820
Вода	0,494	52	26
<i>Итого:</i>			31 396

Производственная программа рассчитывалась исходя из основных технических характеристик применяемого оборудования автоклава марки АВГ-3.2-4-02-УХЛ4:

- производительность по выпуску КЖС в сутки за три цикла, т 18
- рабочее давление, МПа 0,75
- температура до, °С 200
- острый пар, МПа 1.0
- энергоемкость, кВт/ч 7,5

Годовая производительность 18 т/с. x 247 (раб. дней в году) = **4 446 т/г.**

Месячная производительность – **371 т.**

Расчет фонда заработной платы рабочих с учетом налоговых начислений производился, исходя из технических характеристик оборудования и, соответственно, формирования штатного расписания.

Количество работников, ИТР, чел..... 10

Количество рабочих дней в месяц..... 21

Заработная плата работников за месяц, руб. 60 000

Фонд заработной платы в месяц, руб. 10 чел. · 60 000 руб. = 600 000

Начисление на заработную плату, руб. 600 000 руб. · 43.2 % = 260 000

Заработная плата работников для производства

1т КЖС, руб./т 864 000 руб./м: 378 т/м = **2285**

Энергозатраты рассчитывались с учетом потребления электрической энергии расчетно-применяемого оборудования на выпуск одной тонны КЖС.

Расход электроэнергии в сутки, кВт 7,5кВт/ч · 24 ч=180

Расход электроэнергии в месяц, кВт..... 180кВт/ч · 21с = 3 780

Расход электроэнергии для производства 1 т

жидкого стекла, кВт/т 3 780 кВт: 378 т = 10

Стоимость 1 кВт/ч, руб. 7.5

Стоимость электроэнергии, необходимой для производства на 1 т жидкого стекла, руб./т **75 руб./т** 10 кВт · 7,5 руб. = **75 руб./т**

В таблице 5.3 приведен расчет калькуляционной себестоимости с учетом основных затрат выпуска одной тонны КЖС исходя из производительности оборудования.

Таблица 5.3 – Калькуляция основных затрат на изготовление одной тонны КЖС

Статья	Ед. изм.	Сумма, руб.
1. Основные материалы (сырье)	руб.	31 396
2. Электроэнергия	руб.	75
3. Заработная плата с отчислениями	руб.	2285
4. Себестоимость одной тонны калиевого жидкого стекла	руб.	33756

Стоимость серийно выпускаемого КЖС компанией «Промстеклоцентр» в I-II квартале 2025 года формировалась в пределах 85 000–90 000 руб. за одну тонну продукции без учета логистических затрат на доставку продукции в адрес контрагента.

Стоимость предполагаемого к выпуску КЖС автоклавным гидротермальным способом формируется по основным затратам в пределах 30 000–35 000 руб. за одну тонну, что в несколько раз ниже закупочной стоимости товарно-выпускаемого продукта.

На основании вышевыполненных расчетов следует сделать вывод, что производство КЖС автоклавным гидротермальным способом является экономически эффективным с учетом затрат по основным статьям расходов.

5.5 Обоснование экономической целесообразности выпуска водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла

Расчет экономической эффективности проводили в сравнении с стоимостью, реализуемой на отечественном рынке краски по металлу марки ВД-КЧ-124, выпускаемой по техническим условиям многими производителями водно-дисперсных красок.

Для расчета экономической эффективности проведен анализ основных затрат на покупку исходных компонентов, электроснабжения, оплату труда с налоговыми

отчислениями с учетом среднестатистической производительности оборудования. Закупка нового оборудования в расчете не учитывалась.

Предварительные расчеты формировали исходя из производства одного килограмма водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Производственная программа по основным затратам рассчитывалась при применении диспергирующих установок по типу диссольверов для получения водно-дисперсных красок (ВДК) различного назначения с средними значениями производительности по выпуску продукции.

Производительность оборудования:

Выпуск краски (ВДК) (1 ч), кг 70

Выпуск краски (ВДК) в 1 смену (8 ч), кг $70 \text{ кг} \cdot 7 \text{ ч} = 490$

» » » за 2 смены (14 ч), кг 980

» » » за 1 месяц, кг $980 \text{ кг} \cdot 21 \text{ день} = 20\,580$

Годовая производительность(ВДК), кг $12 \text{ мес.} \cdot 20\,280 \text{ кг} = 246\,960$

При расчете нормы расходов компонентов (таблица 5.4) учитывалась стоимость КЖС, выпускаемого компанией «Промстеклоцентр» (в ценах I-II квартала 2025 г).

Расчет фонда заработной платы рабочих с учетом аналоговых начислений производился исходя из технических характеристик оборудования и, соответственно, формирования штатного расписания.

Таблица 5.4 – Нормы расхода исходных компонентов на 1 кг ЛКМ

Компонент	Содержание компонентов, %	Стоимость на 1 кг покрытия	Цена, руб/кг
КЖС	22	19.14	87.00
САД НОВОПОЛ 004А	15	40.50	270.00
Мел технический тонкодисперсный марки МТД-2	20	1.24	6.20
Оксид железа (III)	19	27.36	144.00
Сульфозетоксилат натрия (СЭ)	12	15.60	130.00
ПМС-400	7	11.90	170,00
Вода водопроводная	5	0.25	5.20
<i>Итого:</i>	100	115.99	

Фонд заработной платы рабочих

Количество работников, чел.	6
Количество рабочих дней в месяц.....	21
Средняя заработная плата работника за месяц, руб.	60 000
Фонд заработной платы в месяц, руб.	6 чел. · 60 000 руб. = 360 000
Налоговые отчисления на заработную плату ,руб.	
360 000 руб. · 43.2 % = 155 500 360 000: 20 580 кг = 17,49 руб./кг – заработная плата работников для производства 1 кг краски;	
Налоговые начисления для 1 кг краски, руб./кг 155 500 руб. : 20 580 кг = 7,55	
Энергозатраты рассчитывались с учетом потребления электрической энергии применяемого оборудования (диссольвера) на выпуск ВД ЛКМ.	
Установочная мощность диссольвера, кВт/ ч.....	28
Время работы диссольвера, ч	
за смену	7
за 2 смены	14
за месяц	21 раб. дней x 14 ч = 294
Расход электроэнергии в месяц, кВт/ч.....	294 ч x 28 кВт/ч = 8232 кВт
Расход на 1 кг краски, кВт/кг.....	8232 кВт : 20 580 кг = 0,40
Стоимость 1 кВт электроэнергии в час, руб.	7,50
стоимость электроэнергии на 1 кг краски, руб.	0,40 кВт · 7,50 руб. = 3,00

В таблице 5.5 приводится расчет общих производственных затрат на изготовление 1 (одного) килограмма ЛКМ с учетом использования серийно выпускаемого КЖС.

