

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА

Г. І. ГУРІНА

НОВІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
освітнього рівня «магістр» за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2020

Гуріна Г. І. Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення : конспект лекцій (для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія) / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків: ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2020. – 90 с.

Автор: Г. І. Гуріна

Рецензент

О. О. Мураєва, канд. хім. наук, доцент Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано кафедрою хімії та інтегрованих технологій, протокол № 5
від 15.10.2019.*

ЗМІСТ

Вступ.....	4
1 Наноконпозиційні матеріали.....	6
1.1 Основні поняття та відомості про хронологію нанопрямую.....	7
1.2 Способи одержання наноструктурованих елементів.....	12
1.3 Класифікація наноматеріалів.....	15
1.4 Наноконпозити на основі шаруватих алюмосилікатів.....	21
2. Бактерицидні матеріали.....	33
2.1 Пігменти для лакофарбових матеріалів, що не обрастають.....	35
2.2 Бактерицидні лакофарбові матеріали для захисту деревини.....	40
2.3 Нові біоактивні лакофарбові матеріали.....	41
2.4 Нанотехнології в хімії та технології нових бактерицидних матеріалів	43
3. Негорючі та теплоізоляційні матеріали.....	48
3.1 Вимоги до різних класів матеріалів за вогнестійкістю.....	49
3.2 Плівкотвірні речовини для інтумісцентних водно-дисперсійних матеріалів.....	52
3.3 Склад та призначення компонентів негорючих та інтумісцентних полімерних композиційних матеріалів.....	54
3.4 Сучасні технології одержання інтумесцентних та негорючих матеріалів.....	61
3.5 Алгоритми складання та принципи розробки рецептур нових інтумесцентних та негорючих полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення.....	63
3.6 Теплоізоляційні фарби.....	71
Список рекомендованої літератури.....	88

ВСТУП

Лекційний курс з дисципліни «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення» розроблений для студентів 1 курсу денної форми навчання освітнього рівня «магістр» за спеціальністю 161 – Хімічні технології та інженерія.

Мета курсу «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення» – надати студентам необхідні знання для формування компетентностей, що відповідають освітній програмі спеціальності та вивчення студентами основ складання рецептур важливіших типів нових полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення: пігментованих, водно дисперсійних, органорозчинних та матеріалів з високим вмістом нелетких речовин, засвоєння понять система покриттів, адитиви для одержання екологічно чистих матеріалів, охорони довкілля, а також виконання завдань переддипломної практики та кваліфікаційної роботи магістра у галузі хімічних технологій та інженерії.

Вивчення цієї дисципліни безпосередньо спирається на такі курси як Охорона праці та цивільний захист, Методологія наукових досліджень, Теорія та практика одержання хімічних речовин і матеріалів, Якість сировини та продукції хімічних технологій, Інноваційні технології у виробництві хімічних речовин та матеріалів, Енерго- та ресурсозбереження у хімічних виробництвах, Технологія виробництва хімічних речовин і матеріалів, Інноваційні матеріали та речовини в хімічній інженерії, Спеціальні методи досліджень структури та властивостей композиційних матеріалів, Природоохоронні технології виробництва композиційних матеріалів, Хімічні технології одержання лакофарбових покриттів. Результати вивчення цієї дисципліни призначені для застосування при виконанні завдань переддипломної практики та кваліфікаційної роботи магістра.

Полімерні композиційні матеріали спеціального призначення як теоретичну основу використовують хімію та фізику і технологію високомолекулярних сполук та наповнених полімерів та олігомерів, знання про зв'язок складу, будови і властивостей матеріалів. Для студентів спеціальності «Хімічні технології та інженерія» опанування дисципліною «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення» є умовою успішного оволодіння знаннями зі спеціальності і отримання якісної освіти.

Вивчення курсу «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення» спрямоване на засвоєння студентами провідних теорій, законів, понять, фактів про склад, будову, властивості полімерних композиційних матеріалів і закономірності зміни властивостей матеріалів в залежності від кількісного та якісного складу матеріалів; на формування вмінь проводити аналіз та розрахунки рецептур полімерних композиційних матеріалів; на здобуття спеціальних навичок з методів одержання та аналізу властивостей, на планування і проведення хімічного експерименту з дотриманням правил техніки безпеки.

Лекційний курс, згідно з робочою програмою навчальної дисципліни «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення», включає наступні теми: Наноконструкційні матеріали, основні поняття та відомості про хронологію нанопрямку, способи одержання наноструктурованих елементів, класифікація наноматеріалів, наноконструкти на основі шаруватих алюмосилікатів. У другій темі пробактерицидні матеріали надається характеристика необрастаючих матеріалів для захисту підводних частин морських суден, пігментів для таких матеріалів, нових добавок для бактерицидних матеріалів для захисту деревини, застосування нанотехнологій при одержання біоцидних лакофарбових матеріалів. Третя тема стосується нових інтумісцентних, негорючих та теплоізоляційних матеріалів, де сформульовані вимоги до різних класів матеріалів за вогнестійкістю, охарактеризовані властивості та хімічний склад плівкотвірних речовин для інтумісцентних водно-дисперсійних матеріалів, описані питання щодо складу та призначення функціональних пігментів та антипіренів, розглянути особливості технології одержання водно дисперсійних інтумісцентних матеріалів. У третій темі містяться алгоритми складання та принципи розробки рецептур нових інтумесцентних та негорючих полімерних композиційних матеріалів, інформація про теплоізоляційні лакофарбові матеріали з використанням скло та керамічних мікросфер.

Конспект лекцій призначений допомогти студентам у вивченні дисципліни при навчанні в умовах кредитно-модульної системи, що потребує від студента виконання значного обсягу самостійної роботи в процесі опанування навчальної дисципліни та підготовки до різних форм контролю – поточного, модульного, підсумкового.

1 НАНОКОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Композиційні матеріали, які являють собою гетерогенні системи, що містять, принаймні, одну фазу з розміром структурного елементу менше 100 нм називаються *нанокompозитними матеріалами*. Інноваційна економіка, що є характерною особливістю розвитку країн з високим рівнем промислового виробництва, передбачає впровадження перспективних розробок, принципово нових високих технологій у всіх сферах діяльності. Одним із пріоритетів розвитку науково-технічного прогресу в світі є нанотехнології. Це обумовлено тим, що, маючи структуру з високою питомою щільністю міжкристалітних границь, наноматеріали проявляють унікальні властивості. На основі використання наноматеріалів та нанотехнологій досягнуті вражаючі результати у біології, медицині, оптиці, мікроелектроніці.

Нині відбувається накопичення і теоретичне осмислення експериментальних результатів та пошук нових підходів до створення конструкційних наноматеріалів. В основу цих підходів ставиться завдання створення масивних об'єктів. З чого виходить, що такі матеріали мають бути побудовані за типом полікристалічних, багатофазних або композиційних систем зі збереженням у наноструктурному стані утворюючих морфологічних елементів. Останні, на відміну від морфологічних мікроелементів, мають, передусім, особливу структуру.

У зв'язку з цим, у провідних промислово-розвинених країнах світу пріоритетними напрямками розвитку фундаментальних і прикладних досліджень передбачена розробка матеріалознавчих основ наноконструкційних матеріалів і технологій. Завдяки їх унікальним функціональним властивостям у всьому світі проводяться інтенсивні дослідження в галузі технології, фізики й хімії фулеренів, атомних кластерів, нанотрубок, квазікристалів, високоентропійних сплавів та ін.

Для вирішення завдань практичного застосування нанооб'єктів і систем з раніше невідомими властивостями як можливі пріоритети виділяються такі:

- нетрадиційні види симетрії, у тому числі, зі структурою, яка динамічно перебудовується;
- залежність властивостей матеріалів і систем від характеристик розмірів і композиційно-структурної організації (нано- і метаматеріали);
- збір і концентрацію різних видів енергії;
- передача на основі синергетичних процесів енергії, заряду й інформації;

- «управління» в широкому діапазоні довжин хвиль і енергій фізичними полями, у тому числі локально-селективне;
- самоформування, самовпорядкування і самоорганізацію; молекулярне розпізнавання об'єктів як базис селективності та вибіркості процесів;
- конвергентні системи – інтеграція штучних неорганічних структур і об'єктів біоорганічної природи.

Основні напрями прикладних досліджень, що визначають модель розвитку техніки і технологій, можна сформулювати так:

- нано- і метаматеріали;
- розподілені рефлексійно-інформаційні мережі, що самоорганізуються;
- поліфункціональний адаптивний інтерфейс «людина-машина»;
- штучні органи і біоробототехнічні системи;
- біонічні, у тому числі когнітивні, алгоритми і принципи функціонування;
- штучне модифікування: генетичне, клітинне, на рівні органів;
- модифікування поведінки на психофізіологічному рівні.

1.1 Основні поняття та відомості про хронологію нанопрямку

Необхідна умова розвитку нанотехнологій – встановлення єдиної технічної мови для міждисциплінарного спілкування й обміну інформацією, забезпечення безпеки при виробництві, обігу наноматеріалів і споживанні інноваційної продукції на їх основі.

Нині розроблені стандарти у межах міжнародних технічних комітетів (ТК) Міжнародної організації зі стандартизації (ІСО ТК) 229 «Нанотехнології» і Міжнародної електротехнічної комісії (МЕК ТК) 113 «Стандартизація нанотехнологій в області електротехнічній, електронної продукції та систем», що проводять роботи з міжнародної стандартизації нанотехнологій. Секретаріати ІСО ТК 229 і МЕК ТК 113 ведуть Британський і Німецький інститути стандартів, відповідно. Цими організаціями спільно з суміжними прикладними ТК проводиться скоординована політика стандартизації в галузі нанотехнологій. У першу чергу це належить до встановлення єдиної термінології, принципів класифікації, метрологічного забезпечення, питань безпеки, пов'язаних з розробкою, виробництвом і обігом наноматеріалів і продукції на їх основі. Встановленням єдиної термінології й загальних принципів класифікації нанотехнологій і нанопродукції займається об'єднана робоча група ІСО ТК 229 (ОРГ1) і МЕК ТК 113. Розробка термінології здійснюється поетапно у вигляді взаємопов'язаних словників серії 80004. До 14-ої сесії в м. Стреза (Італія, червень 2012 р.) перелік словників, що розробляються і прийнятих до розробки, включав 10 найменувань.

Таким чином, виходячи з визначення «нано», як « 10^{-9} » в сферу діяльності нанотехнологій потрапляють об'єкти, які мають хоч б в одному вимірі розмір, що вимірюється у нанометрах. Реально діапазон даних об'єктів набагато ширший – від розміру окремого атома, до конгломератів органічних молекул, які складаються з понад 10^9 атомів тих, що мають розміри понад 1 мкм в 1-му, 2-х або 3-х вимірах. Принципово важливо, що ці об'єкти складаються не із нескінченно великого числа атомів, що обумовлює прояв дискретної атомно-молекулярної структури речовини або квантових закономірностей її поведінки. Точніше можна визначити, що «нано» починається з моменту появи наноефектів – змінювання фізичних властивостей речовин, пов'язаних із переходом до цих масштабів.

Слід розділяти поняття «наноеlementи» і «нанооб'єкти». Їх відмінність полягає у тому, що перші є складовою частиною наноматеріалів, а другі – ізольовані. Для їх індивідуального позначення слід застосовувати назви, що вже склалися: нанокластери, наночастинки, нановолокна, і так далі, а також такі нові назви як фулерени, вуглецеві нанотрубки, графен.

Термінології різних рівнів нанорозмірної організації можна виділити такі терміни та їх визначення.

Нанонаука – система знань, що ґрунтується на описі, поясненні й передбаченні властивостей матеріальних об'єктів з нанометричними характеристичними розмірами або систем більш високого метричного рівня, впорядкованих або самовпорядкованих на основі нанорозмірних елементів.

Наносистема – матеріальний об'єкт у вигляді впорядкованих або самовпорядкованих, пов'язаних між собою елементів з нанометричними характеристичними розмірами, кооперація яких забезпечує виникнення у об'єкті нових властивостей, що проявляються у вигляді квантово-розмірних, синергетично-кооперативних, велетенських ефектів та інших явищ і процесів, пов'язаних із проявом наномасштабних чинників.

Наноматеріали – речовини і композиції речовин, які є штучно або природно впорядкованими або неврегульована система базових елементів з нанометричними характеристичними розмірами й особливим проявом фізичної та (чи) хімічної взаємодій при кооперації нанорозмірних елементів, що забезпечують виникнення у матеріалів і систем сукупності раніше невідомих механічних, хімічних, електрофізичних, оптичних, теплофізичних та інших властивостей, які визначаються проявом наномасштабних чинників.

Наночастинка – це квазінульвимірний нанооб’єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Як правило, наночастинки мають сфероїдальну форму і, якщо в наночастинці спостерігається яскраво виражене впорядковане розташування атомів (чи іонів), то такі наночастинки називають нанокристалітами. Наночастинки з вираженою дискретністю системи рівнів енергії часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами».

Нанодіагностика – сукупність спеціалізованих методів досліджень, спрямованих на вивчення структурних, морфолого-топологічних, механічних, електрофізичних, оптичних, біологічних характеристик наноматеріалів і наносистем, аналіз нанокількостей речовини, вимірювання метричних параметрів з наноточністю.

Наносистемотехніка – сукупність методів моделювання, проектування і конструювання виробів різного функціонального призначення, у тому числі наноматеріалів, мікро- і наносистем з широким використанням квантоворозмірних, кооперативно-синергетичних, велетенських ефектів та інших явищ і процесів, що проявляються в умовах матеріальних об’єктів з нанометричними характеристичними розмірами елементів.

Нанотехніка – машини, механізми, прилади, пристрої, матеріали, створені з використанням нових властивостей і функціональних можливостей систем при переході до наномасштабів, і які характеризуються раніше недосяжними ваговими, габаритними і енергетичними показниками, техніко-економічними параметрами і функціональними можливостями.

Нанотехнологія – сукупність методів і способів синтезу, складання, структуро- і формоутворення, нанесення, видалення і модифікування матеріалів, включаючи систему знань, навичок, умінь, апаратурне, матеріалознавче, метрологічне, інформаційне забезпечення процесів і технологічних операцій, спрямованих на створення матеріалів і систем з новими властивостями, обумовленими проявом наномасштабних чинників. Останні 10 – 15 років наноматеріали стали предметом комерційної технології й знаходять застосування у багатьох областях техніки.

Відзначимо деякі приклади технічного застосування наноматеріалів, що отримали зараз найбільшого поширення:

- 1) напівпровідникові наноматеріали;
- 2) склоподібні аморфні металеві сплави;
- 3) нанокераміка на основі гідроксиапатиту;
- 4) фулерени;

5) вуглецеві нанотрубки та ін.

Прикладом нанотехнології, що широко застосовується у промисловості, може бути термічна обробка сплавів різних класів, яка полягає в їх загартуванні й подальшому старінні. Матеріал, що утворюється у цьому випадку, є нанокомпозитом, максимальне зміцнення якого забезпечують зони Гінеє-Престона. Вони є невеликими скупченнями атомів розчиненого у твердому розчині елементу, які мають форму сфер або дисків нанометрових розмірів. Скупчення можуть аналізуватись як когерентні зародки проміжних або рівноважних фаз, що утворюються на завершальних стадіях.

У загальному випадку вимоги до нанотехнології зводяться до такого. Вона повинна забезпечувати формування наноструктурного стану матеріалів та їх отримання у вигляді, придатному для виготовлення деталей конструкційного призначення.

Аналіз поточного стану дозволяє виділити в нанотехнології ряд найважливіших напрямів.

Молекулярний дизайн. Препарування молекул і синтез нових молекул у сильно неоднорідних електромагнітних полях.

Наноматеріалознавство. Створення бездефектних високоміцних матеріалів, матеріалів з високою провідністю.

Наноприладобудування. Створення скануючих тунельних мікроскопів, атомно-силових мікроскопів, магнітних силових мікроскопів, багатолезових систем для молекулярного дизайну, мініатюрних надчутливих датчиків, нанороботів.

Наноелектроніка. Конструювання нанометрової елементної бази для електронно-обчислювальних машин (ЕОМ) наступного покоління, нанодротів, польових транзисторів, випрямлячів, дисплеїв, акустичних систем.

Нанооптика. Створення нанолазерів, синтез багатолезових систем з нанолазерами.

Нанокаталіз. Розробка каталізаторів з наноструктурами для класів реакцій селективного каталізу.

Наномедицина. Проектування наноінструментарію для знищення вірусів, локального «ремонт» органів, високоточної доставки доз ліків у певні місця живого організму.

Нанотрибологія. Визначення зв'язку наноструктури матеріалів і сил тертя та застосування цих знань для виготовлення перспективних пар тертя.

Керовані ядерні реакції. Наноприскорювачі частинок, не статистичні ядерні реакції.

Американська компанія «Gartner, Inc.», що спеціалізується на дослідженні ринку інформаційних технологій (ІТ), оцінила понад 1600 ІТ з точки зору громадського сприйняття і зробила висновок про те, що динаміка сприйняття кожної із них протікає за тим же сценарієм. У загальному випадку цикл розвитку будь-якої технології (чи ідеї) розпочинається зі значного інтересу, який збуджується у суспільстві. Громадська реакція проходить через «пік» необґрунтованих очікувань, на цьому етапі великі гроші в основному отримують організатори різних рекламних компаній, конференцій і видавці науково-популярної рекламної літератури.

Поява піку перебільшених очікувань від нанотехнологій визначила низку значних віх у розвитку нанопрямую:

Першим цілеспрямованим обґрунтуванням можливостей створення матеріалів на атомному рівні, вважається лекція нобелівського лауреата Р. Фейнмана у 1959, році суть якої можна передати таким його висловлюванням: «Наскільки я бачу, принципи фізики не забороняють маніпулювати окремими атомами»;

1966 року Р. Янг запропонував ідею п'єзодвигунів, які зараз забезпечують прецизійне переміщення інструментів нанотехнологій з точністю $0,01 \text{ \AA}$, $\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м}$;

у 1974 році Норіо Танігуті уперше застосував термін «нанотехнологія»;

у 1982 – 1985 роках німецький професор Г. Гляйтер запропонував концепцію наноструктури твердого тіла;

у 1985 році колектив вчених Роберт Керл, Харолд Крото, Річард Смоллі відкрив фулерени;

у 1982 році Г. Бінінг і Г. Рорер створили перший скануючий тунельний мікроскоп (СТМ);

у 1986 році з'явився скануючий атомно-силовий мікроскоп;

Е. Дрекслер узагальнив усі знання про нанотехнології, визначив концепцію самовідтворюваних молекулярних роботів, які мали здійснювати складання і декомпозицію, запис інформації у пам'ять на атомарному рівні, збереження програм самовідтворення та їх реалізацію. Після бурхливого початку відбувається часткове розчарування і падіння популярності. На наступному етапі більш-менш позитивне ставлення суспільства або хоч би його частини відновлюється, і технологія виходить на «плато продуктивності».

На цьому етапі велика частина невиправданих припущень закінчується, і починається наполеглива робота професіоналів, яка дійсно приводить до вражаючих результатів.

Зі зростанням наукового інтересу до нанотехнологій одночасно збільшується кількість компаній, які беруть участь у виробництві наноматеріалів. Виробничі потужності більшості компаній обмежуються ринковими вимогами й варіюються від декількох десятків грам до декількох кілограмів (чи сотень кілограмів залежно від типу продукції) нанопродуктів у рік. Можливість виробляти суттєві промислові обсяги нанопродукції (у масштабі тонн) має лише невелике число компаній.

Значну частину від загального виробництва наноматеріалів становлять металеві та металооксидні порошки (частинки), а також вуглецеві нанотрубки (рис. 1). Далі – змішані металеві оксиди, неоксидні матеріали і силікати.

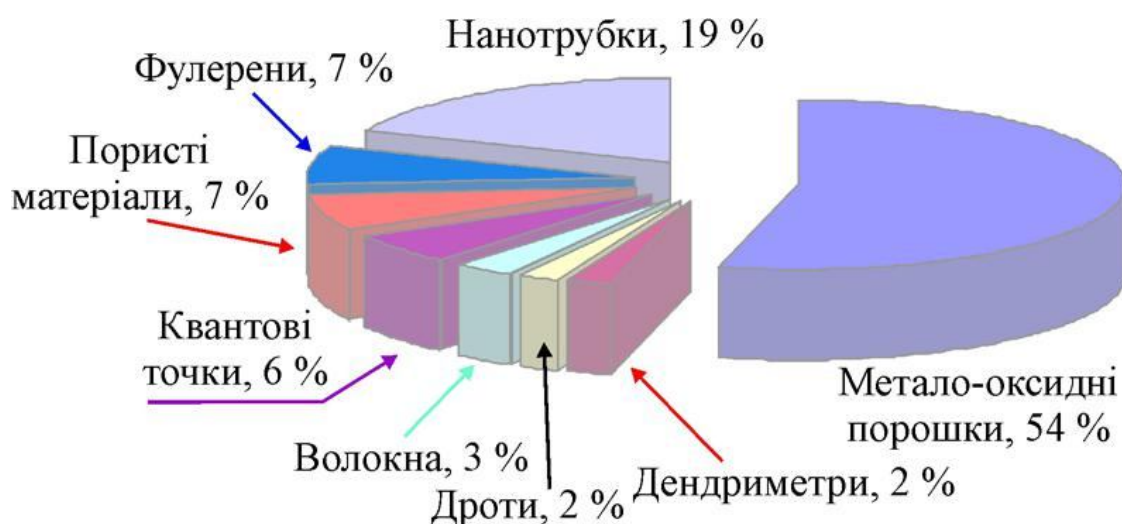


Рис. 1. Типи нанопродукції, яка вироблена найбільшими компаніями

Матеріали можуть складатися з наночастинок або мати наноструктуру. В останньому випадку наноматеріали найчастіше називаються – консолідованими наноматеріалами.

1.2 Способи одержання наноструктурованих елементів

Розглянемо механізм появи наноструктурованого елемента. Очевидно, що є два способи його одержання.

Зібрати його з більш дрібних складових, наприклад, атомів або молекул. І в цьому випадку стає важливим процес самоорганізації як цілеспрямований процес, при якому створюється, відтворюється або

удосконалюється організація складної динамічної системи. Термін «самоорганізована система» був введений англійським кібернетиком У. Р. Ешбі (W. R. Ashby) у 1947 році.

Здрібнити більший монолітний матеріал до нанорозміру.

Таким чином, існують два шляхи формування наноструктур. Перший з них – збирання окремих атомів у більші утворення, одержав назву «знизу-нагору». Цей механізм реалізується у процесах, пов'язаних із зародженням і зростанням нової фази. Теоретично потенційна можливість формування наноелементів «знизу» є у будь-яких матеріалів. Це пов'язано з тим, що вони у процесі різних перетворень проходять стадію утворення і зростання зародків, які являють собою наноеlementи. Структурні перетворення мають місце при кристалізації, перекристалізації, рекристалізації, загартуванні, старінні матеріалу, його конденсації з газового середовища і т. п. Ці процеси можуть бути покладені в основу розробки способів технологій одержання наноеlementів. Іншою необхідною умовою формування наноструктурованого матеріалу є забезпечення високої швидкості утворення зародків і вповільнення їх зростання. При виборі ефективної технології можна керуватися тим, що наноеlementи однакового розміру або складені з однакової кількості атомів можуть бути отримані різними способами. Це, наприклад, методи випаровування – конденсації хімічного осадження, окисно-відновні процеси.

Видно, що хоча способи одержання наноструктурних матеріалів «знизу-нагору» досить різноманітні, однак у випадку створення наноструктурованих об'єктів вони засновані на механізмі інтенсивної дисипації енергії, узагальненої в трьох стадіях формування. У першій стадії іде процес зародкотворення, який через відсутність відповідних термодинамічних умов не переходить у повномасштабну кристалізацію. Друга стадія являє собою формування навколо нанокристалічних зародків аморфних кластерів, що поєднуються потім у залишкову мезофазу (третя стадія) з утворенням макроскопічної дисипативної наноструктури.

Використання нових методів і підходів для опису нелінійних процесів, характерних для дисипативних станів наносистем, дозволило зробити важливий крок у напрямі розуміння особливостей властивих наноструктурному стану і можливості керування властивостями «in situ» на першій стадії зародкотворення. Виявилось, що на відміну від лінійних систем, де результатом спільної дії різних факторів є проста суперпозиція результатів кожного з них окремо, у нелінійних системах навіть відносно невеликий зовнішній вплив може спричинити до дуже сильних ефектів. Застосування таких впливів у відкритих наносистемах є основою для

здійснення технологічного прориву при створенні матеріалів з унікальними функціональними властивостями.

Інший шлях – руйнування великих частинок і зерен на більш дрібні структурні складові – називається «зверху-донизу». Він має місце при руйнуванні вже існуючої структури на більш дрібні елементи і реалізується у процесах механічного здрібнювання, інтенсивної пластичної деформації, у методі високодозних опроміненнь тощо.

Здрібненням є зменшення початкового розміру частинок матеріалу шляхом руйнування їх під дією зовнішніх зусиль, що долають внутрішні сили зчеплення.

Механічний вплив на матеріал при здрібнюванні, як правило, здійснюється імпульсно та локально. Інакше кажучи, виникнення поля напружень відбувається у момент зіткнення і у короткий час після нього.

Існує кілька шляхів релаксації поля напружень: виділення тепла, створення нової поверхні, утворення різних дефектів у кристалах. Основний механізм релаксації залежить від властивостей речовини, умов навантаження (підведеної енергії, співвідношення між тиском і зрушенням), а також розмірів і форми частинок. Зі збільшенням потужності та часу впливу відбувається поступовий перехід від релаксації шляхом виділення тепла до зняття напружень шляхом пластичної деформації, руйнуванням і диспергуванням матеріалу.

Щоб відбулося здрібнювання, на матеріал повинні впливати різні зусилля: роздавлювання, удар, стирання та інше. Якщо напруження в деформованому тілі перевищить деяке граничне значення (границя міцності матеріалу), то відбувається руйнування. Таким чином, у найбільш слабких місцях тіла утворюються дрібні замкнені або поверхневі тріщини. Руйнування, тобто диспергування, відбувається у тому випадку, якщо тріщини настільки збільшуються, що перетинають тверде тіло за всим його перетином.

Формування наноструктур при інтенсивній пластичній деформації носить яскраво виражений стадійний характер. Для першої стадії характерне виникнення комірчастої структури з кутом розорієнтування між комірками $2 - 3^\circ$. При збільшенні ступеня деформації відбувається утворення клубків і сплетень дислокацій, що поступово заповнюють увесь об'єм вихідних зерен.

На другій стадії спостерігається формування перехідної структури з ознаками як комірчастої, так і наноструктури з більшими

розорієнтуваннями. Збільшення ступеня деформації приводить до деякого зменшення середнього розміру комірок і до зростання розорієнтувань на їх границях.

На третій стадії відбувається формування однорідної наноструктури. При цьому структура зерен зазнає сильних пружних викривлень, які викликані дальнодіючими напруженнями, що створені границями зерен.

Таким чином, еволюція структури при інтенсивній пластичній деформації пов'язана, насамперед, із трансформацією дислокаційної комірчастої структури в нанорозмірну з великокутовими межами зерен.

Той же принцип диспергування реалізується при одержанні наноструктур методом високодозного опромінення сплавів високоенергетичними частинками. У результаті радіаційного впливу відбувається формування дислокаційних петель та їх перебудова у дислокаційні субграниці та границі нанокристалів.

1.3 Класифікація наноматеріалів

До наноматеріалів належать:

- об'ємні наноструктуровані матеріали;
- нанокластери, наночастинки, нанопорошки;
- багатошарові наноплівки, багатошарові наноструктури, багатошарові нанопокриття;
- функціональні («розумні») наноматеріали;
- нанопористі матеріали;
- фулерени та їх похідні нанотрубки;
- біологічні і біосумісні матеріали;
- наноструктуровані рідини: колоїди, гелі, суспензії, полімерні композити;
- нанокомпозити.

В основу створення нанокомпозитів покладено поєднання в одному матеріалі кращих властивостей складових його компонентів, спрямованих на поліпшення його фізико-механічних, хімічних, магнітних, високотемпературних властивостей, на стабілізацію наноструктури при отриманні нанокомпозиту, а також процесі його експлуатації. Цілі створення композитів: поліпшення експлуатаційних властивостей: міцності, пластичності, фрикційних властивостей (високий коефіцієнт тертя), термостійкості, зниження горючості, посилення біологічної активності або біосумісності; теплопровідності, надання та покращення магнітних, електричних, оптичних властивостей та ін., поліпшення технологічних властивостей, здешевлення матеріалу.

Композиційні матеріали класифікують за :

Типом матриці (дисперсійного середовища)

- органічна – полімерні матриці,

- неорганічні - кераміка, метал.

За хімічною природою зв'язуючого:

термореактивні та термопластичні.

За типом (природою) посилюючих елементів (дисперсних часток, волокон), скляні, вуглецеві, органічні, базальтові, борні и др.

За формою посилюючих (армуючих) елементів:

волокна, нитки, жгути, тканини, плівки, ленти;

За структурою композитів:

- волокнисті,

- шаруваті,

- дисперснопоєилені, посилені частками

- наноккомпозити.

За орієнтацією посилюючих елементів:

- ізотропні,

- анізотропні, наприклад, одноосно орієнтовані

Наноматеріали за кількісною ознакою можуть бути поділені на дві групи. У першу групу «наноструктуровані матеріали» входять матеріали, у яких усі морфологічні структурні елементи є нанорозмірними. У другій групі – «наноккомпозити», де кількісний вміст наноелементів становить лише деяку частку. У свою чергу, групи поділяються на підгрупи за формою або структурою одного з наноелементів. Наприклад, перша група містить у собі підгрупи: нанокластерні, наношаруваті матеріали і т. п. Друга група – нанокристалічні композити, нановолокнисті композити та інші.

Нанокристалічний стан відповідає структурі матеріалів з особливими фізико-механічними властивостями. Слід зазначити, що найбільш важливі особливості у характеристиці наносистем викликані не зменшенням розміру частинок, елементів або структур, а у результаті набуття принципово нових якісних властивостей, характерних наномасштабу, або, що переважають у даному масштабі розмірів. У розмірному масштабі наноеlementи перебувають на границі квантового та класичного стану і цей мета-стабільний і структурно-неоднорідний стан визначає унікальний комплекс їх фізико-хімічних і механічних властивостей. Незвичайність наностану проявляється у змінюванні характеристик і властивостей матеріалів та їх структурних елементів, включаючи вплив на макроскопічні параметри наносистем. На нанорівні відбувається формування таких ще недавно невідомих об'єктів, як квантові дроти та квантові точки, тонкі плівки з унікальними властивостями, надрешітки, вуглецеві нанотрубки, біологічні наноструктури на основі ДНК та інше. Усе це дозволяє суттєво покращити властивості матеріалів і створити обладнання з можливостями, які раніше були недосяжні при використанні традиційних технологій.

Наноструктурні матеріали внаслідок дуже малого розміру структурних елементів містять велику кількість границь, які відіграють визначальну роль у формуванні їх незвичайних фізичних і механічних властивостей. Структурний стан атомів, що становлять міжзеренні або міжфазні границі, відрізняється від структурного розташування атомів не лише у кристалах, але і в аморфних твердих тілах. Таким чином, нанокристалічний матеріал може бути розділений на дві структурні компоненти: кристалічну, що включає атоми, розташовані усередині кристалітів, і міжкристалітну, утворену з усіх атомів, розташованих на границі. Щільність консолідованих наноструктурних матеріалів, отриманих різними методами, становить від 70 до 97 % теоретичної щільності. Нанокристалічний матеріал, який складається з атомів одного сорту, як було описано у попередньому підрозділі, має зазвичай два компоненти, що різняться за структурою: упорядковані зерна розміром 5 – 20 нм і міжкристалітні границі шириною до 1 нм.

Властивості нанокристалічних матеріалів значною мірою визначаються внеском приповерхневого шару. Цей внесок може бути оцінений у наближенні для сферичної форми зерна, яке має діаметр d і товщину границі розділу δ . При товщині границі розділу δ , яка дорівнює 3 – 4 атомним моношарам (0,5 – 1,5 нм), і середньому розмірі зерна 10 – 20 нм на поверхневий шар припадає до 50 % усієї речовини. У наноматеріалах з розміром зерна від 100 до 10 нм границі розділу складаються з атомів нанокристалічного матеріалу від 10 до 50 %. Сильний розвиток поверхні приводить до активної взаємодії нанокристалів із зовнішнім середовищем. Тому дослідження ізольованих нанокристалів і компактованих наноматеріалів слід проводити у захисному середовищі або відповідно до спеціальної технології проводити оксидування поверхні у контрольованих умовах. Різна орієнтація сусідніх кристалітів приводить до зниження щільності матеріалу в границях розділу. Атоми, що належать границям розділу, мають інше найближче оточення, ніж атоми в кристалітах. Так, рентгено- і нейтронографічними дослідженнями нанокристалічного Pd встановлено, що густина речовини границь розділу на 20 – 40 % менше густини звичайного Pd, а координаційне число атома, що належить границі розділу, менше координаційного числа атома у звичайному кристалі.

До найважливіших причин прояву особливих властивостей наночастинок і наноструктурних матеріалів можна віднести:

у нанооб'єктах кількість приповерхневих або зернограничних атомів можливо порівняти з кількістю атомів, які знаходяться в об'ємі. Властивості атомів на поверхні відрізняються від властивостей атомів усередині об'єму речовини, внаслідок чого (у міру зростання розміру

частинок) змінюється найважливіше в даних умовах співвідношення (поверхня/об'єм). Так, при ширині приграничного шару 1 нм і розмірі кристалітів 1000, 100 і 10 нм, частка поверхневих атомів зростає від 0,3 % до 3 % і 30 %, відповідно. Змінювання цього співвідношення приводить до переходу від нормального об'ємного стану до незвичайних геометричних станів з новими властивостями. Крім того, симетрія розташування атомів у приповерхневих шарах може бути змінена в результаті релаксації (змінювання міжплощинних відстаней) і реконструкції поверхні. У результаті поверхневі шари атомів можуть утворювати на поверхні (або в міжкристалітному проміжку) метастабільні псевдофази;

особливості будови приповерхневих (приграничних) областей породжують специфічні умови для зародження нових фаз і фазових переходів, утворення точкових дефектів, дислокаційних петель, двійників та інше;

для наноб'єктів сили зображення лінійного і поверхневого натягу проявляються набагато сильніше, ніж для макрооб'єктів, тому що при віддаленні від поверхні в об'ємі твердого тіла ці сили значно слабшають (сили зображення отримали свою назву за методом розрахунків електричних полів). Дія зазначених сил приводить до очищення об'єму наноб'єкта від дефектів кристалічної структури. Тому наноб'єкт має досконалішу кристалічну структуру, ніж макрооб'єкт;

У наноб'єктах велике значення набувають розмірні ефекти, обумовлені розсіюванням, рекомбінацією і відбиттям на границях об'єктів (йдеться про рух мікрочастинок). За умов зниження розмірності наноб'єкта ступінь дискретизації енергетичного спектра електронів наростає. Для квантової точки (об'єкта, що складається з декількох атомів, які мають кристалічне огранювання) електрони отримують спектр дозволених енергій, практично аналогічний окремому атому. Тому розмірні ефекти в наноматеріалах можуть мати квантовий характер, коли, наприклад, розмір зерна (або розмір області локалізації вільних носіїв) стає порівнянним із довжиною хвилі де Бройля λ_B ($\lambda_B = h/\sqrt{2m^* E}$), де h – постійна Планка, m^* – ефективна маса електрона, E – енергія носіїв). З урахуванням відомих значень m^* і E квантові розмірні ефекти для металевих наноматеріалів можуть проявлятися у властивостях, пов'язаних, наприклад, із провідністю, лише при розмірі кристалітів менш ~ 1 нм; для напівпровідників (зокрема, вузькозонних сполук типу InSb) і напівметалів (Bi) величина λ_B значно більше (близько 100 нм);

Схильність ансамблів наночастинок і наноструктурних утворень до *самоорганізації й самоскладання*, що обумовлене їх високими рухливістю і міжмолекулярною взаємодією, причому роль останньої неухильно зростає зі зменшенням розмірів.