Стоимость серийно выпускаемой краски по металлу марки ВД-КЧ-124 колеблется в пределах 250–420 руб. за 1 (один) килограмм продукции без учета логистических затрат на доставку продукции в адрес контрагента.

Стоимость предполагаемого к выпуску ЛКМ по основным затратам формируется в пределах 150 руб. за 1 (один) килограмм, что значительно ниже продажной стоимости выпускаемого отечественным производственным сектором из серии водно-дисперсных красок по металлу.

Таблица 5.5 – Калькуляция затрат на изготовление 1 кг ЛКМ

Статья	Ед. изм.	Норма расхода	Цена, руб	Сумма, руб
1. Основные материалы				
КЖС	кг	0.22	87.00	19.14
САД НОВОПОЛ004 А	кг	0.15	270.00	40.50
Мел МТД-2	кг	0.20	6.20	1.24
Оксид железа (III)	кг	0.19	144.00	27.36
СЭ	кг	0.12	130.00	15.60
ПМС-400	кг	0,07	170.00	11.90
Вода водопроводная	кг	0.05	5.20	0.25
2. Электроэнергия	кВт	0,40	7.5	3.00
3. Заработная плата с отчислениями	руб			
- основная заработная плата	руб			17,49
- отчисления	руб			7.55
Полная себестоимость	руб			144.03

В случае заинтересованности производителей водно-дисперсных красок можно рекомендовать дополнительно организацию производственного участка по выпуску КЖС, что еще дополнительно снизит себестоимость предполагаемых к выпуску ЛКМ в формате экономии затрат на стадии приобретения исходных сырьевых компонентов.

На основании вышевыполненных расчетов следует сделать вывод, что производство водно-дисперсионного лакокрасочного материала на основе калиевого жидкого стекла является экономически эффективным с учетом затрат по основным статьям расходов.

5.6 Выводы

1. Разработана принципиальная технологическая схема производства одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

2. Производство водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС состоит из следующих основных групп технологических операций: синтез КЖС; получение неотвержденной композиции пленкообразователя, состоящей из КЖС и САД; получение конечной композиции ЛКМ; розлив и фасовка.

3. Сравнительная оценка результатов разработанного и полученного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС показала полное соответствие требованиям нормативной документации (ГОСТ 52020-2003; ГОСТ 18958-73).

4. Разработаны технические условия, технологический регламент для производства лакокрасочного материала.

5. Оформлен патент на изобретение № 2542298 РФ «Защитно-декоративное силикатное покрытие».

6. Произведенный расчет стоимости основных затрат на выпуск одной тонны водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС и одной тонны непосредственно КЖС показал экономическую эффективность и целесообразность масштабирования производства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены коллоидно-химические особенности повышения адгезионно-когезионного взаимодействия, смачивающей способности и полноты растекания пленкообразователя на основе КЖС по подложке, влияющие на прочностные, водостойкие и пожаробезопасные свойства разрабатываемого состава водно-дисперсионного лакокрасочного материала.

Предложено решение научной задачи по получению водно-дисперсионного ЛКМ в одноупаковочном варианте на основе коллоидно-устойчивой (ζ -потенциал -49 мВ) композиции пленкообразователя с КЖС, обеспечивающий формирование защитно-декоративного покрытия с повышенной прочностью, твердостью, гидрофобностью и пожаробезопасностью.

Установлены коллоидно-химические закономерности изменения поверхностных характеристик композиции пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии, заключающиеся в синергетическом снижении поверхностного натяжения плёнкообразователя (с $83,5$ до $25,1$ мН/м) и краевого угла смачивания (с $57,3^\circ$ до $38,4^\circ$) при увеличении доли полимерной составляющей.

Выявлена зависимость адгезионно-когезионного баланса в системе «пленкообразователь-подложка» от соотношения калиевого жидкого стекла и стирол-акриловой дисперсии в композиции, которая характеризуется тем, что при снижении доли калиевого жидкого стекла происходит непропорциональное снижение работы когезии (с 167 до $50,2$ мН/м) относительно снижения работы адгезии (с $128,7$ до $44,4$ мН/м).

Определено улучшение смачивающе-растекающих свойств связующего на границе раздела межфазового взаимодействия в системе «пленкообразователь-подложка»: увеличение коэффициента смачивания (с $0,77$ до $0,88$) и снижение отрицательного значения коэффициента растекания Гаркинса (с $-38,3$ до $-5,7$ мН/м).

В качестве пленкообразователя для ЛКМ разработана композиция на основе КЖС (50 масс. %) и САД НОВОПОЛ 004А (50 масс. %). Применение КЖС с сили-

катным модулем 3,48 и плотностью 1,24 г/см³ обуславливает формирование системы со следующими реологическими и адгезионными параметрами: поверхностное натяжение 40,8 мН/м, $\cos\theta = 0,74$, работа адгезии 71,1 мН/м, работа когезии 81,6 мН/м, коэффициент смачивания 0,87, коэффициент растекания Гаркинса -10,4 мН/м.

Предложен состав пленкообразователя на основе калиевого жидкого стекла, обладающий бактерицидными свойствами в отношении патогенных бактерий *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli*. Выявлено соотношение КЖС: САД НОВОПОЛ 004А в разведении 9:1 с содержанием пиритиона цинка 1 масс. %.

Разработан состав водно-дисперсионного ЛКМ на основе калиевого жидкого стекла. Лакокрасочный материал включает: дисперсионную среду – КЖС – 22 масс. %, САД НОВОПОЛ 004А – 15 масс. %, вода – 5 масс. %; дисперсную фазу – наполнители: технический тонкодисперсный мел марки МТД-2 – 20 масс. %, оксид железа (III) – 19 масс. %; диспергатор- поверхностно-активное вещество (ПАВ) 10 %-й раствор сульфэтоксилат натрия (СЭ) – 12 масс. %; гидрофобизатор – полиметилсилоксан марки ПМС-400 – 7 масс. %.

Предложена технологическая схема производства одноупаковочного водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Обоснована экономическая эффективность и целесообразность масштабирования производства водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

Теоретические положения диссертационной работы, результаты экспериментальных исследований могут быть **рекомендованы** для внедрения на предприятиях по производству лакокрасочной продукции при производстве водно-дисперсионных материалов.