Таблиця 1. – Взаємозв'язок специфічних властивостей, що проявляються на нанорівні, та сфер цільового використання нанокompозитів

Нанорозмірні ефекти	Сфери цільового призначення
Велике відношення поверхні до об'єму	Каталізатори, сонячні батареї, гальванічні елементи й акумулятори, газові сенсори
Прискорений дифузійний транспорт	Гальванічні елементи й акумулятори, накопичувачі водню
Знижена перколяційна границя	Цілеспрямоване змінювання електро- і дифузійної провідності, сенсори
Зменшення ширини забороненої зони в діелектриках і напівпровідниках зі зменшенням характерних розмірів	Оптоелектроніка
Знижені температури плавлення і спікання	Різні термічні технології обробки матеріалів
Збільшення твердості, зниження тертя і зношування h	Тверді та захисні покриття, інструмент, компоненти макро наномеханіки

За аналогією з класифікацією зміцнювачів композиційних матеріалів, нанoeлементи можна відповідно до вже класичних уявлень, розділити на три групи: нульвимірні, одновимірні та двовимірні.

До нанооб'єктів з $0-D$ вимірною розмірністю належать ті, у яких усі 3 просторові розміри лежать у нанометровому діапазоні (усі 3 розміри менші за 100 нм). Цей об'єкт у макроскопічному уявленні є нульвимірним і тому, з погляду електронних властивостей, такі об'єкти називаються квантовими точками. Для квантових точок хвиля де Бройля протяжніша, ніж будь-який просторовий розмір. Квантові точки застосовують при створенні лазерів, в оптоелектроніці, фотоніці, сенсориці та інших;

До нанооб'єктів з $1-D$ вимірною розмірністю належать ті об'єкти, які мають нанометрові розміри у двох вимірах, а в третьому – макроскопічний розмір. До них відносять: нанодропи, нановолокна, одностінні та багатостінні нанотрубки, органічні макромолекули, у т. ч. подвійні спіралі ДНК; до нанооб'єктів з $2-D$ вимірною розмірністю належать ті, які мають нанометровий розмір лише в одному вимірі, а у двох інших цей розмір буде макроскопічним. До таких об'єктів відносять тонкі приповерхні шари однорідного матеріалу: плівки, покриття, мембрани, багат шарові гетероструктури. Їх квазидвовимірність дає

можливість змінити властивості електронного газу, характеристики електронних переходів (p-n переходів) і т. п. Саме 2- D нанооб'єкти дають можливість створити основу для розробки принципово нової елементної бази радіоелектроніки. Це буде вже наноелектроніка, нанооптика і т. д.

У наш час 2- D нанооб'єкти найчастіше служать як всілякі зносостійкі покриття, антидифузійні, антикорозійні і т. п. Велике значення вони мають для створення різного роду мембран у молекулярних фільтрах, сорбентах тощо.

З погляду електронно-оптичних властивостей, низькорозмірні системи ($D < 3$) можуть сильно відрізнятися від об'ємних макроскопічних внаслідок змінювання умов квантування хвильової функції електронів.

Крім об'єктів із цілим значенням D існують об'єкти, які мають дробову розмірність, або фрактальну. Величина D для цих об'єктів займає проміжне значення між цілими числами. Фрактальна геометрія здатна додати специфічні властивості нанооб'єктам.

Аморфні тверді тіла в останні роки привертають значну увагу фізиків, які працюють у галузі фундаментальних досліджень і прикладних розробок. Відсутність далекого порядку у взаємному розташуванні атомів визначальною ознакою аморфних тіл. Такі системи характеризуються, з одного боку, відсутністю далекого порядку, тобто суворої періодичності розташування атомів у мікрооб'ємі, з іншого – наявністю ближнього порядку, тобто впорядкованим розподілом координат найближчих сусідів для будь-якого атома. Відсутність далекого трансляційного порядку часто приводить до змінювання властивостей, які важко або неможливо отримати у твердому тілі з кристалічною структурою. Деякі з цих властивостей виявилися дуже важливими як для практичного застосування, так і для наукового осмислення явища атомного хаосу.

Аморфний стан – одна з форм існування твердих тіл. Аморфне тверде тіло є термодинамічно нерівноважною або метастабільною рівноважною системою, яка прагне здобути кристалічну структуру і перейти у стабільний стан. У метастабільному стані флуктуаційно можуть виникати області з певним упорядкуванням атомів – зародки.

З одного боку, якщо розмір зародка перевищує деяке критичне значення (критичний радіус), то вільна енергія системи зменшується зі зростанням зародка, з іншого, якщо розмір зародка менше критичного, то його утворення і зростання пов'язані зі зростанням вільної енергії порівняно з початковим рівноважним станом.

Час впорядкування метастабільного стану визначається швидкістю зародкоутворення – частотою утворення зародків з розмірами більше критичного, віднесеної до одиниці об'єму, і швидкістю зростання закритичних зародків. Час упорядкування нерівноважного аморфного тіла

визначається частотою локальних перебудов атомних конфігурацій, що приводять до впорядкування.

Атомна структура аморфного тіла визначається не лише характером міжатомних сил, а й процесом утворення. Існує два класи аморфних тіл, один з яких генетично пов'язаний із кристалами, а інший – із рідинами. Якщо кристали містять випадкові сітки дислокацій або є полікристалами, що складаються із випадково орієнтованих кристалітів, то парні кореляційні радіуси вузлів решіток у них порівнянні з середньою відстанню між дислокаціями і розмірами кристалітів. Протяжні дефекти – дислокації і межі зерен – відіграють у структурі двояку роль: по-перше, вони вносять топологічний хаос, руйнуючи кореляції в розташуваннях атомів на відстанях, порівнянних із середніми відстанями між дефектами, і, по-друге, в ядрах дислокацій і граничних шарах порушується локальний порядок.

Рідина є термодинамічно-рівноважним конденсованим тілом за температури, що перевищує точку плавлення кристала T_m . Її можливо перевести в метастабільний стан, швидко знизивши температуру нижче T_m . Швидкість кристалізації переохолодженої рідини спочатку збільшується зі зростанням ступеня переохолодження, обумовленого різницею $\Delta T = T_m - T$, а потім швидко зменшується, якщо домогтися глибокого переохолодження рідини, то можна сподіватися, що вона перетвориться на аморфне тверде тіло з величезним часом кристалізації. Перебудови атомних конфігурацій в охолоджуваній рідині відбуваються як через дифузійне переміщення атомів, так і через змінювання міжатомних взаємодій. Оскільки при швидкому охолодженні атоми не встигають істотно перебудуватися дифузійним шляхом, і середні міжатомні відстані (які навіть у рідині і кристала відрізняються порівняно мало), а разом з ними і міжатомні взаємодії не зазнають істотних змін, то слід очікувати, що локальні топологічні змінювання атомних конфігурацій при цьому не будуть великими і структура отриманого твердого тіла і вихідної рідини виявляться схожими. У багатьох переохолоджених рідин виявляється характерна температура – так звана температура склування T_g , за умов досягнення якої різко зростає в'язкість, зменшується питома теплоємність і щільність.

1.4 Нанокompозити на основі шаруватих алюмосилікатів

Нанокompозитина основі шаруватих алюмосилікатів створюють на основі кераміки та полімерів з використанням природних неорганічних структур, таких як монтморилоніт або вермикуліт, які зустрічаються, наприклад, у глинах. Шар монтморилоніту товщиною ~ 1 нм при реакції

іонного обміну насичують мономерним попередником з активною кінцевою групою, а потім здійснюють полімеризацію.

Порівняно з чистим поліімідом вологопроникність поліамідного нанокompозиту, що містить всього 2 мас. % силікату, знижується на 60 %, а коефіцієнт термічного розширення – на 25 %. Основна проблема при створенні шаруватих нанокompозитів на основі керамік – забезпечення рівномірного розкриття шаруватих структур і розподіл мономера за матеріалом.

Шаруваті алюмосилікати завдяки особистостям кристалічної будови здатні до утворення нанокompозиційних матеріалів внаслідок реакції інтеркаляції тобто впровадження різних атомів, йонів та молекул у міжшарові проміжки неорганічних матриць шаруватої структури.

Головний мінерал шаруватого алюмосилікату бентоніту- це монтморилоніт. Додавання бентоніту до складу композиційних матеріалів з різними типами полімерно-олігомерних матриць дозволяє одержувати гібридні нанокompозиційні матеріали для лакофарбової промисловості.

На основі бентоніту у складі нанокompозиційних гібридних полімер-олігомерних матеріалів створені композиції, у яких бентоніт може застосовуватись як наповнювач, як агент реології у складі органомодифікованого бентоніту та як протикорозійний пігмент.

Сучасний стан розвитку лакофарбової галузі України пов'язаний зі зміною асортименту матеріалів та переходом на виробництво екологічно-чистих лакофарбових матеріалів [1]. До екологічно-чистих матеріалів відносять матеріали з низьким вмістом легколетких речовин, порошкові фарби та водно-дисперсійні матеріали [2]. В Україні прийнятий технічний регламент, що обмежує вміст токсичних розчинників у лакофарбових матеріалах до 300г/л [3].

У зв'язку з вимогами Європейського парламенту та заборонаю використання у складі лакофарбових матеріалів токсичних речовин, які містять свинець, з'єднання Cr^{+6} , актуальним питанням є пошук шляхів виключення зі складу лакофарбових матеріалів токсичних протикорозійних пігментів: свинцевого помаранчевого крону, свинцевих оксидів, хроматів цинку та інших пігментів. Асоціація українських виробників лакофарбової промисловості направила до Кабінету Міністрів України проект Технічного регламенту, щодо обмеження вмісту свинцю у лакофарбових матеріалах. Враховуючи важливість цього регламенту для ліквідації загроз здоров'ю дітей, Асоціація сподівається, що міністерства, які відповідають за введення регламенту, введуть цей регламент у дію, що без сумніву буде сприяти авторитету України у реалізації Програми ООН з захисту навколишнього середовища [4]. Лакофарбова галузь України є порівняно молодою і сучасною з огляду на те, що виробництво здійснюється на нових підприємствах, які сформувалися за часів незалежної України. За даними Асоціації українських виробників лакофарбової продукції у 2019 р. виробництво в Україні здійснювалося на більш ніж 130 підприємствах, при цьому обсяги 15 найбільших виробників склали більше

75%. За офіційними даними Державного комітету статистики у 2019 р. загальний обсяг виробництва лакофарбових матеріалів в Україні склав майже 248 тис. тон.

Успішність розвитку лакофарбової галузі в Україні демонструє той факт, що 75% ринку забезпечують вітчизняні підприємства, а 60% сировини, що використовується для виробництва, одержується в Україні. Частина екологічно-чистих у загальному складі матеріалів складає біля 60%.

Для заміни токсичних протикорозійних пігментів для лакофарбових матеріалів слід перевірити гіпотезу про можливість активації комової бентонітової глини червоного кольору фосфорною кислотою з метою утворення водо нерозчинних фосфатів заліза з заліза (III) оксидів, що містяться у складі природного алюмосилікату.

При розробці технології виробництва пігментів з природної сировини Григорівського родовища бентонітових глин слід враховувати принципи раціонального природокористування - системи природокористування, при якій досить повно використовуються наявні природні ресурси, повно і багаторазово утилізуються відходи виробництва (тобто організовано безвідходне виробництво), що дозволить значно зменшити забруднення навколишнього середовища.

Таким чином, сучасний розвиток лакофарбової промисловості України передбачає необхідність у розширенні асортименту функціональних пігментів та випуску екологічно-чистих пігментів, які не містять токсичних $PbCrO_4 \cdot PbO$, Pb_3O_4 , $ZnCrO_4$ та інших пігментів з важкими металами.

Наноккомпозитом називають композиційний матеріал, хоча б один з компонентів якого має розміри на нанометровому рівні, зазвичай, 10-100 нм. $1\text{ нм} = 10^{-9}\text{ м}$.

Кількість наповнювача або пігменту у складі композиційного матеріалу визначають за допомогою об'ємної концентрації пігментів – ОКП.

Функціональними пігментами називають природні і синтетичні, високодисперсні, кристалічні неорганічні речовини, які при додаванні до лакофарбових матеріалів здатні виконувати різні функції – змінювати, наприклад, ступінь блиску, покращувати фізико-механічні властивості покриттів, покращувати протикорозійні властивості. Термін "корозія" походить від латинського слова *corrodere* - роз'їдати, руйнувати. Метали, які використовують для виробництва, завжди схильні до корозії, так як в навколишньому середовищі є кисень повітря, волога, пил та інші чинники, які що сприяють протіканню корозійних процесів. До групи протикорозійних відносять пігменти, що знижують інтенсивність корозійного процесу на межі покриття [5].

Пігменти - інгібітори анодного процесу ускладнюють або запобігають процесу іонізації металу. Вони здатні виділяти іони, які утворюють на поверхні анодних ділянок плівки, що ізолюють поверхню. Утворення пасивуючих плівок відбувається в результаті взаємодії аніонів, які виділяються пігментом, з іонами

металу. До такого роду пігментів відносяться хромати, фосфати, свинцевий сурик, ферити металів.

До протикорозійних пігментів належать: 1) хромати цинку, барію, свинцю, калію, кальцію, стронцію (крони); 2) свинецьовмісні пігменти - свинцеві білила, оксиди свинцю, плюмбати кальцію і барію, ціанамід свинцю, сілікохромат свинцю; 3) фосфати цинку, хрому, алюмінію, кальцію, магнію, барію; 4) порошки металів - цинку, свинцю, алюмінію, магнію, титану, нержавіючої сталі; 5) фосфіти і фосфіди цинку, заліза та інших металів, борати, молібдати, силіциди, сганати і інші солі, що складають групу перспективних пігментів протикорозійного призначення. Високі значення рН водної витяжки свідчать про здатність пігменту пригнічувати катодний процес [6].

Останнім часом зросла потреба в нетоксичній продукції, особливо в області ґрунтівок і фарб. Завдяки своїй високій ефективності і поліпшеним антикорозійними властивостями ряд пігментів NUBIROX (хімічно оброблений фосфат цинку з модифікованою формою частинок), представляє нове покоління нетоксичних антикорозійних пігментів. Основними властивостями і характеристиками є: нетоксичність, чудова атмосферо стійкість, сполучність з різними матеріалами.[7]

1.4.1. Монтморилоніт – основний мінерал бентонітових глин

Монтморилоніт — основний мінерал бентонітових глин, мінерал класу силікатів: водний алюмосилікат шаруватої будови.

Формула: $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 \text{Si}_4\text{O}_{10} (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Монтморилоніт (рис.1.1) здатний інтенсивно поглинати воду в значних кількостях, при цьому сильно набухати; при сушінні важко віддає приєднану воду.



Рисунок 2 Фотозображення монтморилоніту

Головною особливістю монтморилоніту, обумовленою будовою його кристалічної решітки, є здатність до адсорбції різних іонів (в основному, катіонів), а також до іонного обміну (рис. 1.2.).

Фізико-механічні властивості лакофарбових покриттів визначалися за стандартними методиками.

1.4.2 Характеристика методів дослідження

Метод рентгенівського дифракційного аналізу заснований на дифракції рентгенівських променів кристалічними речовинами. Він розділяється на рентгеноструктурний і рентгенофазовий аналізи. При рентгеноструктурному аналізі можуть бути визначені тип кристалічної решітки досліджуваного зразка; обчислені міжплоскісні атомні відстані; зроблений якісний і кількісний аналізи; встановлено фазовий склад речовини; досліджені структура полікристалів і розподіл структурних дефектів в кристалах; досліджені склад і структура монокристалів і кристалічних порошкоподібних речовин, твердих розчинів. Якість рентгенограм залежить від розміру кристалів, і зазвичай, досліджувана речовина попередньо ретельно подрібнюється.

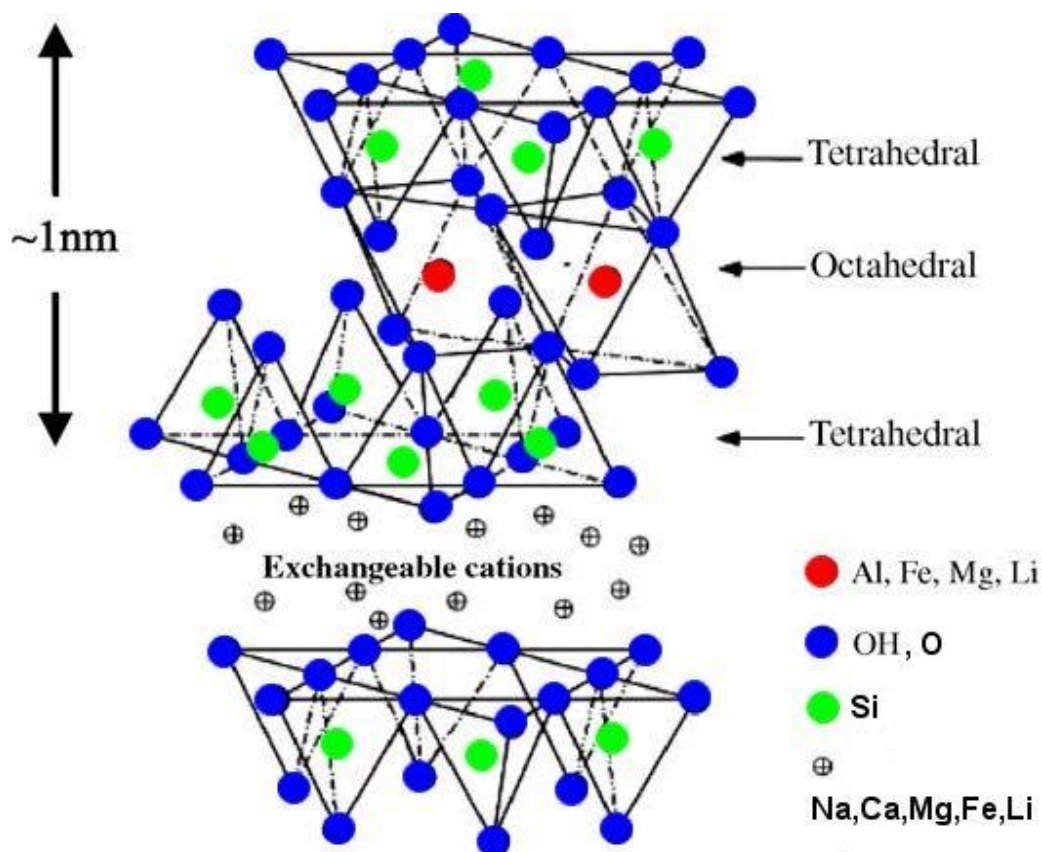


Рис. 3 – Схематичне зображення кристалічної структури шаруватих мінералів

ІЧ-спектроскопія – один з методів молекулярної спектроскопії, що часто застосовуваних методів визначення складу й особливостей будови речовин. Великі можливості методу пояснюються тим, що ІЧ-спектри багатьох сполук є характерними, оскільки поглинання ІЧ-випромінювання, що проходить через зразок, відбувається на частотах, що відповідають енергії переходу атомів у молекулі з основного стану в збуджене[8].

Для вивчення спектральних характеристик твердих речовин застосовують в основному методику реєстрації ІЧ-спектрів поглинання. В роботі використовували методику готування проб шляхом пресування таблеток із калійбромидом.

Визначення протикорозійної стійкості дії пігментів. Здібність пігментів гальмувати корозійний процес на межі метал-покриття, обумовлена їх частковою розчинністю у воді: відбувається перехід утвореного йону до поверхні металу і уповільненням анодного, катодного або одночасно двох процесів електрохімічної корозії.

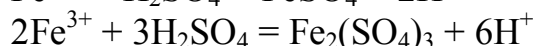
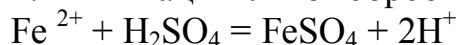
Водорозчинність і рН водної витяжки характеризують протикорозійні властивості пігментів. Значення цих показників сприяє дії пігментів генерувати в покритті йони, які сприяють переходу поверхні металу в пасивний стан [9].

1.4.4 Механізм вибілювання бентоніту

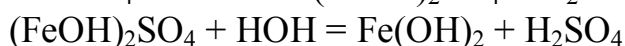
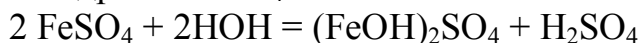
На основі попередньо проведених експериментальних досліджень та отриманих результатів по вибілюванню червоної комової бентонітової глини, авторами патенту[10] запропоновано наступний окисно-відновний механізм вибілювання бентоніту:

Рівняння реакцій при вибілюванні бентоніту:

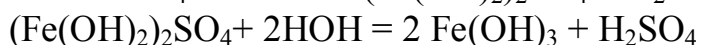
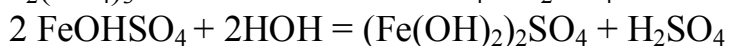
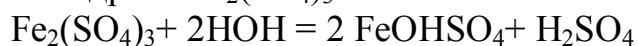
1. Активація шляхом обробки H_2SO_4 :



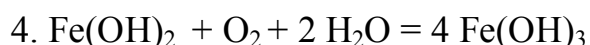
2.1 Гідроліз FeSO_4 :



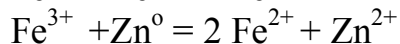
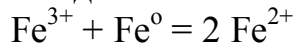
2.2 Гідроліз $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



3. Окиснення $\text{Fe}^{2+} = \text{Fe}^{3+}$:



4. Відновлення:



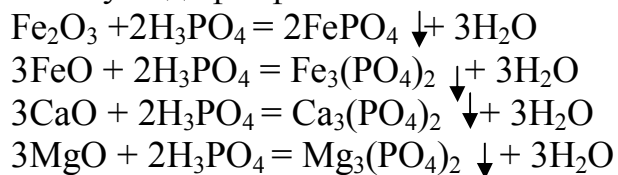
Вибілювання було проведено з використанням сульфатної кислоти, а також новим методом з використанням ортофосфорної кислоти, що не пов'язано з гідролізом нерозчинних Ферум (II) фосфатів та Ферум (III) фосфатів та не потребує використання відновників.

1.4.5 Аналіз можливих способів органомодифікації вибіленого бентоніту та розробка технологічного процесу одержання органомодифікованого бентоніту

Як інтеркалянти використовані алкілбензилдиметиламоній хлорид (катамін АБ) та диметилди-н-додециламоній хлорид, як неорганічну матрицю

застосовували вибілений бентоніт Грирорівського родовища, основною мінеральною частиною якого є монтморилоніт.

На основі результатів попередніх експериментальних досліджень з одержання наповнювачів для лакофарбових матеріалів на основі червоної комової глини Грирорівського родовища інтеркаляційним методом одержані органомодифіковані монтморилоніти з використанням як вихідної сировини для органомодифікації бентоніту, активованого як H_2SO_4 , так і H_3PO_4 . У випадку використання H_2SO_4 слід запобігати можливому гідролізу солей заліза, а при використанні H_3PO_4 та її дії на залізо-вмісний бентоніт утворюються нерозчинні у воді фосфати заліза та інших металів:



Характерною ознакою перебігання реакцій утворення фосфатів металів при дії ортофосфорної кислоти на червону комову бентонітову глину є зникнення червоного та жовтого забарвлення глини та утворення продуктів білого кольору ($X=46$; $Y=55$; $Z=63$; $x=0.28$; $y=0.34$; $\lambda=473$; $p=5\%$).

Проведена оптимізація концентрації ортофосфорної кислоти для обробки червоної бентонітової глини. Концентрація кислоти змінювалась від 60% до 10%. Аналіз одержаних результатів дозволив обрати 30% кислоту [11].

Інтеркаляційний механізм органомодифікації бентоніту за участі четвертинних амонійних солей передбачає паралельне перебігання трьох реакцій: по-перше, це реакція впровадження молекул четвертинних солей в міжпакетні галереї неорганічної матриці.

В залежності від умов проведення інтеркаляції можливе утворення ексфоляційного нанокompозиту (рис. 3.2.1) після деламінації шарів неорганічної матриці [12]:

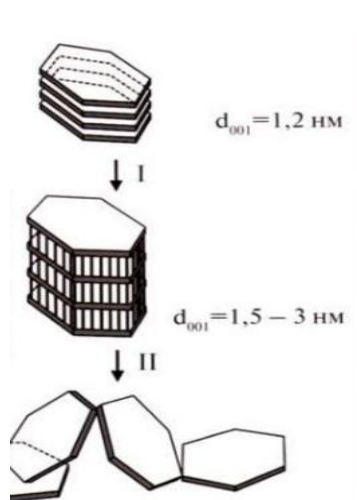


Рис.4 Схематичне зображення реакції інтеркаляції: I- збільшення параметру «с» вихідного шаруватого алюмосилікату- монтморилоніту, II- деламінація шарів алюмосилікату з утворенням ексфоляційного нанокompозиту.

Реакція, що супроводжує реакцію інтеркаляції та яка здійснюється із розчину інтеркалянта, безумовно, є реакція соінтеркаляції молекул розчинника (води, спирту).

Паралельно з реакціями інтеркаляції та соінтеркаляції перебігає реакція катіонного обміну за участі молекул інтеркалянтів та обмінних катіонів алюмосилікату (рис. 3.2.2)

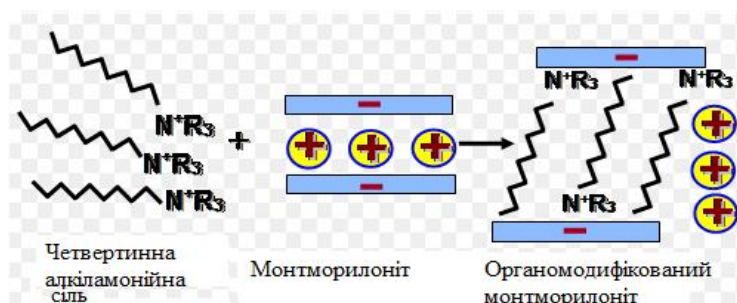
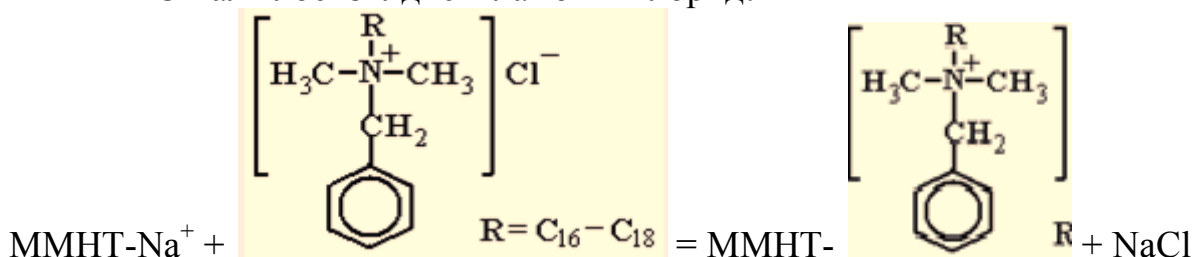


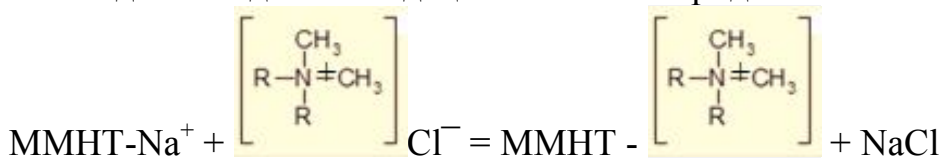
Рис.5 Схема реакції катіонного обміну

Рівняння реакції за участі четвертинної амонійної солі (ЧАС) алкілбензидиетиламоній хлориду та диметилди-н-октадециламоній хлориду можна представити наступним чином:

ЧАС - алкілбензидиетиламоній хлорид:

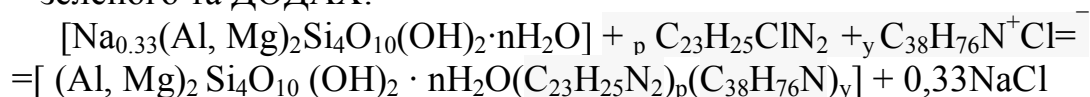


ЧАС - диметилди-н-октадециламоній хлорид:

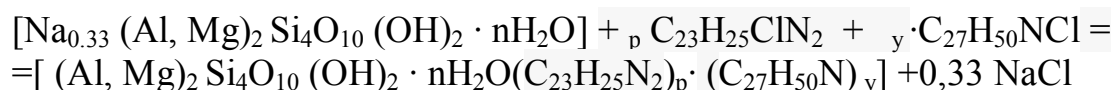


В роботі окрім одержання органомодифікованого бентоніту як агента реології у лакофарбових матеріалах, були одержані пігменти-органомодифікатори внаслідок проведення після реакції органомодифікації реакцій інтеркаляції органомодифікованого бентоніту молекулами малахітового зеленого (4,4-діаминотрифенілметан-тетраметил амонія хлорид - $\text{C}_{23}\text{H}_{25}\text{ClN}_2$) та родаміну С (тетраетилродамин [9-(2-карбоксіфеніл)-6-(диетиламіно)-3н-ксантен-3-илиден])диетиламмонія хлорид) з водних та спиртових розчинів останніх за наведеними реакціями:

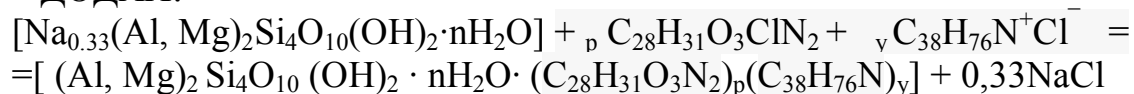
1. Рівняння реакцій інтеркаляції ММНТ молекулами малахітового зеленого та ДОДАХ:



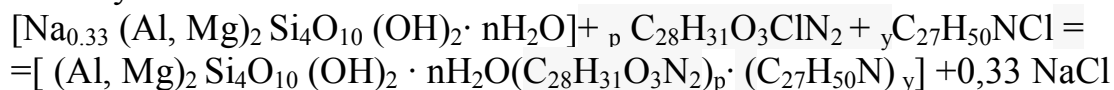
2. Рівняння реакцій інтеркаляції ММНТ молекулами малахітового зеленого та катаміну АБ:



3. Рівняння реакцій інтеркаляції ММНТ молекулами родаміну С та ДОДАХ:

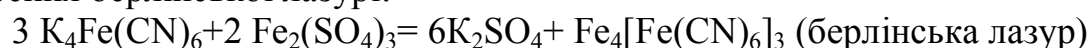


4. Рівняння реакцій інтеркаляції ММНТ молекулами родаміну С та катаміну АБ:



Опис технологічного процесу одержання функціональних пігментів.

У випадку одержання модифікованого органобентоніту як готового продукту, глиняна суспензія з апарату (поз.3) подається на активацію неорганічної матриці неорганічною кислотою з наступним відновленням залізовмісних сполук та видаленням продуктів відновлення. В апарат (поз.А) подають водну суспензію бентоніту з апарата (поз. 3), сульфатну або ортофосфорну кислоту через ваговий мірник (поз.В.М.) у розрахованих кількостях та починають перемішування реакційної суміші при температурі 85-95°C впродовж двох годин у випадку сульфатної активації та при кімнатній температурі впродовж 1 години при ортофосфатній активації. Активатор постачений системою обігріву з застосуванням ізольованих батарей з керамічних нагрівальних елементів із застосуванням «Термолану», як теплоносія. Після розчинення залізовмісних сполук бентоніту у сульфатній кислоті, що фіксують по зміні кольору суспензії від червоного до світло рожевого, в реакційну масу через ваговий мірник (поз.ВМ1) додають залізний металобрухт у вигляді подрібненого дрота з малим діаметром для збільшення поверхні контакту залізовмісних розчинів з металевим залізом. Під час процесу вибілювання контролюють рН розчинів в інтервалі 1-3. На заключному етапі вибілювання перевіряють відсутність катіонів Fe^{3+} у розчині. Для цього проводиться проба на витік шляхом нанесення краплі розчину з апарату (поз.А) і поруч краплі розчину індикатора $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$. Відсутність синього забарвлення при контакті витіків з проби та краплі індикатора свідчить про відсутність у реакційній пробі катіонів Fe^{3+} . Наявність синього забарвлення свідчить про низький ступінь завершення реакції відновлення та про перебігання реакції утворення берлінської лазурі:



Суспензія вибіленого бентоніту завантажується до відстійника (поз.О), і далі до апарату (поз. В) для відмивання бентоніту від кислоти. В апарат (поз. В) завантажують через рідинний лічильник воду. Гідролізну кислоту збирають у емкостях (поз.Е1) та (поз.Е2), звідки знов направляють до апарату (поз.А). Відмитий до рН=7 вибілений бентоніт направляють на розпилюючу сушарку (поз. Р.С.), на вібросито і на фасування.

Новизною роботи є дослідження процесів нейтралізації вибіленого бентоніту водними розчинами полінатрійфосфату, який як і аміак,

поліетиленполіамін, натрій гідроксид, натрій карбонат може використовуватись для нейтралізації глиняної суспензії до рН = 9.

Для нейтралізації у апарат (поз.Н) через ваговий мірник (поз.ВМ2) завантажують нейтралізатор: водний розчин поліетиленполіаміну, водний розчин аміаку чи водний розчин соди, полінатрійфосфату, вибілену глину з апарату (поз.В) та воду. На цій стадії використовують воду, завантажуючи її через рідинний лічильник, як водопровідну, так і зворотну конденсовану воду з ємкості (поз.ЕЗ). Нейтралізований вибілений бентоніт направляють через розпилюючу сушарку (поз. Р.С.), на вібросито і на фасування. З метою дослідження можливості одержання органомодифікованого бентоніту на основі нейтралізованого розчином Na_2CO_3 та натрій поліфосфату у роботі одержані інтеркаляційні сполуки на базі монтморилоніту, що міститься у зразках вибіленого та нейтралізованого лужними розчинами, та четвертинних амонійних солей алкілдиметилбензиламонійхлориду – катаміну АБ та диметилди-н-октадециламоній хлориду - ДОДАХ.

Органобентоніт відноситься до особого типу функціональних добавок - модифікаторів реологічних властивостей, тиксотропних загущувачів. Для одержання органомодифікованого бентоніту нейтралізований продукт направляють до апарату (поз.М) з апарату (поз Н) у вигляді водної суспензії, куди потім додають розчин ЧАС через ваговий мірник (поз.ВМ3) відповідно до завантажувальної рецептури та при температурі 60°C проводять реакцію модифікації при постійному перемішуванні реакційної маси впродовж двох годин для встановлення термодинамічної рівноваги. Органомодифікований продукт у вигляді водної чи спиртової суспензії направляють до ультразвукового диспергатора (поз.У) та потім до апарату (поз.Р.С.), далі до вібросита (поз.ВС) з наступним фасуванням готового продукту. В технологічній схемі передбачене реверсне повернення до апарату (поз М) фракції готового продукту з діаметром частинок більших за 50 мкм. Контроль за реакцією модифікації проводили по встановленню факту гелеутворення в системі органомодифікований бентоніт: уайт-спіритпри співвідношенні компонентів 4:1.

Таким чином, розроблена технологічна схема процесу одержання різних функціональних пігментів з використанням таких принципів раціонального природокористування як циклічне використання в процесі зворотньої води, повернення до технологічного процесу гідролізної кислоти.

1.4.6 Аналіз органомодифікованого монтморилоніта методом інфрачервоної спектроскопії

Характер взаємодії неорганічної матриці монтморилоніта $(\text{Na,Ca})_{0,33}(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ молекулами ЧАС алкілдиметилбензиламонію хлориду, де алкіл-суміш нормальних алкільних радикалів $\text{C}_{10}\text{-C}_{18}$ або $\text{C}_{12}\text{-C}_{14}$. Формула: $[\text{R}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5)\text{N}]^+\text{Cl}^-$,

где $R = C_{10}H_{21}-C_{18}H_{37}$; $C_{12}H_{25}-C_{14}H_{29}$ був вивчений методом інфрачервоної спектроскопії. (спектрофотометр «Specord IR-75»).

При аналізі ІЧ-спектрів природних і модифікованих бентонітів виділяють дві основні області. У першій області $4000-3000\text{ см}^{-1}$ знаходяться смуги валентних коливань ОН-груп, пов'язаних з октаедричними катіонами, а також молекул води, асоційованих за допомогою водневих зв'язків. У другій області $1400-400\text{ см}^{-1}$ зосереджені смуги силікатної структури. [14].

Аналіз спектрів досліджених систем в інфрачервоній області (див. Додаток Е) дозволив визначити значні зміни в положеннях смуг поглинання функціональних груп неорганічної матриці та молекул інтеркалянтів різної хімічної будови, що характерні для донорно-акцепторної взаємодії компонентів інтеркаляційних систем та свідчать про утворення інтеркаляційних сполук.