Перспективы дальнейших исследований целесообразно рассматривать в направлении: прогнозирования, направленного регулирования, оптимизации физико-химических, коллоидно-химических и механо-физических свойств водно-дисперсионного ЛКМ на основе КЖС.

УСЛОВНЫЕ ОБОЗНАЧЕНИЯ

ЗДП	- защитно-декоративное покрытие
КЖС	- калиевое жидкое стекло
САД	- стирол-акриловая дисперсия
ЛКМ	- лакокрасочные материалы
ВД	- водно-дисперсионные
ПАВ	- поверхностно-активное вещество
СЭ	- сульфэтоксилат натрия
ПАК	- полиакриловая кислота
ЦПХ	- цетилпиридиния хлорид
КФС	- креозол-формальдегидная смола
ЛСNa	- лаурилсульфат натрия
ПМС	- полиметисилоксан
ВМ	- вазелиновое масло

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Томашов, Н. Д.* Теория коррозии и коррозионностойкие конструкционные сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1986. – 359 с.
2. *Томашов, Н. Д.* Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
3. *Жук, Н. П.* Курс теории коррозии и защиты металлов / Н. П. Жук. – М.: Металлургия, 1974. – 472 с.
4. *Томашов, Н. Д.* Пассивность и защита металлов от коррозии / Н. Д. Томашов, Г. П. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 208 с.
5. *Улиг, Г. Г.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Ревиз; пер. с англ.; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
6. *Маршаков, И. К.* Анодное растворение и селективная коррозия сплавов / И. К. Маршаков, А. В. Введенский, В. Ю. Кондрашин, Г. А. Боков. – Воронеж: Изд-во ВГУ, 1988. – 208 с.
7. *Рейбман, А. И.* Защитные лакокрасочные покрытия / А. И. Рейбман. – Л.: Химия, 1982. – 320 с.
8. *Стойе Д.* Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг [и др.]; пер. с англ.; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2017. – 528 с.
9. *Смирнов, К. В.* Разработка композиционных материалов на основе соединений силиката натрия и каолина: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01 / Смирнов Константин Владимирович. – Иваново, 2007. – 22 с.
10. *Дюрягина, А. Н.* Разработка композиционных материалов на основе олифы и битума для антикоррозионной защиты металлоконструкций: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.06 / Дюрягина Анна Николаевна. – М., 2005. – 22 с.
11. Заявка 3020864 ФРГ, МКИ С 09 D 1/02, С 09 J 1/02. Клеевые и/или лакокрасочные композиции на основе растворов силикатов щелочных металлов / Friedemann W., Lauf B.; заявл. 02.06.80; опубл. 10.12.81. – РЖХ. – 1982. – 17Т610П.

12. *Корнеев, В. И.* Жидкое и растворимое стекло / В. И. Корнеев, В. В. Данилов. – СПб.: Стройиздат, 1996. – 216 с.
13. Пат. 2034810 Российская Федерация. Способ приготовления строительной силикатной краски / В. А. Игнатов, П. Б. Разговоров, С. М. Алексеев и др.; опубл. 10.05.1995. – Бюл. № 13.
14. Пат. 2294947 Российская Федерация. Одноупаковочная силикатная краска / П. Б. Разговоров, А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев; опубл. 10.03.2007. – Бюл. № 7.
15. Пат. 2294946 Российская Федерация. Строительная силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. Ю. Прокофьев, А. П. Ильин, С. А. Малбиев; опубл. 10.03.2007. – Бюл. № 7.
16. Пат. 2041900 Российская Федерация. Силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. А. Игнатов, С. М. Алексеев и др.; опубл. 20.08.1995.
17. Пат. 2303492 Российская Федерация. Способ получения декоративно-защитных покрытий / А. И. Серебряков, Ю. В. Малов, А. Ю. Шагиев, И. И. Яманов; опубл. 27.07.2007. – Бюл. № 21.
18. Пат. 2147563 Российская Федерация. Защитное покрытие / И. Д. Кашеев, А. М. Непомилуев, В. В. Пакулин и др.; опубл. 20.04.2000.
19. Пат. 2272820 Российская Федерация. Краска силикатная / А. А. Гуляев, А. М. Непомилуев, К. Г. Земляной; опубл. 27.03.2006. – Бюл. № 9.
20. Пат. 2066336 Российская Федерация. Состав для получения защитного покрытия и способ получения защитного покрытия / Ю. Я. Полехин, Л. А. Попова, Г. П. Полехина и др.; опубл. 10.09.1996.
21. *Борсук, П. А.* Жидкие самоотвердеющие смеси / П. А. Борсук, А. М. Лясс. – М.: Машиностроение, 1979. – 255 с.
22. *Сычев, М. М.* Неорганические клеи / М. М. Сычев. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.
23. *Карасев, К. И.* Силикатные краски и их применение / К. И. Карасев // Строительные материалы. – 1960. – № 7. – С. 11–12.

24. *Айлер, Р.* Химия кремнезема: в 2 ч. / Р. Айлер; пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.
25. *Агафонов, Г. И.* Лакокрасочные материалы на основе растворимых силикатов / Г. И. Агафонов, В. И. Корнеев // Журн. Всесоюз. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1988. – Т. 33, Вып. 1. – С. 67–71.
26. *Везенцев, А. И.* Производство жидкого стекла одностадийным способом / А. И. Везенцев, Е. Е. Коломыцев, А. А. Везенцев, И. Д. Тарасова // Литейное производство. – 1994. – № 7. – С. 17.
27. *Мелконян, Р. Г.* Аморфные горные породы и стекловарение / Р. Г. Мелконян. – М.: НИА Природа: Хлебинформ, 2002. – 266 с.
28. *Мелконян, Р. Г.* Каназит – перспективное сырье для стекловарения / Р. Г. Мелконян // Стекло и керамика. – 2002. – № 9. – С. 21–25.
29. *Кудяков, А. И.* Технология получения легкого зернистого материала на основе микрокремнезема / А. И. Кудяков, Т. Н. Радина, Н. А. Свергузова // Строительные материалы. – 2002. – № 10. – С. 34.
30. *Везенцев, А. И.* Возможности применения жидкого стекла, изготовленного по новой энергосберегающей технологии / А. И. Везенцев, Е. Е. Коломыцев, П. В. Беседин, А. А. Везенцев // Строительные материалы. – 1994. – № 10. – С. 11–12.
31. *Генералов, Б. В.* Повышение эффективности производства жидкого стекла / Б. В. Генералов, Р. С. Афанасьев, О. В. Крифукс // Строительные материалы. – 2001. – № 3. – С. 40–41.
32. *Карнаухов, Ю. П.* Жидкое стекло из отходов магниевого производства для шлакощелочных и золощелочных вяжущих / Ю. П. Карнаухов, В. В. Шарова // Строительные материалы. – 1994. – № 11. – С. 14–15.
33. *Зайцева, Е. И.* Строительные безобжиговые композиты на основе боя технических стекол / Е. И. Зайцева // Российский химический журнал. – 2003. – Т. 47, № 4. – С. 26–31.
34. *Бабушкина, З. М.* Жидкое стекло в строительстве / З. М. Бабушкина. – Кишинев: Карта Молдовеняскэ, 1971. – 224 с.

35. Гидратированные силикаты натрия - новая продукция Волховского химического завода. Моносил - жидкое стекло в сухом виде [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.volvxz.ru/Monasil.htm>
36. Быстрорастворимый силикат натрия (сухое жидкое натриевое стекло) [Электронный ресурс]. – URL: <http://www.ecohim.spb.ru/Prod36.htm>
37. Рыжиков, И. В. Физико-химические основы формирования свойств смесей с жидким стеклом / И. В. Рыжиков, В. С. Толстой. – Харьков: Высшая школа, 1975. – 140 с.
38. Григорьев, П. Н. Растворимое стекло / П. Н. Григорьев, М. А. Матвеев. – М.: Гос. изд-во лит. по строит. материалам, 1956. – 443 с.
39. Фишман, И. Р. Обзорная информация. Современные способы производства жидкого стекла / И. Р. Фишман. – М.: ЦНИИТЭИтяжмаш, 1989. – 40 с. – Вып. 37.
40. Везенцев, А. И. Энергосберегающий синтез нанодисперсного аморфного силиката натрия для производства жидкого стекла / А. И. Везенцев, И. Д. Тарасова, Е. Л. Проскурина, А. П. Польшин // Стекло и керамика. – 2008. – № 8. – С. 3–7.
41. Везенцев, А. И. Гидротермальный синтез нанодисперсных аморфных силикатов щелочных металлов / А. И. Везенцев, О. И. Макридина // Нанотехнологии. – 2009. – № 1(2). – С. 28–32.
42. Агафонов, Г. И. Неорганические покрытия на основе растворов силикатов щелочных металлов / Г. И. Агафонов, В. С. Одляницкая, Э. Ф. Ицко и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1985. – № 4. – С. 44–48.
43. Наница, К. Общая химия / К. Наница; пер. с румын. – М.: Мир, 1968. – 813 с.
44. Vail, J. G. Soluble Silicates: in 2 vol./J. G. Vail. – N. Y.: Reinhold, 1952. – vol. 1, 158 p.
45. Vail, J. G. Soluble Silicates: in 2 vol./J. G. Vail. – N. Y.: Reinhold, 1952 – vol. 2, p. 456 p. 549 p.
46. Туров, В. В. Кластеризация воды, связанной в системе нанокремнезем – органические растворители / В. В. Туров, Л. П. Морозова, А. А. Турова, В. М.

- Гулько // Химия, физика и технология поверхности. – 2012. – Т. 3, № 3. – С. 237–246.
47. *Перлин, В. Д.* Оптимальное значение силикатного модуля жидкого стекла для получения водо- и атмосферостойких покрытий на асбестоцементе / В. Д. Перлин, Ю. Д. Строгонов, С. И. Казанцева, В. В. Водолазкин // Строительные материалы. – 1982. – № 7. – С. 21–22.
48. *Чумаченко, Е. В.* Высокоотражающие композиции и покрытия на основе щелочных силикатов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.17.11 / Чумаченко Евгений Владимирович. – СПб., 1994. – 19 с.
49. *Строгонов, Ю. Д.* Технология асбестоцементных листов с покрытием на основе жидкого стекла / Ю. Д. Строгонов, С. И. Казанцева, В. Д. Перлин и др. // Строительные материалы. – 1977. – № 10. – С. 15–16.
50. *Казанцева, С. И.* Композиции на основе жидкого стекла / С. И. Казанцева, Ю. Д. Строгонов // Строительные материалы. – 1980. – № 11. – С. 12–13.
51. *Казанцева, С. И.* Возможность значительного расширения ассортимента и увеличения выпуска асбестоцементных изделий с силикатным покрытием / С. И. Казанцева, Ю. Д. Строгонов, Я. Т. Беркович // Исследования асбестоцементного производства: сб. науч. тр. – М., 1991. – С. 94–99.
52. *Гершкович, Б. М.* Установка для приготовления силикатных красок / Б. М. Гершкович, И. Л. Рубин // Строительные материалы. – 1963. – № 5. – С. 31–32.
53. *Валиева, З. З.* Огнезащитные краски / З. З. Валиева, И. А. Абдулин, Н. Х. Валеев // Вестник КазГУ. – 2010. – № 7. – С. 373–379.
54. *Казанская, Л. И.* Разработка огнезащитного покрытия для деревянных конструкций / Л. И. Казанская, И. А. Абдулин, Н. Х. Валеев // Вестник КазГУ. – 2010. – № 11. – С. 67–74.
55. *Гришина, А. Н.* Усадочные деформации радиационно защитных строительных материалов на основе жидкого стекла / А. Н. Гришина, Е. В. Королев, М. С. Хлыстунов // Строительные материалы. – 2010. – № 6. – С. 59–61.
56. *Иванов, В. В.* Повышение долговечности работы стальных деталей узлов трения путём создания композиционного покрытия в водно-модифицирующем