1.4.7 Рентгенофазовий аналіз органобентонітів на основі монтморилонітів Григорівського родовища

Для аналізу змін структури монтморилоніту в результаті реалізації стадій розробленого технологічного процесу отримання органобентонітів на основі природного бентоніту в роботі використано метод рентгенофазового аналізу та були визначені величини d-міжшарових відстаней, які відповідають параметру «с» неорганічної матриці монтморилоніту та органомодифікованого монтморилоніту ЧАС - алкілбензилдиметиламоній хлоридом та диметилди-н-октадециламоній хлоридом. Експериментальні результати досліджених зразків представлені у таблиці 1 Додатку Ж.

Кут дифракції та значення відстані між шарами визначають за допомогою закону Вульфа-Брега, представленого рівнянням:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta,$$

де λ відповідає довжині хвилі рентгенівського випромінювання, d - відстань між поверхнями дифракційної решітки (міжшарова відстань), θ - кут дифракції, n - ціле число (порядок дифракції).

Деламіновані ексфоляційні структури в рамках рентгенофазового аналізу можуть бути ідентифіковані по появі широких малокутових гало, що свідчить про повне розшарування кристалічної решітки матриці та появу частинок малих розмірів внаслідок диспергування площин матриці [15].

Висновки щодо рентгенофазового аналізу вихідної природної бентонітової глини та її похідних внаслідок технологічних перетворень при вибілюванні та модифікації:

В результаті РФА була встановлена ідентичність структури вивчених зразків монтморилоніту, шаруватого мінералу, що переважає в складі бентоніту, структурі монтморилоніту.

Зразок вибіленого, нейтралізованого та органомодифікованого бентоніту алкілбензилдиметиламоній хлоридом та диметилди-н-октадециламоній

хлоридом має інтенсивні широкі смуги у малокутовому інтервалі з $d=18.47$ та $d=18.7$ відповідно, що є ознакою утворення інтеркаляційної структури органомодифікованого бентоніту. Розмитість мало кутового піку може свідчити про присутність в інтеркаляційних сполуках в системі «монтморилоніт-катамін АБ» та «монтморилоніт-ДОДАХ» долі ексфоляційних, деламінованих структур.

3.5. Функціональні пігменти як складові пігментованих лакофарбових матеріалів

Одна із задач роботи – створення лакофарбових пігментованих матеріалів із застосуванням одержаних функціональних пігментів: відмитих від водорозчинних речовин бентонітів (ВВБ) та протикорозійних пігментів на основі фосфат модифікованого бентоніту. За стандартними рецептурами були одержані ґрунтівки ГФ-0119 з ВВБ у кількості 30% від TiO_2 , ґрунтівки ГФ-0119 з ВВБ, фосфат модифікованим та нейтралізованим до рН 7-9 у кількості 30% від TiO_2 .

Таблиця 2.- Фізико-технічні властивості протикорозійних матеріалів

Найменування зразка/ Вимірюваний показник	ГФ-0119 з ВВБ +нейтрал. РЕРА	ГФ-0119 з ВВБ+ H_3PO_4 +нейтрал. РЕРА
Умовна в'язкість при $(20\pm 0,5)^\circ C$ по ВЗ – 246, с, не менше	43	71
Масова частка нелетких речовин, %	56	72
Час висихання до ступеня 3 при $20\pm 2)^\circ C$, год, не більше	24	24
Ступінь перетиру, мкм, не більше	40	25
Міцність, плівки при ударі на приладі У – 1, см, не менше	50	50
Еластичність плівки при вигині, мм, не більше	1	1
Адгезія методом решітчастих надрізів, бали	1	1
Твердість, ум. од.	0,39	0,56
Стійкість до статичної дії води при $(20\pm 2)^\circ C$, год.	24	24
Стійкість до статичної дії миючого розчину при $(20\pm 2)^\circ C$, год.	-	24

Таким чином, ознайомлення з результатами досліджень, дозволяють зробити наступні висновки:

1. Досліджено особливості процесу вибілювання бентонітових глин за представленим у роботі механізмом з використанням ортофосфорної кислоти.

2. Одержано нові бентонітові протикорозійні пігменти на основі фосфатмодифікованих бентонітів за розробленою технологією з циклічним використанням та утилізацією зворотної води в технологічному процесі.

3. Проаналізовано вплив нових протикорозійних пігментів на основі фосфатмодифікованих бентонітів на властивості матеріалів.

4. Розроблена технологічна схема технологічного процесу модифікації бентоніту ортофосфорною кислотою з використанням принципів раціонального природокористування шляхом циклічного використання зворотної води зі стадії сушки на стадії відмивки від водорозчинних речовин.

5. За допомогою методів ІЧ-спектроскопії досліджені зразки вихідного бентоніту, вибіленого та нейтралізованого та органомодифікованого алкілдиметилбензиламонійхлоридом (катаміном АБ) бентоніту та встановлено факт інтеркаляції. Аналіз даних рентенофазового аналізу свідчить про утворення ексфоляційних інтеркаляційних з'єднань.

6. Сформульовані рекомендації по застосуванню нових типів протикорозійних пігментів на основі фосфатмодифікованих бентонітів у різних видах лакофарбових матеріалів: для декоративних та матеріалів з ізолюючим механізмом захисної дії слід використовувати відмитий від водорозчинних домішок бентоніт; нейтралізовані вибілені H_3PO_4 бентоніти треба застосовувати у матеріалах для покращення захисних властивостей; органомодифікований бентоніт призначений для модифікації та зміни і регулювання реологічних властивостей матеріалів.

2 БАКТЕРИЦИДНІ МАТЕРІАЛИ

Полімери, в тому числі плівки лакофарбових покриттів, можуть служити живильним середовищем для цвілевих грибів і бактерій. Це створює передумову для біологічної пошкоджуваності покриттів. Дійсно, в умовах вологого клімату спостерігається руйнування лакофарбових матеріалів мікроорганізмами. Біологічне пошкодження покриттів може бути усунене застосуванням спеціальних бактерицидних (фунгіцидних) добавок. Такими добавками можуть бути пігменти, консерванти.

Консерванти дозволяють запобігти зараженню дисперсій мікроорганізмами (бактеріями, грибами, цвіллю, дріжджовими грибами) в процесі зберігання і транспортування. Для цих цілей в дисперсії вводять зазвичай суміші метил і хлорметилізотіазолінонов, бензізотіазолінонов, формальдегіду або речовин, що виділяють формальдегід.

Великий вплив на активність консервантів і, як наслідок, на властивості дисперсії при зберіганні надають різні фактори: рН, окисно-відновний потенціал і хімічна функціональність дисперсії.

Наприклад, вільні гідроксильні іони (при $pH > 9$), нуклеофільні групи допоміжних речовин (сульфонатні групи відновника) і / або полімеру (меркаптанової групи агента передачі ланцюга) взаємодіють з діючою речовиною біоциду, що призводить до швидкої втрати активності. Бензізотіазолінон більш стійкий до нуклеофільному впливу, ніж хлорізотіазолінон, однак може бути підданий окислювальному розкладанню в присутності надлишку пероксида.

Якщо водно дисперсійні лакофарбові матеріали при зберіганні в тарі заражаються мікроорганізмами, це може призводити до утворення «сироватки» (розшарування) або до зміни в'язкості. Далі через виділення газу може підвищуватися тиск в тарі, і з'явитися неприємний запах. Ризик зараження водно дисперсійних лакофарбових матеріалів виникає при використанні природних загусників і наповнювачів. Отже, при зберіганні водно дисперсійних лакофарбових матеріалів в тарі необхідно використовувати такі ж водорозчинні активні речовини або їх поєднання, як і для зберігання дисперсій.

Консерванти в тарі. Крім хлорметилізотіазолінона, 2-метил-і 1,2-бензізотіазолінона, для антимікробної захисту матеріалу при зберіганні використовують бромнітропропандіол (бронопол), формальдегід і сполуки на його основі.

Біоциди в покритті. У складі водно дисперсійних лакофарбових матеріалів, призначених для зовнішніх покриттів, особливо по деревині, для запобігання мікробного зараження підкладки і руйнування покриття під дією біокорозії необхідно додавати в фарбу з'єднання з альгіцидними або фунгіцидними активностями. Несприятливим фактором при їх використанні є низька розчинність в воді активної речовини. Загальна кількість таких сполук в рецептурі становить 0,5-2,0% (по вазі). Активна речовина біоцидів - карбаматів (діметилдітіо-карбонат цинку, карбендазим, 3-йодпропаргіл-N-бутілкарбамат, ме-тілбензімідазол-2-ілкарбамат), а також ізотіазолінони (октілізо-тіазолінон, 4,5-діхлороктілізотіазолінон), похідні сечовини і триазинові з'єднання. Органічні сполуки олова (оксид трибутилолова, нафтенат трибутилолова) і з'єднання ртуті в даний час не застосовуються через їх токсичність.

Основне призначення бактерицидних пігментів - запобігати розповсюдженню бактерій і грибків на поверхні лакофарбових покриттів.

Пігменти основного характеру (цинкові і свинцеві білила, ферити, крейда) зменшують біологічну ушкоджувальність покриттів за рахунок зменшення гідрофільності плівки і підвищення pH середовища. Ці пігменти не характеризуються специфічною отруйною дією на мікроорганізми.

Ряд пігментів (жовті і червоні кадмієві пігменти, кіновар, мідні пігменти) спричиняють токсичну дію на мікроорганізми.

Введення цих пігментів в верхній шар комплексного покриття (покривний шар) призводить до попередження біологічного руйнування покриття.

Кращі результати досягаються при введенні в верхній шар покриття спеціальних добавок-бактерицидів і фунгіцидів. Деякі з них - тверді речовини (пентахлорфенолят натрію, діметилдітіокарбонат Zn, 8-оксіхіналят міді) можуть

формально вважатися пігментами цільового призначення, незважаючи на розчинність у плівкоутворювачі. Інші (оксид трібутілова) представляють собою рідини. За допомогою ртутьорганічних з'єднань можуть бути отримані покриття, які надають бактеріостатичну або навіть бактерицидну дію. Емалі з добавкою етилмеркурхлорид (гранозан) дозволяють одержувати покриття, що самодезинфікують з дальністю бактеріостатичної дії до 2 см від поверхні. Такі матеріали використовують для фарбування приміщень, медичних інструментів, приладів. Недоліком подібних матеріалів є висока токсичність добавок: ГДК гранозана 0,005 мг / м³.

2.1 Пігменти для лакофарбових матеріалів, що не обрастають

Як бактерицидні пігменти використовують мідь (I) оксид і ртуть (II) оксид, барій метаборат $BaB_2O_4 \cdot nH_2O$. Ці пігменти забезпечують захист від бактеріального впливу при генеруванні 1-10 мг токсичних іонів (ртуті та міді) зі 100 см² поверхні покриття протягом доби.

Мідь (I) оксид - це порошок темно-червоного кольору. Хімічний склад - Cu_2O . Мідь (I) оксид одержують осадженням або електрохімічним окисненням металевої міді. Cu_2O активно окиснюється киснем повітря (особливо у вологому стані) з утворенням слабо отруйного мідь (II) оксиду.

Застосовують мідь (I) оксид для виготовлення необрастаючих і бактерицидних фарб.

Ртуть (II) оксид - жовто-оранжевий порошок складу HgO . Його виробляють електрохімічним окисненням металевої ртуті в лужному розчині. Сполуки ртуті (II) ще більш отруйні і являють собою небезпеку для життя людини вже при масі 0,1-0,2 мг. Хронічне отруєння ртуттю настає при попаданні в організм людини щодня 0,1 мг ртуті. Ртуть здатна згорти білок при концентрації 10-6 г / л. Зберігання ртуті в робочих приміщеннях повинно бути категорично заборонено; якщо ж це неминуче за умовами виробництва, ртуть слід зберігати під шаром води, щоб попередити потрапляння її парів в повітря.

Білий пігмент барій метаборат незначно розчинний у воді (0,3%), рН водної витяжки 10-10,5. Барій метаборат надає лакофарбовим плівкам стійкість до дії цвілевих грибків і мікроорганізмів.

Склади, що необрастають, служать для захисту підводної частини суден, плавучих доків і портових споруд від обростання морською флорою і фауною. Матеріалів, які повністю захищали б підводну частину судна від обростання, не існує. Навіть такі матеріали, які містять речовини, безумовно отруйні для тваринного і рослинного світу (наприклад, деякі сполуки ртуті), все ж не можуть запобігти обростанню судів, так як організми, які оселилися на них і вбиті дією отруйного пігменту, є для наступних представників фауни вже значно більше безпечним ґрунтом. Томуклади, що містять отруйні пігменти, тільки віддаляють у часі початок обростання, але не можуть попередити його повністю.

Найбільш дієвими отрутами для морської флори і фауни є сполуки ртуті і міді, дія цих сполук позначається вже при мінімальній концентрації. Так, мідь при утриманні її в воді $1 \cdot 10^{-4}$ г / л вбиває найпростіші водорості, а ртуть має таку ж дію при вмісті її в воді $1 \cdot 10^{-6}$ г / л. Так як дія ртуті і міді як отрути заснована на їх здатності згортати білки, то очевидно, що використовувати в якості пігментів можна тільки такі сполуки цих металів, які можуть переходити в іонний стан та безпосередньо розчиняються у воді або здатні утворювати з солями, що містяться в морській воді, нові розчинні сполуки.

В якості найбільш простих і доступних з'єднань цих металів для виробництва необростаючих сполук застосовують ртуть оксид, мідь (I) оксид і мідьроданид. Дія цих нерозчинних у воді сполук обумовлена їх здатністю вступати в реакцію з хлоридом натрію, що міститься в морській воді. В результаті цієї реакції утворюється подвійна сіль $2\text{NaCl} \cdot \text{HgCl}_2$; в присутності мідь (I) оксиду, який є звичайним компонентом необростаючих фарб, утворюється більш складна сіль складу $6\text{NaCl} \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$. Обидві ці солі розчиняються у воді з утворенням вільних іонів ртуті та міді.

Для пояснення механізму дії отруйних пігментів було запропоновано кілька теорій. Згідно однієї теорії захисна дія цих пігментів проявляється тільки при безпосередньому зіткненні живого організму з отрутою. Практичні дані не підтверджують цієї теорії. Дійсно, якби отруйна дія цих пігментів виявлялася тільки при зіткненні з ними живого організму, то ніщо не перешкоджало б останнім добиратися до судна. Гинучи від зіткнення з отрутою, що містяться в покритті, ці організми могли б служити, як уже вказувалося, безпечним ґрунтом для нових представників фауни. У дійсності ж на судах, пофарбованих необростаючими матеріалами, обростання починається значно пізніше і перебігає значно менш інтенсивно, ніж на судах, пофарбованих звичайної фарбою.

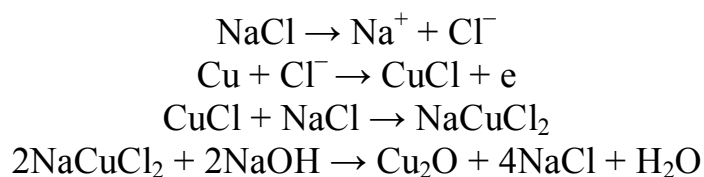
Краще пояснює механізм дії необростаючих сполук інша теорія, за якою отруєння живих організмів відбувається в результаті попадання іонів ртуті та міді в органи дихання або травлення живих організмів, внаслідок чого відбувається згортання білка цих органів і організм гине. За даними цієї теорії захисна дія окису ртуті і окису міді (I) пояснюється наступним чином. Внаслідок дифузії морської води в плівку лакофарбового покриття окис ртуті і окис міді (I) піддаються впливу хлориду натрію. В результаті цього впливу утворюється, як було зазначено вище, сіль складного складу $6\text{NaCl} \cdot 3\text{HgCl}_2 \cdot \text{CuCl}_2$. Розчин цієї солі, повільно дифундує в напрямку, протилежному дифузії води, створює в безпосередній близькості до судна зону, яка містить іони ртуті і міді. Ця зона стає отруйною вже при незначному вмісті у воді зазначених іонів. При такому механізмі дії окису ртуті і окису міді (I) усі найпростіші живі організми, що потрапили в отруєну зону, гинуть і до судна можуть дістатися тільки окремі екземпляри, тоді як цілковите обростання може початися тільки після значного збідніння шару покриття ртуттю і міддю. Це і спостерігається на практиці - обростання починається з поселення окремих екземплярів молюсків,

двухвалентної міді (проба з аміаком). Додавання розчину соди продовжують, доводячи значення рН суспензії до 4,5-5,0; при подальшому підвищенні рН можливе утворення гідроксидів і основних солей, що негативно позначається на швидкості фільтрування і властивостях готового продукту. Процес нейтралізації вважають закінченим, якщо рН не знижується протягом 30 хв.

Після випадання в осад окису міді (I) зливають розчин і промивають осад 3-4 рази методом декантації водою, нагрітою до 35-40 ° С. Промитий осад відокремлюють від води фільтруванням на нутч-фільтрі. Сушку окису міді (I), щоб уникнути окиснення рекомендується вести азеотропним методом, тому що окис міді (I) з вологістю більше 0,5% легко окиснюється до чорної окису міді (II).

При отриманні окису міді (I) за описаним методом утворюється продукт, що містить 98-99% Cu_2O . Однак цей метод має низку істотних недоліків: велика витрата сировини і утворення значної кількості сульфату натрію - відходу виробництва.

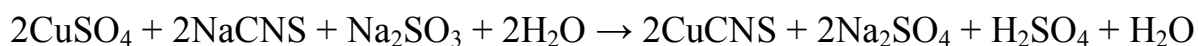
Від цих недоліків вільний спосіб отримання окису міді (I) електролізом чушкового міді. В електролітичному методі окис міді (I) отримують в ваннах з мідними електродами; електроліт містить 260 г / л NaCl і 1-5 г / л NaOH . Для рівномірного зносу електродів напрямок струму змінюють кожні 2 год. Під час електролізу відбуваються такі реакції:



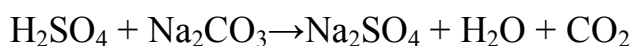
Для нормального перебігу електролізу необхідно дотримуватися таких умов: температура ванни 65 ± 5 ° С, щільність струму на анод і катод 100-150 А / дм^2 , напруга на електродах 1,6 В при відстані між електродами 5 см. Отриманий продукт містить 97-98 % Cu_2O .