- растворе на основе силиката натрия / В. В. Иванов, И. Н. Щербаков, А. В. Иванов // Известия высших учебных заведений. Северо-Кавказский регион. Серия: Технические науки. – 2010. – № 1. – С. 84–87.
57. Пат. 2355725 Российская Федерация. Композиционный материал для покрытий / А. И. Тверитинов, А. С. Малюгин, Н. В. Давыдкин; опубл. 20.05.2009.
58. Пат. 2381197 Российская Федерация. Огнезащитный состав для древесины и металла / С. Н. Вершинин, Т. С. Вершинина, К. С. Вершинин; опубл. 10.02.2010.
59. Пат. 2223244 Российская Федерация. Способ приготовления силикатной огнезащитной композиции / В. Ю. Зелинский, Е. Г. Авакумов, Н. В. Еремина; опубл. 10.02.2002.
60. *Дементьев, С. Т.* Органосиликатные материалы / С. Т. Дементьев, Н. П. Харитонов, В. А. Кротиков и др. // Строительные материалы. – 1981. – № 12. – С. 10–13.
61. Пат. 2089580 Российская Федерация. Состав для защитного покрытия / А. А. Некрасов; опубл. 10.09.1997.
62. *Карасев, К. И.* Гидрофобизация силикатных красок кремнеорганическими соединениями / К. И. Карасев, З. В. Курочкин // Строительные материалы. – 1962. – № 3. – С. 32–33.
63. *Альбертинский, Г. П.* Влияние ПАВ на некоторые свойства жидких стекол / Г. П. Альбертинский, Х. Ю. Дельгадилью, Г. И. Агафонов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1988. – № 5. – С. 17–18.
64. Пат. 2097356 Российская Федерация. Композиция для защитно-декоративного покрытия / Э. М. Варенкова; опубл. 27.11.1997.
65. *Стойе, Д.* Краски, покрытия и растворители / Д. Стойе, В. Фрейтаг; пер. с англ.; под ред. Э. Ф. Ицко. – СПб.: Профессия, 2007. – 528 с.
66. *Лазарев, Н.В.* Вредные вещества в промышленности: справ. для химиков, инженеров и врачей: в 3 т. / под ред. Н. В. Лазарева. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3: Неорганические и элементоорганические соединения. – 608 с.

67. Histolith. Обзор систем и материалов: [рекламный буклет]. – Германия: CAPAROL, Farben Lacke Bautenschutz GmbH, [б. г.]. – 28 с.
68. *Калинская, Т. В.* Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности / Т. В. Калинская, А. С. Дринберг, Э. Ф. Ицко. – М.: ЛКМ-пресс, 2011. – 184 с.
69. *Климанова, Е. А.* Силикатные краски / Е. А. Климанова, Ю. А. Барщевский, И. Я. Жилкин. – М.: Стройиздат, 1968. – 88 с.
70. Пат. 2442811 Российская Федерация. Композиция для покрытия металлических подложек / В. Браун, П. Э. Джексон, А. Д. Рейд, П. Г. Й. Гринвуд; опубл. 20.02.2012.
71. Patent Application No. 2684374. Coating composition for metal substrates / P. A. Jackson, V. Browne, A. J. Reid, P. H. J. Greenwood.
72. Пат. 2139309 Российская Федерация. Водно-дисперсионная краска / В. Л. Аброщиков, О. Ю. Никишин, Р. В. Соловьев и др.; опубл. 10.10.1999.
73. *Сураев, В.* Гидрофобизация. Теория и практика. Часть 1 / В. Сураев // Технологии строительства. – 2002. – № 1(17). – С. 120–121.
74. *Багдасаров, А.* Специальные декоративно-защитные материалы Caparol для железобетона [Электронный ресурс] // Строительство и недвижимость. – 2004. – № 11а. – URL: <http://www.nestor.minsk.by/sn/2004/11a/sn411a09.html>
75. Заявка на пат. 95104422 Российская Федерация. Состав для декоративного защитного покрытия / А. И. Козловский, Р. А. Козловский и др.; заявл. 20.04.1996.
76. Пат. 2216558 Российская Федерация. Композиция для защитно-декоративного покрытия / М. С. Гаркави, Н. И. Зубулина; опубл. 20.11.2003.
77. Пат. 2160753 Российская Федерация. Композиционная силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. А. Игнатов, С. М. Алексеев и др.; опубл. 20.12.2000.
78. Пат. 2139264 Российская Федерация. Композиция для отделки поверхности / О. В. Мелешкина, Н. А. Машкин, В. М. Хрулев ; опубл. 10.10.1999.
79. Пат. 2036212 Российская Федерация. Грунтовка / В. М. Киселев, И. Н. Кузнецова, В. С. Соболев и др.; опубл. 27.05.1995.

80. *Ленченкова, Л. Е.* Повышение нефтеотдачи пластов физико-химическими методами / Л. Е. Ленченкова. – М.: Недра-Бизнесцентр, 1998. – 394 с.
81. Пат. 2285681 Р ос. Федерация. Силикатная смесь / В. Т. Ерофеев, В. Ф. Смирнов, Е. В. Завалишин и др.; опубл. 20.10.2006.
82. Пат. 2245861 Российская Федерация. Жидкостекольная композиция / Ю. Г. Иващенко, Р. В. Фимин; опубл. 10.02.2005.
83. Заявка 94005044 Российская Федерация. Композиция для огнезащитного покрытия / Э. М. Веренкова; заявл. 27.09.1995.
84. *Никитин, М. К.* Химия в реставрации: справ. изд. / М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. – Л.: Химия, 1990. – 304 с.
85. *Пономаренко, О. И.* Опыт изготовления отливок на основе жидкого стекла с использованием АЦЭГ / О. И. Пономаренко, А. М. Каратеев, Н. С. Евтушенко, Т. В. Берлизева // *Металл и литье Украины.* – 2011. – № 11. – С. 20–23.
86. Пат. 2315073 Российская Федерация. Состав для получения огнезащитного покрытия / И. А. Абдуллин, Н. Х. Валеев, Г. С. Дьяконов, Р. Н. Минниханов; опубл. 20.01.2008.
87. Пат. 2154041 Российская Федерация. Состав для получения огнезащитного покрытия / Н. Х. Валеев, А. М. Новцов, Р. М. Сулейманов, Р. Х. Арсланов; опубл. 10.08.2000.
88. ГОСТ 18958-73. Краски силикатные. – Введ. 1974-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 10 с.
89. Пат. 2007430 Российская Федерация. Силикатная краска / Л. Г. Матвеев, В. В. Лазарева, В. Г. Шкуро, А. И. Федотов; опубл. 15.02.1994.
90. Заявка 94032085 Российская Федерация. Латексная композиция для окраски / К. К. Мороз, В. В. Шугуров, Н. И. Сизова, И. П. Миронова; заявл. 10.03.1997.
91. Пат. 2043375 Российская Федерация. Силикатная краска / М. Ю. Гизатуллина, В. В. Васильев, О. Е. Яценко; опубл. 10.09.1995.
92. Пат. 2071491 Российская Федерация. Композиция для получения огнезащитного покрытия / Э. М. Веренкова; опубл. 10.01.1997.