Дно ванни зроблено у вигляді піраміди з жолобом в вершині. У самому жолобі збирається окис міді (I), який періодично випускають з ванни, не перериваючи процесу електролізу. Випалий оксид міді (I) відокремлюють від електроліту фільтруванням на нутч-фільтрі. Електроліт повертають в ванну, а осад на фільтрі промивають водою, після чого у вигляді пасти, що містить 15-18% води, перетирають з плівкотвірною речовиною (олифою) для запобігання контакту з киснем повітря. Під час перетирання майже вся вода видаляється.

Роданід міді. Синтез роданіда міді протікає «на холоді» і полягає у відновленні двухвалентної міді до одновалентної і осадженні роданіда одновалентної міді. Процес може бути виражений наступним сумарним рівнянням:



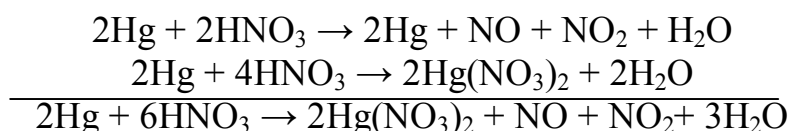
Сірчану кислоту, що утворюється, нейтралізують розчином соди:



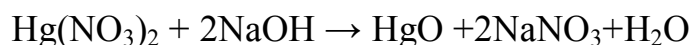
Синтез проводять в реакторі, футерованим діабазовою плиткою і обладнаному мішалкою. У реактор заливають розчин мідного купоросу і доливають суміш розчинів сульфата і роданида натрію. При цьому відбувається осадження чорного роданида двухвалентної міді і відновлення його до одновалентного роданида - білого дисперсного осаду. Одночасно ведуть нейтралізацію сірчаної кислоти, що утворюється, розчином соди, підтримуючи значення рН середовища 2,6-2,8. Після закінчення процесу відновлення - осадження, який контролюють по відсутності в розчині іонів одно- і двухвалентної міді (проба з аміаком) та іонів роданида (проба з FeCl_3), значення рН суспензії доводять до 4,5-5,0. При цьому необхідно забезпечити невеликий надлишок іонів SO_3^{2-} для повного відновлення роданида двухвалентної міді [наявність $\text{Cu}(\text{CNS})_2$ в осаді надає йому сіруватий відтінок]. Отриманий роданид відмивають від водорозчинних солей і сушать.

У процесі синтезу виділяється певна кількість SO_2 , який необхідно вловлювати, наприклад, розчином соди; а сульфід натрію, який утворюється, можна повертати в процес.

Окис ртуті. З існуючих хімічних методів виробництва окису ртуті найбільш простий полягає в обробці металевої ртуті азотною кислотою, а потім лугом. Азотна кислота спочатку окиснює ртуть, а потім розчиняє окис ртуті, що утворився. Хімічні рівняння реакцій, що відбуваються при цьому, можна зобразити такими рівняннями:



Отриманий розчин нітрату ртуті обробляють при нагріванні розчином лугу:



Осад окису ртуті промивають декантацією, після чого відокремлюють відводи фільтруванням на нутч-фільтрі.

В Україні окис ртуті не виробляють внаслідок окисильної токсичності всіх солей ртуті і небезпеки отруєння при роботі з ними.

Розроблено метод електролітичного отримання окису ртуті. Анодом є сама ртуть, верхній шар якої для збільшення поверхні безперервно розбризкується мішалкою, а катодом - графіт, який обертають у міткаль, щоб попередити можливе забруднення окису ртуті, що утворюється. Електролітом служить розчин, що містить 30 г / л NaOH і 1 г / л цукру. Електроліз слід вести при напрузі 2,6-3 В (відстань між електродами 4 см), щільність струму повинна становити 2-2,5 А / дм^2 , а відношення поверхні катода до поверхні анода 0,6. В плотность тока должна составлять 2—2,5 А/ дм^2 , а отношение поверхности катода к поверхности анода 0,6.

У цих умовах вдається досягти виходу по струму до 83% і отримати продукт, що містить 93% HgO .

Окис ртуті, що утворюються у вигляді суспензії, зливають з ванни через отвір, що знаходиться у верхній її частині; важчі частки розбризканої металеві ртуті залишаються при цьому в ванні. Випадково захоплені крапельки ртуті відокремлюються відстоюванням в спеціальному відстійнику, з якого їх повертають в ванну; суспензію окису ртуті направляють на нутч-фільтр для відділення від електроліту і промивання.

Виробництво окису ртуті і закису міді відноситься до числа не тільки шкідливих, але і найбільш небезпечних, так як солі ртуті і міді надзвичайно токсичні внаслідок їх здатності згортати тваринні білки. Токсичність солей цих металів, особливо ртуті, проявляється при попаданні їх в організм людини навіть в незначних кількостях. Так, сулема небезпечна вже в кількості 0,1-0,2 г, а в кількості 0,5 г є смертельною. Хронічне отруєння ртуттю настає при щоденному попаданні в організм всього 0,1 мг ртуті. Навіть нерозчинна окис ртуті є для людини сильною отрутою, так як, потрапивши в шлунок, розчиняється в соляній кислоті і перетворюється в сулему.

З метою попередження можливих отруєнь цех для виробництва окису ртуті необхідно утримувати в ідеальній чистоті: стіни і підлоги повинні бути абсолютно гладкими, щоб на них не могли затримуватися пил і краплі розчинів; перехід від стін до підлоги слід робити плавним, а підлоги - з ухилом до каналізації. Стіни та підлогу потрібно часто обмивати сильним струменем води і не допускати їх висихання. Цех повинен бути забезпечений належною вентиляцією.

Особливу увагу слід приділяти зберіганню металеві ртуті в робочих приміщеннях. Ртуть кипить при 357 ° С, але при кімнатній температурі тиск її парів становить 0,0013 мм рт. ст., в результаті чого вона випаровується, хоча і повільно, і потрапляє в органи дихання. Тому зберігання ртуті в робочих приміщеннях повинно бути категорично заборонено; якщо ж це неминуче за умовами виробництва, ртуть слід зберігати під шаром води, щоб попередити потрапляння її парів в повітря.

2.2 Бактерицидні лакофарбові матеріали для захисту деревини

Розробка грібостійких лакофарбових покриттів. Актуальність проблеми розробки лакофарбових покриттів з грібостійкістю обумовлена необхідністю ліквідації великого збитку, що завдається корозійними процесами. Традиційним способом підвищення грібостійкості лакофарбових покриттів є введення до складу рецептури фунгіцидів. Однак найчастіше це знижує довговічність і надійність покриттів, які під впливом різних атмосферних факторів швидко втрачають свої захисні властивості.

Слід враховувати складність технологічних процесів синтезу фунгіцидних з'єднань, особливості введення їх до складу лакофарбового матеріалу, відсутність методів контролю за їх наявністю при експлуатації покриттів, що не дозволяє прогнозувати довговічність лакофарбового покриття.

Крім того, через відсутність належної сировини, не завжди можливо забезпечувати випуск фунгіцидів, що відповідають сучасним вимогам з точки зору питань охорони навколишнього середовища.

Деревина як матеріал органічного походження найчастіше і швидше за все стає живильним середовищем для грибів і комах. Збиток від інших чинників непорівнянний зі збитком, що наноситься грибами в процесах гниття деревини.

До способів захисту деревини від гниття, крім підготовчої сушки і конструктивних заходів, відноситься ще просочення антисептичними складами. Цей шлях захисту деревини від гниття сьогодні, на жаль, часто стає єдиним - через простоту і дешевизну. До того ж новітні антисептики здатні не просто попереджати ураження деревини, а й лікувати матеріал, який почав руйнуватися.

Пропоновані сучасним ринком антисептики можна розділити на дві основні групи. Перша - просочення антисептичної дії, що представляють собою розчин солей або деяких інших речовин (фунгіцидів, альгіцидів і комбінованих продуктів). Ці препарати вимагають подальшої обробки поверхні з метою її ізоляції (щоб уникнути вимивання, випаровування антисептика) або запобігання прямого контакту з тілом людини (через токсичність складових). Друга група об'єднує покриття з антисептичною дією, що утворюють захисну плівку. В цьому випадку додаткової обробки дерев'яної поверхні не потрібно. Продукція обох груп випускається як на водній основі, так і на основі органічних розчинників.

Однозначно відповісти на питання, які з даних коштів використовувати краще, неможливо. Щоб зробити правильний вибір, необхідно точно знати умови експлуатації оброблюваної конструкції, породу деревини, вид пиломатеріалу. І в тих і в інших антисептиках біоциди проникають в структуру деревини, перетворюючи її в непридатне для шкідників середовище. Але при використанні методу захисту шляхом просочення деревини біоцидами без утворення плівки, антисептик може вимиватися, випаровуватися або розкладатися під дією ультрафіолету. У деревині, обробленій антисептиком-плівкоутворювачем, біоцид надійно захищений. Плівка оберігає його від вимивання і вивітрювання, а він, у свою чергу, рятує її від руйнування під дією різних біоорганізмів, не даючи їм розвиватися в під плівковому просторі.

2.3 НОВІ БІОАКТИВНІ ЛАКОФАРБОВІ МАТЕРІАЛИ

Останні роки характеризуються інтенсивними дослідженнями в області розробки різних видів лакофарбових матеріалів, що володіють підвищеною біологічною активністю та активно впливають на різні види патогенних бактерій, грибів, вірусів.

Тільки в позаминулому столітті людина дізналася, що світ його сусідів нескінченно ширше, ніж він уявляв, - поруч з ним завжди і всюди міриади невидимих друзів і ворогів. Але боротьба з агресивними і потужними силами мікросвіту супроводжує людство всю його історію. Були поразки, коли

полчища хвороботворних бактерій або вірусів викошували цілі міста і країни; траплялися і перемоги - медицина створювала нову зброю проти них. Але цей шлях боротьби, схоже, нескінченний, як сама еволюція.

Екологічна безпека населення при застосуванні лакофарбових матеріалів в усьому світі стає одним з найважливіших напрямків технічної політики.

Наведено дані про виробництво матеріалів з більш жорсткими вимогами щодо вмісту шкідливих для людини речовин - летких органічних сполук, важких металів. Мабуть, лінія на забезпечення випуску лакофарбових матеріалів з такими обмеженнями за складом в найближчі десятиріччя буде визначальною для розвитку лакофарбових технологій.

Не менш актуальною є проблема зниження імунітету населення в цілому. Інфекції та епідемії з важкими наслідками постійно відбуваються в різних регіонах. Місця масового скупчення людей - лікарні, пологові будинки, пенітенціарні установи, ринки, комбінати харчування - стали зоною серйозної епідеміологічної небезпеки. Останнім часом людство шукає способи боротьби з інфекціями, що передаються повітряно-крапельним шляхом. Широко застосовуються методи зниження мікробного забруднення - покриття стін керамічною плиткою, щоденна промивка стін дезінфікуючими розчинами - дорогі, трудомісткі і малоефективні. Більш того, одне з найбільш ефективних дезінфікуючих засобів - розчин хлораміну - має канцерогенні властивості, викликає алергію і, нейтралізуючи мікробне забруднення, одночасно негативно впливає на здоров'я персоналу.

Перспективи розвитку біоцидних лакофарбових матеріалів. Ідея створення лакофарбових матеріалів з активними бактерицидними властивостями не нова. Велику популярність у тих, хто задумав будівництво дачі або ремонт квартири, отримали ґрунтовки, лесоуючі склади, просочення, засоби для захисту деревини від жучка і цвілі, бетонні штукатурки від грибка, консерванти проти гниття водоемульсійних фарб. Але з екологічної точки зору ці матеріали, які містять пентахлорфенолят натрію, тіурам, були просто токсичні для людини і теплокровних тварин.

Нові біоактивні речовини повинні відповідати величезній кількості вимог гігієністів, виробників, споживачів. На відміну від уже відомих добавок вони повинні бути не тільки екологічно повноцінними і практично повністю нешкідливими для людини, але і досить універсальними - мати високу біоцидну активність до різних бактерій, мікробів, вірусів і дезінфікувати навколишнє середовище, причому досить тривалий час. І при цьому треба вирішувати суто технологічні завдання, адже одна з основних проблем модифікації лакофарбових матеріалів новими добавками - забезпечення сумісності. Крім того, склади нового покоління за своїми показниками повинні відповідати величезній кількості суто технічних вимог: висока стабільність і стійкість при зберіганні; дуже низька летючість, збереження високої активності в рецептурі лакофарбових матеріалів протягом тривалого часу; відсутність запаху і впливу на колір і інші органолептичні властивості матеріалів. Таким вимогам

відповідає нова добавка до лакофарбових матеріалів - високомолекулярні солі полігексаметиленгуанідину.

2.4 Нанотехнології в хімії та технології нових бактерицидних матеріалів

Унікальні можливості нанотехнологій. Нанотехнології - в останні десятиліття передній край науки і техніки. Важко уявити область, де б не досліджувалися їх можливості і сфери застосування. Більш того, нанорозмірні металеві частинки - ультрамалі агрегати металів діаметром близько нанометрів ($1 \text{ нм } 10^{-9} \text{ м}$) - вже широко і успішно застосовуються. Особливо ефективними ці продукти стали в високих технологіях - спеціальні покриття з високою електричною провідністю, каталізатори хімічних і фотохімічних процесів. І зовсім не випадково, що основною сферою експансії металевих кластерів і наночастинок в полімерних плівках стали електроніка і радіотехніка (створення паст і клеїв з високою провідністю, спеціальних лаків і покриттів).

Слідом за фізиками на унікальні можливості нанотехнології звернули увагу і біотехнологи, екологи. Виявилось, що деякі наночастинки металів проявляють яскраво виражену біологічну активність. Сьогодні ця особливість вже використовується при вилученні з води дорогоцінних металів, для очищення води від бактерій, для боротьби з сільськогосподарськими шкідниками і підвищення врожайності рослин.

"Срібна лінія" високих технологій. Оздоровлюючий ефект срібла відомий людині з незапам'ятних часів - згадаймо хоча б "свату воду", яка місяцями зберігається в срібних посудинах, або срібну ложечку як обов'язковий подарунок дитині.

Бактерицидна активність нових наночастинок досліджувалася в декількох інститутах (в Інституті біохімії ім. О.М. Баха - наночастинки, отримані методом радіаційно-хімічного синтезу; в Інституті епідеміології та мікробіології ім. Н.Ф. Гамалії - біохімічно синтезовані частинки). Їх висока антимікробна активність була підтверджена. Виявилось, що радіаційно-синтезовані срібні наночастинки, нанесені на вуглецеву тканину або керамічні матеріали, вбивають бактерій кишкової палички (сьогодні на основі цього відкриття вже розроблені елементи фільтрів для очищення питної води). Не поступаються їм і наночастинки, синтезовані біохімічно. Встановлено, що на зразках різних матеріалів (вугілля, кераміка, нержавіюча сталь, поверхня, покрита водоемульсійною фарбою з добавками розчину наночастинок, і ін.) швидко знижується концентрація бактерій кишкової палички і легіонелли (збудника важкого захворювання легенів) до повної їх загибелі в протязом не більше чотирьох годин.

І ось тут саме час повернутися до основної теми - «здорові» фарби. Використовуючи ці самі наночастинки срібла, вчені розробили рецептури і технології виробництва нової лінії недорогих лакофарбових матеріалів, що

володіють практично універсальною біоактивністю - ПФ-П5 БІО, МА-15 БІО, ВД-БІО.

В якості вихідних були обрані популярні масляні (типу МА-15) і водоемульсійні (типу ВДВА-224 і ЛК-111) фарби, алкідні емалі (типу ПФ-115), що застосовуються для фарбування стін, стель, рам, дверей і підлог. Саме їх вартість забезпечує для більшості споживачів найбільш прийнятне співвідношення ціни і якості ремонту.

Незважаючи на невисокі ціни нові біоматеріали ні в чому не поступаються своїм імпортованим аналогам - понад 2000 відтінків, що дають безмежні можливості для дизайну інтер'єрів, що не капають з кисті, швидко висихають і оберігають матеріали від біодеструкції - гниття і різного псування. І разом з тим це - сучасні високотехнологічні матеріали, що не мають аналогів в світі. Їх унікальність в найвищій комплексній біоактивності (фунгіцидній, бактерицидній і віруліцидній).

Здорова фарба - нова серія фарб і емалей з високою біологічною активністю до найрізноманітніших видів мікроорганізмів, одночасно абсолютно не токсична для людини і навколишнього середовища. Завдяки цьому нові фарби надзвичайно перспективні для застосування в якості профілактичного бактерицидного засобу для підприємств громадського харчування, дитячих, спортивних та медичних установ, місць великого скупчення людей. Висновок фахівців Інституту екології людини та гігієни навколишнього середовища ім. А.Л. Сисіна зроблений після численних досліджень модифікованих біоцидними добавками наночастинок срібла і похідних біоматеріалів.

Дані експериментальних досліджень повністю підтвердилися і результатами досліджень в натурних умовах. "Використання досліджених матеріалів значно знижує небезпеку впливу мікрофлори на здоров'я контингенту камер змісту пенітенціарних закладів та інших місць масового скупчення людей", - підсумували гігієністи. За результатами їхніх досліджень, фарба, що містить навіть незначна кількість (0,5-2%) наночастинок срібла або похідних ПГМГ, ефективно вбиває бактерії різних видів (кишкову паличку, сальмонелу, стафілокок, ентерокок та ін.), Найбільш поширені віруси (грип А, Б; гепатит а), а бактерицидну дію фарби зберігають тривалий час (від двох до восьми місяців, в залежності від концентрації наночастинок).

Нові матеріали підтвердили ці оцінки і на інших об'єктах - станції штучної крові, лікарні.

Після таких оптимістичних результатів дослідний завод АТ "Лакма-Колор" приступив до виробництва фарб нової серії "Біо". Їх промислові випробування підтвердили, що біоактивні добавки і наночастинок срібла (при обраних концентраціях) не впливають на фізико-хімічні, малярні, експлуатаційні властивості покриттів і надійність технології, високі експлуатаційні властивості і специфічну біоактивність нових матеріалів.

Біофарби - це тільки початок використання дуже цікавих можливостей застосування наночастинок у виробництві лакофарбових матеріалів для надання їм найрізноманітніших і специфічних властивостей.

Наприклад, в недалекому майбутньому можливо отримувати фарби, які висихають майже миттєво - сьогодні вже вивчається можливість використання наночастинок кобальту, цинку, марганцю в якості прискорювачів висихання.

Біофарби - це тільки початок використання дуже цікавих можливостей застосування наночастинок у виробництві лакофарбових матеріалів для надання їм найрізноманітніших і специфічних властивостей.

А введення в рецептуру антикорозійних грунтів наночастинок цинку дозволить отримувати склади з товщиною плівки 5-10 мкм - це надзвичайно важливо у виробництві пофарбованого рулонного металу. Нарешті, цікаві перспективи у наночастинок міді при використанні їх у виробництві корабельних фарб, що відбивають у підводних мешканців бажання селитися на днищах судів.

Наночастки отримують шляхом відновлення в розчині іонів металів до атомів в умовах, що сприяють подальшому формуванню малих металевих агрегатів. При радіаційно-хімічному синтезі відновником є сольватований електрон, що генерується іонізуючим випромінюванням; а в методі біохімічного синтезу - природні біологічно активні сполуки (рослинні пігменти з групи флавоноїдів).

При оцінці біоцидної активності в лабораторії санітарної мікробіології використовували: кишкову паличку (*E. coli* 1257) як показник санітарного стану об'єктів навколишнього середовища і як загальноприйнятту модель бактеріального забруднення. Саме ці бактерії виявилися найбільш чутливими до всіх видів нових фарб - вже після тригодинного контакту на поверхні всіх випробуваних зразків життєздатних клітин кишкової палички не виявлено. Бактерицидний ефект найбільш помітним виявився у зразка, модифікованого наночастинами срібла, що генеруються біохімічно - через годину він склав 98% (для контрольного зразка - менше 19%); коліфаги (RNA-Phages-MS-2) - як модель вірусного зараження, в тому числі вірусом гепатиту А, грипу А і Б. Яскраво виражений віруліцидний ефект відзначений для всіх зразків алкідних емалей і водоемульсійних фарб, модифікованих наночастинами срібла. Ефект досягається через дві години і на третю добу відповідно. Контрольні зразки без добавок віруліцидних домішок ефекту практично не мають; цвілеві гриби (RNA-Phages-MS-2) як типові представники аерогенної мікрофлори житлових приміщень і фунгіцидної забруднення. Ефект спостерігається у всіх модифікованих фарб через добу - 99.5-99,9%.

При дослідженні властивостей міцелярних розчинів срібла було встановлено, що вони проявляють яскраво виражену біологічну активність, що використовується в біотехнології та екології - для очищення води від бактерій, просочення санітарних бинтів і серветок, створення високоєфективних лікарських препаратів і косметичних засобів.

Показано, що біологічна активність наночастинок срібла на порядок перевищує іонне срібло, широко застосовується для цих цілей. Отримання наночастинок у вигляді міцелярних розчинів дозволяє досить легко їх вводити в різні рідкофазні системи або адсорбувати на тверді поверхні.

Властивості міцелярних розчинів наночастинок срібла приведені в табл. 4.

Таблиця 4.-Властивості міцелярних розчинів наночастинок срібла

Найменування показників	Значення
Агрегатний стан	Колоїдний розчин
Колір	Жовто-коричневий
Спектр оптичного поглинання, λ , нм	400-534
Оптична щільність, D, ум. од	1,2 - 2,2
Концентрація, C, моль Ag / кг	$2,8 \cdot 10^{-3}$ - $1,4 \cdot 10^{-2}$
Бактерицидна активність 0,1% системи придушення	Не більше 24 годин
Бактерицидна активність	Не менш 1 року

З урахуванням наведених властивостей отриманих наночастинок срібла була досліджена можливість створення біологічно активних покриттів тривалого терміну дії на основі базового асортименту лакофарбових матеріалів будівельного призначення - акрилові водно-дисперсійні фарби, алкідні та олійні емалі і ґрунти, лаки для покриття з різних видів деревини.

Для всіх видів лакофарбових матеріалів були розроблені спеціальні рецептури і технології, що пов'язано з недостатньою сумісністю колоїдних розчинів наносрібла, що приводить до агрегації наночастинок і зниження їх активності.

При розробці рецептур лакофарбових матеріалів і оцінці їх біоактивності встановлено оптимальний вміст наночастинок срібла в сухій плівці $4,37 \cdot 10^{-4}\%$ в перерахунку на Ag + радіаційно-генерованих наночастинок срібла і $1,6 \cdot 10^{-4}\%$ біохімічно генерованих наночастинок.

Зразки покриттів випробовувалися в порівнянні з контрольними зразками в інституті екології людини та гігієни навколишнього середовища ім. А. Н. Сисіна, інституті епідеміології та мікробіології ім. Гамалія, інституті проблем екології та еволюції ім. А.Н. Северцева.

Оцінку бактерицидної активності наночастинок срібла в покритті, нанесеному на дерев'яні підкладки, проводили в динаміці і на ресурс. Для цього ЛФМ наносили пензлем на дерев'яні дощечки, після висихання на поверхню наносили суспензія бактерій в концентрації 107 мк / мл і інкубували протягом 0; 1; 2 і 24 годин при кімнатній температурі. Після інкубації робили змиви стерильним ватним тампоном, ресуспензювали і розбавляли їх в стерильному фізіологічному розчині з подальшим висівом їх на чашки з живильним середовищем. Після інкубації підраховували кількість колоній, що вирости (КУО) і оцінювали отриманий ефект.

При оцінці біологічної активності використовували:

- кишкову паличку (*E.coli*1257) як загальноприйняту в Росії, Україні та за кордоном модель бактерицидного забруднення;

- Коліфаги (RNA-Phages-MS-2) як модель вірусного забруднення. в тому числі вірусом гепатиту А, грипу А і Б та ін .;

- цвілеві гриби (*Penicillium chryzogenum*) як типових представників аерогенної мікрофлори житлових приміщень і фунгіцидної забруднення. Крім того, з огляду на можливість експлуатації покриттів в умовах тропіків, в суспензію тест-культури були додані два тропічних штаму (*Aspergillus flavus* link - штам 4 і *Aspergillus niges* van Tieghem - штам ВКМФ 3080 Д). Культивування штамів проводили при вологості 95% і температурі 27-28 ° С.

Вододисперсійні фарби, модифіковані наночастинами, мають активну біоцидним ефектом відносно широкого спектра мікрофлори - бактерій, вірусів (включаючи вірус гепатиту А), грибів - якими може бути забруднена повітряне середовище закритих приміщень. На досліджувані групи мікроорганізмів біоцидні фарби впливають універсально, покриттями і дозволяють знизити мікробне забруднення повітряного середовища приміщень за рахунок інактивації мікробного аерозолі. Аналогічний ефект досягається і при введенні наночастинок срібла в алкідні і алкідномодифіцірованние ЛФМ загального і будівельного призначення.

Культивування штамів проводили при вологості 95% і температурі 27-28 ° С.

Об'єктами промислового впровадження біоактивних ЛФМ були приміщення медичних установ, шкіл, дитячих садів і військових казарм.

Для максимального наближення до реальних умов експлуатації біоцидний вплив оцінювали при одноразовому і трикратному інфікуванні. Вододисперсійні фарби, модифіковані наночастинами, мають активний біоцидний ефект відносно широкого спектра мікрофлори - бактерій, вірусів (включаючи вірус гепатиту А), грибів - якими може бути забруднена повітряне середовище закритих приміщень. На досліджувані групи мікроорганізмів біоцидні фарби впливають універсально, покриттями і дозволяють знизити мікробне забруднення повітряного середовища приміщень за рахунок інактивації мікробного аерозолі. Аналогічний ефект досягається і при введенні наночастинок срібла в алкідні і алкідномодифіцірованние ЛФМ загального і будівельного призначення.

3 НЕГОРЮЧІ ТА ТЕПЛОІЗОЛЯЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

Аналіз пожежної небезпеки свідчить про те, що суттєвий матеріальний збиток економіці в усьому світі завдають пожежі, значно ускладнюючи екологічну обстановку, піддаючи небезпеці життя людей.

Так, в Україні щорічно виникає більш ніж 50 тис. пожеж, у яких гинуть люди, а матеріальний збиток перевищує 20 млн. грн., побічні збитки в 20 разів більші. Значною мірою така статистика обумовлена зростанням пожежної небезпеки будинків і споруд, які зводяться та експлуатуються за рахунок зміни технології виробництва, підвищення поверховості і щільності забудови, зміни традиційних і матеріалоемких технологій зведення будинків на нові прогресивні технології з ефективними будівельними матеріалами з дерева, пластмас, полімерів, металу і т.і.

Перераховані вище матеріали високо чутливі до впливу високих температур і вогню. Так, дерев'яні і пластмасові будівельні матеріали і конструкції під дією високих температур спроможні горіти, виділяючи значну кількість тепла і токсичних речовин. Металеві конструкції при вогневому впливі швидко прогриваються до критичних температур, що веде до втрати несучої спроможності та руйнування. Як показує практика, горючість застосовуваних матеріалів і низька межа вогнестійкості будівельних конструкцій є основними причинами значного матеріального збитку і загибелі людей при пожежах. Тому зниження горючості матеріалів і підвищення вогнестійкості будівельних конструкцій є актуальною науково-технічною проблемою, складовою частиною Державної програми забезпечення пожежної безпеки України.

При будівництві споруд промислового, загального и житлового значення в проекті завжди оговорюється ступінь вогнезахисту об'єкта, котра передбачає проведення цілого комплексу протипожежних заходів.

Вогнезахисні фарби поділяються на дві групи: ті, які вспучуються і ті, які не здатні до вспучування. Фарби, які не вспучуються при нагріванні, не збільшуються в об'ємі. Фарби, які вспучуються при нагріванні, збільшують товщину шару в 10-40 разів. Зупинемось на одному із видів вогнезахисту, що появився на вітчизняному ринку відносно недавно - водно-дисперсійні вогнезахисні фарби, що вспучуються, які використовуються для зниження горючості та підвищення пожежостійкості матеріалів і конструкцій.

Покриття такого (інтумісцентного) типу найбільш перспективні в групі вогнезахисних теплоізолюючих покриттів. Інтумісцентна технологія захисту конструкцій від дії вогню з'явилась відносно недавно і полягає в комбінації коксоутворення і вспучування лакофарбового захисного покриття під дією високих температур.

Вспінений коксовий шар, що утворився при пожежі, захищає пофарбовану поверхню від дії теплового потоку чи вогню. В звичайних умовах експлуатації вогнезахисні фарби (інтумісцентні чи піногенні) виконують ті ж

функції, що і традиційні покриття, це захисно-декоративні функції і відповідають необхідним малярним і естетичним вимогам.

3.1 Вимоги до різних класів матеріалів за вогнестійкістю

Вогнестійкість – характеристика будівельних матеріалів, визначає здатність протистояти розповсюдженню вогню. Границя вогнестійкості визначається на спеціальних стендах и класифікується виходячи із часу на протязі якого матеріал: не втрачає конструктивних чи несучих проектних характеристик; температура протилежної поверхні досягає 220 0С; не утворює наскрізних отворів, котрі пропускають продукти гіння. Вогнестійкість металевих і дерев'яних будівельних матеріалів і конструкцій підвищують фарбування вогнезахисними лакофарбовими матеріалами.

Межа вогнестійкості — це час, протягом якого конструкція може витримати дію вогню, а потім починає деформуватись.

На території України з 01.05.2003 набули чинності державні будівельні норми ДБН В.1.1-7-2002 "Пожежна безпека об'єктів будівництва" (наказ Держбуду України від 03.12.02 р. № 88). З введенням в дію цих ДБН вважаються такими, що втратили чинність СНиП 2.01.02-85* "Противопожарные нормы", які діяли на території України з 1.01.1987 року, тобто більше 15-ти років. У Нормам залишено вісім ступенів (I, II, III, IIIa, IIIб, IV, IVa, IV) вогнестійкості будинків.

Вогнезахисні покриття це - матеріали (конструкції), горючість яких зменшено вогнезахисними покриттями або антипіренами. Вогнезахисні покриття наносять на матеріали й конструкції з деревини, деякі полімерні матеріали та металеві конструкції. Такі покриття (тонкий шар фарб, розчинів або обмазок) бувають атмосферостійкими (напр., на основі перхлорвінілової смоли і парафіну), вологостійкими (на сланцевій смолі) і невологостійкими (на основі рідкого скла, суперфосфату, вапна з глиною тощо). Дерев'яні конструкції захищають і покриттями, які спучуються (під дією вогню на поверхні матеріалу утворюється спінений розплав, що перешкоджає нагріву). Антипіренами просочують деревинні матеріали, полімерні матеріали і тканини. Є й полімерні матеріали (напр., фенольні й поліуретанові пінопласти, склопластики на поліефірних смолах), що їх захищають, додаючи сполуки хлору, фосфору, бром, бору в суміші з сурмою.

Вогнезахисні покриття включають сьогодні широку гаму складів. Це просочення, фарби, лаки, пасти і т. д., які мають високу опірність до дії вогню і високих температур, які призначені для певних конструкцій будівлі. До основних елементів будівель, які забезпечують їх функціонування, відносяться:- Несучі і огорожувальні конструкції;- Скління;- Електропроводка;- Повітропроводи і системи кондиціонування та ін. Ці елементи відрізняються матеріалами, з яких вони виготовлені, поведінкою при пожежі та рядом інших особливостей. Отже, від одного і того ж протипожежного складу важко очікувати придатності для вогнезахисту всіх елементів будівлі. Тому необхідно розробляти спеціальні склади для сталевих будівельних конструкцій,

конструкцій із залізобетону, конструкцій з деревини, для скла, електропроводки, водопроводу, вентиляційної системи та ін.. Зрозуміло, деякі з них придатні для вогнезахисту декількох елементів будівлі. Загальні вимоги до вогнезахисним матеріалам, призначеним для сталевих несучих будівельних конструкцій, викладені в Нормах пожежної безпеки (НПБ 236-97) «Вогнезахисні склади для сталевих конструкцій. Метод визначення вогнезахисної ефективності ». Відповідно до них для покриття сталевих конструкцій встановлено шість груп вогнезахисної ефективності, визначених часом від початку дії високої температури до досягнення поверхнею конструкції температури 500 ° С. Для першої групи ефективності цей інтервал складає 150, для другої - 120, для третьої - 90, четвертої - 60, п'ятій - 45, шостий - 30 хвилин. В даний час для захисту сталевих конструкцій рекомендується використовувати два типи вогнезахисних матеріалів. Один з них являє собою композиції на основі мінеральних в'язких речовин, зазвичай портландцементу, гіпсу будівельного, фосфатів, рідкого скла, наповнених азбестом, спучені перлітові або вермикулітовий піском. Ці композиції наносять на сталеву конструкцію шаром, товщина якого визначається необхідним часом вогнезахисної ефективності. Чим товстіший шар, тим більше тривалий час така конструкція захищена від нагрівання до 500 ° С. Однак ці матеріали сильно обтяжують конструкції. Другий тип вогнезахисних матеріалів - спучуються лакофарбові покриття.

Для вогнезахисту металоконструкцій, дерев'яних поверхонь, кабелю і тканин використовуються спеціально розроблені склади - **склади для вогнезахисту**.

Як правило, склади для вогнезахисту деревини і тканин мають прозору або злегка забарвлену текстуру. А склади для вогнезахисту металоконструкцій, дерев'яних поверхонь, кабелю зовні схожі на фарбу, тобто мають непрозору кольорову (частіше білу) текстуру. Саме тому їх ще називають фарбою для вогнезахисту.

Вогнезахисні фарби мають перед звичайними вогнезахисними складами ряд безперечних переваг. Вогнезахисні покриття, що створюються з використанням вогнезахисних фарб, мають невелику товщину, вагу, не створюють на будівельні конструкції додаткового навантаження. При пошкодженні цих покриттів, або після закінчення терміну служби, вони легко відновлюються за дуже короткий час.

Вогнезахисні фарби виконують також і декоративну функцію, тому як не всі звичайні вогнезахисні засоби можна піддавати забарвленню. Існують дві групи вогнезахисних складів: що спучуються і не спучуються. фарби, що не спучуються, при виникненні пожежі не збільшуються в об'ємі. фарби, що спучуються, при виникненні пожежі збільшуються в 10-40 разів в об'ємі.

Залежно від конкретного типу складу, у вогнезахисній фарбі починається хімічна реакція, при якій вона розкладається з поглинанням великої кількості тепла, паралельно цьому виділяються негорючі газу, які створюють об'єм закоксованної піни, що оберігає поверхню, що знаходиться під нею, від нагріву і

спалаху.

Для кожного типу поверхні необхідно підбирати відповідного типу вогнезахисної фарби. 1) Бетон і залізобетон. Бетон і залізобетон не схильні до горіння, але при дії на них прямого полум'я настає руйнування через 5 або 20 хвилин, залежно від інтенсивності нагріву, отже, стосовно бетонних і залізобетонних конструкцій вогнезахист необхідний. 2) Сталеві конструкції будівель, що несуть. Сталь не горить, але при виникненні пожежі і тепловій дії сталь через 10-15 хвилин починає терять свої прочностні характеристики, що наводить до обвалення конструкцій, необхідний вогнезахист. 3) Воздуховоди. Під час пожеж воздуховоди частенько стають основними дорогою, по якій поширюється полум'я, тому їх захист необхідний. 4) Вогнезахист крівлі. Частенько для крівлі використовуються бітумні покриття, які є горючим матеріалом, тому крівля потребує обов'язкового вогнезахисту. 5) Віконні отвори. Віконні отвори в основному заповнюються з використанням силіконового скла. Даний матеріал не є горючим, але і не чинить опору полум'ю. Отже, віконні отвори потребують захисту. 6) Дерев'яні конструкції, що несуть. Дерево є легкогорючим матеріалом і тому воно особливо потребує нанесення вогнезахисних покриттів.