93. Пат. 2034815 Российская Федерация. Композиция для огнезащитного покрытия / Э. М. Варенкова, Т. В. Козлова, А. Б. Шолохова; опубл. 10.05.1995.
94. Заявка 94044272 Российская Федерация. Композиция для огнезащитного покрытия / Э. М. Веренкова; заявл. 27.09.1996.
95. Заявка 94012048 Российская Федерация. Защитно-декоративное покрытие / Э. М. Веренкова; заявл. 10.11.1995.
96. *Кирилишин, В. П.* Кремнебетон / В. П. Кирилишин. – Киев: Будівельник, 1975. – 152 с.
97. *Алимов, С. А.* Повышение водосолестойкости полимерсиликатных композиций / С. А. Алимов // *Строительные материалы*. – 1979. – № 10. – С. 13–14.
98. Пат. 2041900 Российская Федерация. Силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. А. Игнатов, С. М. Алексеев и др.; опубл. 20.08.1995.
99. Пат. 2294947 Российская Федерация. Одноупаковочная силикатная краска / П. Б. Разговоров, А. П. Ильин, В. Ю. Прокофьев; опубл. 10.03.2007.
100. *Рейбман, А. И.* Защитные лакокрасочные покрытия / А. И. Рейбман. – 5-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1982. – 320 с.
101. *Антропов, Л. И.* Теоретическая электрохимия / Л. И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
102. *Григорьев, В. П.* Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В. П. Григорьев, В. В. Экилис. – Ростов н/Д: Изд-во РГУ, 1978. – 184 с.
103. *Колотыркин, Я. М.* Металл и коррозия / Я. М. Колотыркин. – М.: Metallургия, 1985. – 88 с.
104. *Каверинский, В. С.* Цинкнаполненные неметаллические покрытия / В. С. Каверинский // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2009. – № 1–2. – С. 76–77.
105. *Кулешова, И. Д.* Металлосодержащие ЛКМ нового поколения для длительной защиты от коррозии. Продолжение / И. Д. Кулешова // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2009. – № 10. – С. 23–28.
106. *Бабкин, О. Э.* Цинконаполненные грунты – оптимизация строения / О. Э. Бабкин // *Лакокрасочные материалы и их применение*. – 2010. – № 3. – С. 16–17.

107. ГОСТ 15140-78. Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии. – Введ. 1979-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1978. – 15 с.
108. ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе. – Введ. 1975-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1973. – 7 с.
109. ГОСТ 20.57.406-81. Комплексная система контроля качества. Изделия электронной техники, квантовой электроники и электротехнические. Методы испытаний. – Введ. 1982-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1981. – 120 с.
110. *Каверинский, В. С.* Цинкнаполненные материалы - от микро к нано / В. С. Каверинский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2010. – № 3. – С. 28–30.
111. *Замоткин, А. П.* Морская практика для матроса / А. П. Замоткин. – М.: Транспорт, 1985. – 272 с.
112. *Аратова, Е. М.* Металлонаполненные защитные покрытия / Е. М. Аратова, А. М. Бограчев, Ю. И. Куделин и др. – М.: НИИТЭХИМ, 1980. – 34 с. – (Сер.: Противокоррозионная защита в химической промышленности).
113. *Кулешова, И. Д.* Металлосодержащие ЛКМ нового поколения для длительной защиты от коррозии / И. Д. Кулешова // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2009. – № 9. – С. 34–42.
114. *Лендова, Н. А.* Краски на основе жидкого стекла / Н. А. Лендова, Т. А. Коробцева, Г. В. Погребницкая и др. // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1989. – № 3. – С. 101–103.
115. *Крутько, Э. Т.* Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий: учеб. пособие / Э. Т. Крутько, Н. Р. Прокопчук. – Мн.: БГТУ, 2004. – 314 с.
116. *Индейкин, Е. А.* Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
117. *Пчельников, Н.А.* Наномодифицированные лакокрасочные материалы для защиты строительных металлических конструкций: дис. ... д-р техн. наук: 2.1.5 / Пчельников Александр Владимирович. – Новосибирск, 2024. – 72–73 с., 91–92 с.

118. Классификация красок для внутренних работ [Электронный ресурс]. – URL: <http://ecora.ru/stati/klassifikaciya-krasok-dlya-vnutrennix-rabot.htm>
119. Пат. 2160753 Российская Федерация. Композиционная силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. А. Игнатов, С. М. Алексеев и др.; опубл. 20.12.2000.
120. ГОСТ 22551-77. Песок кварцевый, молотые песчаники, кварцит и жильный кварц для стекольной промышленности. Технические условия. – Введ. 1979-01-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. – 16 с.
121. ГОСТ 24363-80. Реактивы. Калия гидроокись. Технические условия. – Введ. 1980-12-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2008. – 8 с.
122. ТУ 5743-020-05346453-2008. Мел природный тонкодисперсный марки МТД-2. – Введ. 2008-01-01. – [Б. м.], 2008.
123. ГОСТ 4173-77. Железа окись. Технические условия. – Введ. 1979-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1977. – 12 с.
124. ТУ 2121-083-05800142-2001. Сульфаминовая кислота. – Введ. 2001-01-01. – [Б. м.], 2001.
125. ТУ 2642-001-33813273-97. Стандарт-титр реактива соляной кислоты 0,1 н. – Введ. 1997-01-01. – [Б. м.], 1997.
126. ТУ 20.59.59-008-62931140-2018. Стандарт-титр реактива соляной кислоты 1н. – Введ. 2018-01-01. – [Б. м.], 2018.
127. ТУ 6-09-1386-76. Индикатор бромкрезоловый пурпуровый, чда ф, 0,050. – Введ. 1976-01-01. – [Б. м.], 1976.
128. ГОСТ 4463-76. Реактивы. Натрий фтористый. Технические условия. – Введ. 1977-07-01. – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 20 с.
129. ТУ 2483-077-057766801-98. Неонолы. Технические условия. – Введ. 1998-01-01. – [Б. м.], 1998.
130. ГОСТ 20907-2016. Смолы фенолформальдегидные жидкие. Технические условия. – Введ. 2016-11-22. – М.: Стандартиформ, 2017. – 20 с.
131. ГОСТ 9805-84. Спирт изопропиловый. Технические условия. – Введ. 1984-08-28. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. – 14 с.

132. ГОСТ 130032-77. Жидкости полиметилсилоксановые. Технические условия. – Введ. 1979-01-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. – 17 с.
133. ГОСТ 51232-98. Вода питьевая. Общие требования к организации и методам контроля качества. – Введ. 1999-07-01. – М.: Госстандарт России, 1998. – 240с.
134. ГОСТ 18958-73. Краски силикатные. – Введ. 1974-01-01. – М.: Гос. ком. Совета Министров СССР по делам строительства, 1973. – 10 с.
135. ГОСТ 13078-81. Стекло натриевое жидкое. Технические условия. – Введ. 1982-01-01. – М.: Стандартиформ, 2005. – 14 с.
136. ГОСТ 1770-74. Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия. – Введ. 1976-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 22 с.
137. ГОСТ 9.303-80. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия металлические и неметаллические неорганические. Общие требования к выбору. – Введ. 1985-01-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2008. – 146 с.
138. ГОСТ Р 52020-2003 Материалы лакокрасочные водно-дисперсионные. Общие технические условия – Введ. 2004-01-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 2003. – 15 с.
139. ГОСТ 31974-2012. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня. — Введ. 2014-01-01. — М.: Стандартиформ, 2013. — IV, 13 с.
140. ГОСТ 12.1.044-89. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения. – Введ. 1991-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 100 с.
141. ГОСТ 16976-71. Покрытия лакокрасочные. Метод определения степени меления. – Введ. 1972-01-01. – М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. – 6 с.
142. ГОСТ 8832-76. Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытаний. – Введ. 1977-01-01. – М.: Стандартиформ, 2006. – 14 с.

143. *Перистый, В. А.* Сульфополиэтиленгликоли на основе неонола - активная основа шампуней / В. А. Перистый, Л. Ф. Перистая // Химическая промышленность сегодня. – 2012. – № 8. – С. 36–39.
144. *Везенцев, А. И.* Исследования в системе MgO-SiO₂-H₂O с целью синтеза хризотил-асбеста для технических целей: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11 / Везенцев Александр Иванович. – Белгород, 1979. – 185 с.
145. *Вукалович, М. П.* Теплофизические свойства воды и водяного пара / М. П. Вукалович. – М.: Машиностроение, 1967. – 159 с.
146. *Самойлович, Л. А.* Зависимости между давлением, температурой и плотностью водно-солевых растворов / Л. А. Самойлович. – М.: Недра, 1969. – 46 с.
147. *Везенцев, А.И.* Синтез нанокластеров аморфных гидросиликатов калия для композиционных материалов защитно-декоративного назначения / А.И. Везенцев, О.Н. Макридина, **В.Н. Богданов** // Наука и современность – 2010: сборник материалов III Международной научно-практической конференции: в 3 ч. / под общ. ред. С.С. Чернова. – Новосибирск: Изд-во ЦРСН, 2010. – Ч. 3. – С. 52–57.
148. *Бакирова, Е. В.* Особенности противокоррозионной защиты внутренних поверхностей стальных резервуаров, эксплуатирующихся с авиационным керосином [Электронный ресурс] / Е. В. Бакирова, Т. В. Варагина, Ю. Е. Пичугин и др. // Росрезерв. – URL: <http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru>
149. **Богданов, В.Н.** Коллоидно-химические свойства неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / В.Н. Богданов, О.А. Воронцова, А.И. Везенцев // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 1–2. – С. 70–73.
150. **Богданов, В. Н.** Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу / В. Н. Богданов, В. А. Перистый, А. И. Везенцев и др. // Химическая промышленность. – 2013. – № 6. – С. 7–11.

151. **Богданов В.Н.** Повышение качества защитных силикатных покрытий по металлу / В.Н. Богданов, В.А. Перистый, А.И. Везенцев, Л.Ф. Перистая // Научные ведомости Белгородского государственного университета. Серия Естественные науки. – 2014. – № 10 (181). Выпуск 27. – С. 121–124.
152. *Сапронова, Ж.А.* Зависимость работы адгезии и коэффициента смачивания от состава неотвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / Ж.А. Сапронова, Л.Х. Загороднюк, Р.Р. Гафаров, **В.Н. Богданов** // Рациональное использование природных ресурсов и переработка техногенного сырья: фундаментальные проблемы науки, материаловедения, химия и биотехнология: сборник докладов Международной научной конференции, 2–6 июня 2025 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2025. – С. 329–332.
153. **Богданов, В.Н.** Коллоидно-химические аспекты повышения прочности защитно-декоративных силикатных покрытий по стали / В.Н. Богданов, В.А. Перистый, А.И. Везенцев, Л.Ф. Перистая // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2025. – №1–2. – С. 49–56.
154. *Пащенко, А. А.* Кремнеорганические защитные покрытия / А. А. Пащенко, М. Г. Воронков. – Киев: Техніка, 1969. – 252 с.
155. *Ogden, D.* Требования европейской директивы к маркировке биоцидов для лакокрасочных покрытий / D. Ogden // Лакокрасочная промышленность. – 2011. – № 6. – С. 54–57.
156. *Orgen, D.* In-film protection - algacide/fungicide ZOE Dispersion: information bulletin/ D. Orgen; Arch UK Biocides Limited.
157. Пат. 2160753 Российская Федерация. Композиционная силикатная краска / П. Б. Разговоров, В. А. Игнатов, С. М. Алексеев и др.; опубл. 20.12.2000. – Бюл. № 35.
158. *Николаев, М. П.* Рациональная антибактериальная терапия воспалительных заболеваний в оториноларингологии на современном этапе / М. П. Николаев // Русский медицинский журнал. Болезни дыхательных путей. Оториноларингология. – 2006. – № 22. – С. 1632–1636.

159. *Каманин, Е. И.* Инфекции верхних дыхательных путей и ЛОР-органов [Электронный ресурс] / Е. И. Каманин, О. У. Стецюк // Практическое руководство по антиинфекционной химиотерапии / под ред. Л. С. Страчунского, Ю. Б. Белоусова, С. Н. Козлова. – URL: <http://www.antibiotic.ru/ab/085-89.shtml>
160. *Шаповал, О. Г.* Влияние доксорубина и антибиотиков на динамику развития популяций *Staphylococcus aureus* и *Escherichia coli* / О. Г. Шаповал // Саратовский научно-медицинский журнал. – 2010. – Т. 6, № 1. – С. 40–42.
161. Бактерии заражающие кровь [Электронный ресурс]. – URL: <http://laboratories.com.ua/201108021308/bakterii-zarazhayuschie-krov.html>
162. *Медянцева, Э. П.* Амперометрические иммуноферментные сенсоры для биомедицинских исследований и определений / Э. П. Медянцева, Г. К. Будников // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 25, № 8. – С. 9–19.
163. *Бакирова, Е. В.* Особенности противокоррозионной защиты внутренних поверхностей стальных резервуаров, эксплуатирующихся с авиационным керосином [Электронный ресурс] / Е. В. Бакирова, Т. В. Варагина, Ю. Е. Пичугин и др. // Росрезерв. – URL: <http://www.rosreserv.ru/docs/document/show/ru.893.1.htm>
164. *Навашин, С. М.* Методы определения концентрации антибиотиков в биологических жидкостях и тканях / С. М. Навашин, И. П. Фомина // Рациональная антибиотикотерапия: справ. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Медицина, 1982. – С. 450–496.
165. *Черний, Ю. В.* Выявление биологической активности и иммунохимическое определение полизамещенных кетонов / Ю. В. Черний, Е. А. Зинина, Г. Л. Бурьгин // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т. 26, № 12. – С. 10–15.
166. **Богданов, В.Н.** Бактерицидное действие экспериментального композиционного материала защитно-декоративного назначения / В.Н. Богданов, В.Д. Буханов, А.И. Везенцев, О.А. Воронцова // Бутлеровские сообщения – 2013. – Т. 34, № 5. – С.100–105.

167. **Богданов, В.Н.** Антибактериальное силикатное покрытие для металлических изделий / В.Н. Богданов, И.В. Старостина // Актуальные аспекты и перспективы развития современной биотехнологии: сборник докладов II Международной научной конференции – Белгород, 25–27 марта 2025 г. – Белгород: Изд-во БГТУ, 2025. – С. 174–180.
168. **Богданов, В.Н.** Оптимизация состава силикатного покрытия с биоцидными свойствами для металлических изделий / В.Н. Богданов, И.В. Старостина, А.И. Везенцев // INNOVATIONS IN LIFE SCIENCES: сборник материалов VII международного симпозиума, г. Белгород, 21–23 мая 2025г. – Белгород: Издательский дом «БелГУ», 2025. – С. 261–263.
169. **Богданов, В.Н.** Производство мела в ЗАО АППК «БЕЛСЕЛЬХОЗИНВЕСТ» / В.Н. Богданов, О.А. Воронцова, А.И. Везенцев // Сорбенты как фактор качества жизни и здоровья: материалы IV Международной конференции г. Белгород, 24–28 сентября 2012 года. – Белгород: Издательский дом «Белгород» 2012. – С. 17–22.
170. **Пат. на изобретение 2542298 Российская Федерация.** Защитно-декоративное силикатное покрытие // В.А. Перистый, **В.Н. Богданов**, А.И. Везенцев, Л.Ф. Перистая: Заявитель и патентообладатель: НИУ БелГУ – № 2013116606; заявл. 11.04.2013; опубл. 20.02.2015. – 8 с.

Автор благодарит д-ра техн. наук, проф., А.И. Везенцева, д-ра техн. наук, проф. Л.Х. Загороднюк, канд. техн. наук, доц. В.А. Перистого, канд. ветер. наук, доц. В.Д. Буханова за конструктивные предложения, ценные советы, замечания и помощь при выполнении работы.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А. Титульный лист технических условий «Краски водно-дисперсные
BAU SCHAFT» (изменения 1)

ОКП 23 16 00

«СОГАСОВАНО

Санитарно-эпидемиологическое

Заключение №31.БО.17.231. Т.001388.09.09

Выданное Управлением Федеральной службы

По надзору в сфере защиты прав потребителей

и благополучия человека по Белгородской области

Группа Л-18

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора

ООО «ТПК» «Мелпром»

Журавлев Д.И.

«02» апреля 2025 г.



«Краски водно-дисперсные BAU SCHAFT»

Технические условия

ТУ 2316-004-74418560-2009

(изменения 1)

Дата введения 02.04.2025 г.

Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАНО:

Главный технолог

 Воронцова О.А.

Инженер

 Богданов В.Н.

Приложение Б. Титульный лист технологического регламента «Производства водно-дисперсных красок строительного и специального назначения ВАU SCHAFT» (изменения 1)

ООО «ППК»Мелпром»

«УТВЕРЖДАЮ»

Зам. директора

ООО «ППК»Мелпром»

Журавлев Д.И.



Технологический регламент
Производство водно-дисперсных красок строительного и
специального назначения «ВАU SCHAFT»
(изменения 1)

Дата введения: 02.04.2025 г.

Без ограничения срока действия

РАЗРАБОТАНО:

Главный технолог

Воронцова О.А

Инженер

Богданов В.Н.

с. Гостищево

Приложение В. Акт о выпуске полупромышленной партии защитно-декоративного покрытия по стальным конструкциям на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла



Директор

ООО «Белрегионцентр»

С.Н. Масальтин

«16» апреля 2025 г.

Акт

о выпуске полупромышленной партии защитно-декоративного покрытия по стальным конструкциям на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла

г. Старый Оскол

Мы, нижеподписавшиеся, представители ООО «Белрегионцентр»: заместитель директора по производству Любина С. Г., главный технолог производства Гирченко Т.О., исполнитель Богданов В.Н. составили настоящий акт о том что с 09.04.25 по 11.04.25 на предприятии была выпущена полупромышленная партия защитно-декоративного покрытия по стальным конструкциям на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла в объеме 100 кг и испытана в соответствии с требованиями ГОСТ Р 52020-2003 «Материалы лакокрасочные водно-дисперсные .Общие технические условия».

Результаты испытаний полученного защитно-декоративного покрытия по стальным конструкциям на основе коллоидных растворов калиевого жидкого стекла показали следующие характеристики:

Условная вязкость по вискозиметру типа ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм при температуре (20±0.5)°С, с ГОСТ 8420-74	16
Массовая доля нелетучих веществ, %ГОСТ 17537 р.1	50
рН краски, п .9.4 ГОСТ 52020	6,6 - 9,5
Степень перетира, мкм ГОСТ 6589	40
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² ГОСТ 8784-75	190 - 240

Продолжение приложения В

Время высыхания до степени 3 при температуре $(20 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$, м ГОСТ 19007	60
Стойкость покрытия к статическому воздействию воды при температуре $(20 \pm 0,5) \text{ }^\circ\text{C}$, ч ГОСТ 9.403-80	48
Смываемость пленки, $\text{г}/\text{м}^2$ П 9.5 ГОСТ 52020	3,5

Зам. директора по производству



Любина С.Г.

Главный технолог производства



Гирченко Т.О.

Исполнитель



Богданов В.Н.