Вогнезахисні покриття підрозділяються на атмосферостійкі, які використовуються для захисту зовнішніх поверхонь елементів будівель і споруд; вологостійкі, які використовуються для захисту конструкцій, працюючих в умовах підвищеної вологості повітря (61 - 75%), невологостійкі, які використовуються для вогнезахисної обробки конструкцій, працюючих в приміщеннях з вологістю повітря менше 60 %. Механізм вогнезахисного ефекту фарб і обмазок полягає в тому, що дерев'яні конструкції, покриті цими засобами, не можуть спалахнути під дією малопотужних джерел вогню, тобто стають здатними перешкоджати зародженню пожежі. При розвинутій пожежі в приміщенні вогнезахисне покриття конструкцій протягом невеликого часу стримує прогрівання конструкції, потім перешкоджає виходу горючих продуктів термічного розкладання деревини, а також розповсюдженню вогню по поверхні конструкції. Вогнезахисний ефект деяких покриттів (наприклад, фосфатних) посилюється тим, що при їх розкладанні виділяються газоподібні речовини, що є інгібіторами процесу горіння; вони розбавляють концентрацію горючих продуктів розкладання, що виділяються, і роблять суміш негорючою. Додатковий вогнезахисний ефект може бути отриманий в тому випадку, якщо покриття під впливом високих температур не втрачає своїх фізико-механічних властивостей і утримує від осипання утворений під ним обвуглений шар деревини. В цьому випадку пористий шар вугілля виконує роль свого роду вогнезахисного одягу і процес обвуглення деревини углиб істотно сповільнюється.

Вельми ефективним способом вогнезахисної обробки деревини є просочення її розчинами антипіренів. До найбільш поширених антипіренів відносяться діамонійфосфат - $(\text{NH}_2)_2\text{HPO}_4$, моноамонійфосфат - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ сульфат амонію - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, бура - $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, борна кислота - H_3BO_3 . Можуть

застосовуватися розчини, що є сумішшю декількох солей. Для просочення під тиском в автоклавах найчастіше рекомендується вогнезахисний склад наступної рецептури: діамонійфосфат - 7,5 %, сульфат амонію - 7,5%, фтористий натрій (антисептик) - 2% і вода - 83%.

3.2 Плівкотвірні речовини для інтумісцентних водно-дисперсійних матеріалів

У вогнезахисних фарбах використовуються дисперсії на основі акрилової дисперсії або суміші з гомо- чи сополімерної дисперсією вінілацетата. Основною перевагою вогнезахисних фарб на водній основі є їх екологічність.

Залежно від температури склування і стійкості до дії УФ-випромінювання або лугів, полімерні дисперсії застосовують у ЛФМ для всіх видів субстратів, як мінеральних так і металевих, паперу, деревини й навіть пластиків, для покриттів, що експлуатуються усередині приміщення. За обсягом виробництва найбільш важливими є ЛФМ на основі синтетичних полімерів і латексні фарби для фасадів і стін усередині будинків та штукатурки, також по металевим та дерев'яним поверхням. При нанесенні таких матеріалів не потрібно дотримання особливих мір безпеки. Більшість полімерних дисперсій фізично висихають при температурах вище 50С.

Головні властивості полімерів, такі як, температура склування (Тс), мінімальна температура плівкоутворення (МТП) та фізико-механічні властивості покриттів на їх основі, залежать від структури головного та бічних ланцюгів полімерної макромолекули.

Найбільш поширеними для виробництва вогнезахисних фарб плівкотвірними є водні дисперсії акрилових кополімерів, а також гомо - і полімерів вінілацетату (з етиленом, ефірами акрилової та метакрилової кислот).

При порівнянні властивостей поліакрилатів з полівініловими ефірами слід відмітити, що перші утворюють більш гідрофобні, стійкі до дії води та омиленню покриття з більш високою атмосферостійкістю.

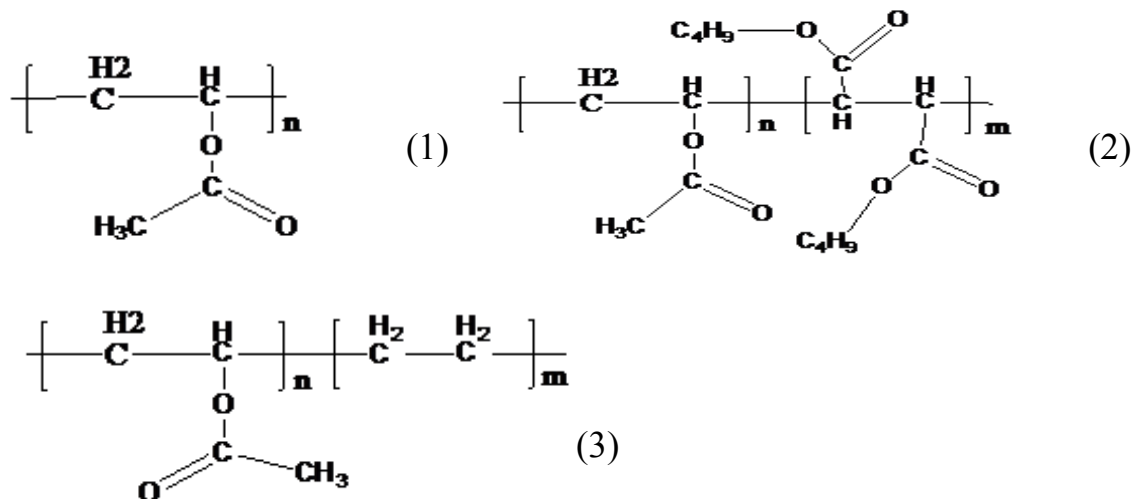
Водні дисперсії полівінілацетату (ПВА) та кополімерів вінілацетату використовують для зовнішніх та внутрішніх робіт.

Таблиця 5 – Характеристики Етилен-вінілацетатної дисперсії DairenEVADA-101

Основний компонент	Кополімер вінілацетату та етилену
Зовнішній вигляд	Молочно-білий
Захисний коллоїд	Полівініловий спирт
Вміст твердої фази (%)	55
Вязкість (сР, 25°С, 60об/хв)	1500 ~ 2500
рН	5.5 ± 1.0
Мономер* (%)	0.5макс.
Tg (оС)	0

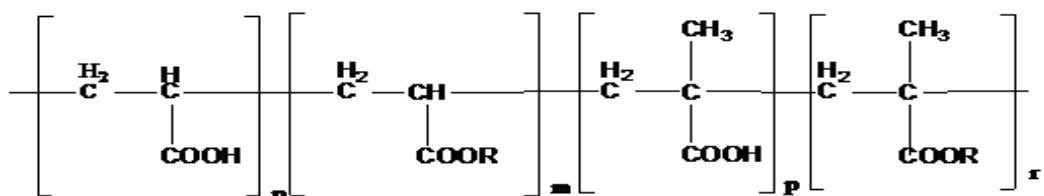
Однак, при непоганих плівкотвірних властивостях, стійкості до УФ – випромінювання, покриття на основі ПВА мають низьку стабільність властивостей, особливо на поверхнях лужного характеру, що зумовлено схильністю полімеру до гідролізу.

Хімічна природа полівінілацетатних дисперсій може бути такою:



1 – полівінілацетат, 2 – кополімер полівінілацетату та дибутилмалеїнату, 3 – кополімер полівінілацетату та етилену.

Приблизний склад поліакрилатів має такий вигляд:



де R – від CH₃ до C₄H₉.

Полімерні акрилові дисперсії поділяються на акрилові та стирол-акрилові. Акрилові – дисперсії полімерів, які отримані з акрилових та метакрилових мономерів, стирол-акрилові – при кополімерізації акрилової (метакрилової) кислоти зі стиролом. Чисті акрилати застосовують в основному для отримання ЛФМ для зовнішньої обробки, виробництва лаків, фарб для глясових та напівглясових покриттів, тобто матеріалів з низьким вмістом пігментів та наповнювачів або зовсім без їх присутності. Також вони набагато дорожчі ніж полівінілацетатні. Тому чисті акрилові дисперсії рідше використовують для вогнезахисних покриттів.

Основні переваги вінілацетатного латекса- відсутність токсичних компонентів і з'єднань з різким запахом. З причин полярності мономеру полімер має достатню адгезію як до основи так і до наповнювача. Латекси стабілізовані полівініловим спиртом, стійкі до заморожування-відтавання. Дуже важливою

перевагою являється стійкість його полімера до окислення. Підвищена гідрофільність плівок із вінілацетатного латекса забезпечує паропроникність і відповідно покращує гігієнічні властивості. Вони досить атмосферостійкі хоча під дією УФ-променів відбувається часткова деструкція полімера. Недоліком вінілацетатних латексів є схильність полімера латекса до гідролізу з утворенням гідрофільних часток “звеньєв” полівінілового спирту з погіршенням водостійкості покриттів. ПВА має високу температуру склування і для його якісного плівкоутворення необхідно пластифікувати дибутилфталатом. Пластифікатор поступово улітучується із покриття або екстрагується підложкою, жорсткість покриття поступово зростає. Але ці недоліки можливо подолати сополімеризацією вінілацетата з етиленом. Такий сополімер набагато менше схильний до гідролізу і не потребує зовнішньої пластифікації. Дисперсії сополімерів вінілацетата з етиленом (СВЄД) володіють здатністю до плівкоутворення навіть при низьких температурах, а плівки на їх основі володіють властивістю водо-, світло-, та атмосферостійкістю, а також відносно стійкі до лужного гідролізу. Крім того СВЄД мають більш низьку ціну не тільки в зрівнянні з сополімерними дисперсіями, але і гомополімерними дисперсіями за рахунок використання в якості дешевої сировини етилена. Сополімери вінілацетата з ефірами maleїнової та fumarової кислоти близькі по властивостям з акрилатами, але мають більш високу Тскл. Дисперсія сополімера вінілацетата з дибутилmaleїнатом має кращі гігієнічні властивості. Виділення вінілацетата в повітря при висиханні пігменту на основі цієї дисперсії відмічається на протязі декількох днів.

3.3 Склад та призначення компонентів негорючих та інтумісцентних полімерних композиційних матеріалів

Отримання екологічно нешкідливого чистого складу, який сполучає в собі хороші вогнезахисні та декоративні якості, що дозволяє використовувати широко в будівництві. Вогнезахисна фарба включає в склад (зв'язуюче) плівкоутворююче - водну акрилову дисперсію чи суміш її з гомо- чи сополімерної вінілацетатної дисперсії, воду, коалісценти; згущувачі на основі ефірів целюлози; піногасники; диспергатори; біоциди(консерванти), антипірени, в якості пігменту двоокис титана,

Вогнезахисне покриття потребує трьохосновних компонентів.

- Вуглецевий донор (карбонізуючий компонент) - пентаеритрит, поліспірти, крахмал для формування карбонізованого захисного шару.
- Неорганічна кислота для дегідратації вуглецевого донора - (полі) метафосфорна кислота (НОЗР)_n, котра буде утворюватися, коли поліфосфат аммонія розпадеться при температурі 275°C.
- Вспінюючий агент, наприклад меламін, котрий звільняє газ (N₂), необхідний для формування піни.

Антипірени – це хімічні речовини, котрі добавляють в горючі матеріали для придання їм більшого опору горінню . Термін «антипірен» говорить про

функцію, а не про хімічний клас. Антипіренісповільнюють чи стримують процес загоряння. В якості антипіренів використовується широкий спектр різниххімічнихречовин.

Поліфосфат аммонія.

Хімічна формула $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ ($n < 1000$)

Поліфосфат аммонія представляє собою неорганічний полімер ррозгалуженої будови - аммонійну сіль поліфосфорної кислоти, дрібний білий порошок, негорючий, нетоксичний, малорозчинний у воді. Розчинність в воді, залежить від ступеня полімеризації. Ступінь полімеризації продукта варюється від десятків до тисяч одиниць (розчинність в воді від 0.5 до 5 г/100г води). Має лінійну структуру

Поліфосфат аммонія при нагріванні до температур порядку 250 – 280 °С (в залежності від ступеня полімеризації) здатен до ендотермічного розкладу з утворенням поліфосфорної кислоти і виділенням амміака, в зв'язку з чим, знаходить застосування в якості самостійного антипірена и також кислото- і газоутворюючого компонента в рецептурах терморозширюючихся вспінюючихся вогнезахисних матеріалів. Як правило для досягнення синергетичного ефекту, полифосфат аммонія вводитьься в склад в композиції вместе з пентаеритритом і/або мелаїном.

Технічні характеристики

Найменування

Значення

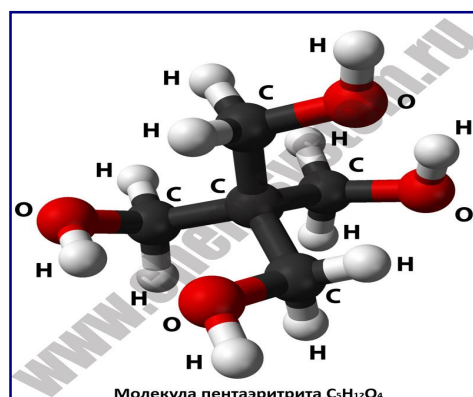
Вміст окиси фосфора (P_2O_5), %	69,75
Вміст азота (N), %	14,26
Ступінь полімеризації	60
Температура розкладення, °С	225
Розчинність у воді при 25 °С, г/100 см ³	2,2
Тиск пара при 80 °С, мм рт ст	<1
В'язкість при 25 °С в 10 % суспензії, мПа*с	<20
Щільність при 20 °С, г/см ³	1,9
Насипна щільність, г/см ³	0,7
Кислотність, мг КОН/г	40
pH при 25 °С в 10 % суспензії	6-8
Середній розмір частинок, мкм	13,88

Пентаеритрит мікронізований

Хімічна формула $\text{C}_5\text{H}_{12}\text{O}_4$ (или $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$)

Пентаеритрит (від англ. pentaerythritol)

Пентаеритрит мікронізований являє собою органічне з'єднання - багатоатомний спирт –



2,2-диметил-1,3-пропандиол. Дрібний білий порошок, нетоксичний, малорозчинний в воді.

$C(CH_2OH)_4$ – пентаеритрит, тетраметилолметан, $C_5H_{12}O_4$, 2,2-бис-(гидроксиметил)-1,3-пропандиол (IUPAC), кристалічна біларечовина.

Молекулярна вага 136,15,

Температура плавлення $262^\circ C$.

Щільність $1,396 \text{ г/см}^3$.

Насипна щільність $0,7 \text{ г/см}^3$.

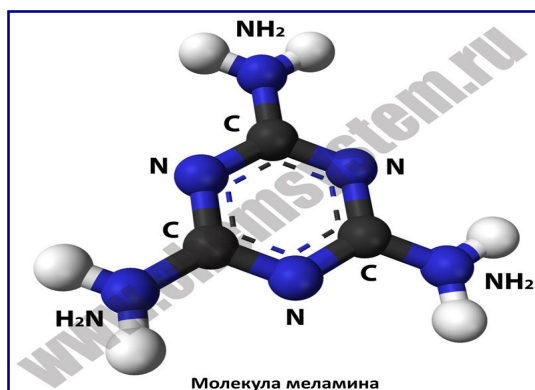
Пентаеритрит - багатофункціональний нетоксичний продукт, який не утворює токсичних з'єднань з іншими речовинами як в повітряному середовищі, так і стічних водах. Пентаеритрит мікронізований - це порошок, котрий при дії температур вище $250^\circ C$ забезпечує утворення щільної карбонової корки, яка володіє низькою теплопровідністю, що в значній мірі знижує термічну дію на захищаний матеріал чи конструкцію. З цією метою пентаеритритол, в якості вуглецевого донора, використовують в виробництві вспучуючихся вогнезахисних матеріалів на основі поліфосфата аммонія, меламина та його похідних.

Пентаеритрит при температурах порядку $250 - 280^\circ C$ под дією фосфорних кислот зазнає дегідратацію з утворенням об'ємного сажистого каркасу, який володіє низькою теплопровідністю, в зв'язку з чим використовується в якості карбонізуючого компонента в рецептурах вспучуючихся вогнезахисних матеріалів на основі поліфосфата аммонія і/або меламина і його похідних.

Меламін

Меламін являє собою гетероциклічне зєднання 2,4,6-триаміно-1,3,5-триазин, триамід цианурової кислоти. органічна основа, безгалогенний антипірен. Дрібний білий порошок, не має запаха. нетоксичний, малорозчинний в воді, і більшості органічних розчинників.

Меламін відноситься до класу циклічних ціанамідів і має комплекс властивостей, які являються следством енергетичної стабільності триазинових ядер. До них відносяться тепло-, світло- і хімічна стійкість, а також здатність утворювати поліфункціональні реакційні хімічні з'єднання. І тому меламін – це цінна сировина для отримання дуже багатьох полімерних з'єднань. Меламін — основа, з кислотами утворює комплексні солі, розкладаючись при нагріванні. При нагріванні вище $354^\circ C$ меламін розкладається з відщепленням амміака



(NH₃) и утворенням мелема. Меламін легко реагує з альдегідами, вступає в конденсацію з целюлозою, сахарами, гліколями и другими органічними з'єднаннями, які мають ОН-групи. Меламін надає матеріалам, в склад котрих він входить, такі якості, як стійкість до дії відкритого вогню, тепла, води, зовнішніх впливів. Завдяки таким характеристикам меламін знайшов використання майже в усіх галузях промисловості, від виготовлення предметів побутового значення до будівельної промисловості. Крім того, меламін володіє оригінальними декоративними властивостями и робить матеріали більш міцними, ізносостійкими и довговічними.

при температурах порядку 280 °С меламін сублимується и розкладається з поглинанням тепла и виділенням негорючих газів, що дозволяє використовувати його як в якості самостійного антипірена, так и в якості газоутворюючого компонента в рецептурах вогнезахисних матеріалів. Для досягнення ефекту вспінювання меламін повинен вводитися в склад композиції разом з поліфосфатом аммонія і/або пентаерітритом. А також необхідно відмітити що в склад вогнезахисного покриття доцільніше вводити інколи похідні меламіну такі як пірофосфат, поліфосфат чи цианурат меламіна Ю, які мають меншу розчинність в воді і більш термічно стабільні.

Функціональні домішки

Функціональні домішки – це допоміжні речовини для поліпшення процесів плівкотворення та нанесення ЛФМ, підвищення стабільності й довговічності фарб і покриттів, а також для надання їм спеціальних властивостей. Основні домішки, що використовуються можна розділити за їх призначенням на наступні групи:

коалесценти;

згущувачі;

піногасники;

диспергатори;

біоциди(консерванти).

Коалісценти дозволяють знижувати температуру плівкотворення водних дисперсій. Так як МТП найбільш широко розповсюджених дисперсій складає 13 – 18 0С, а нанесення ВД-ЛФМ може відбуватися при температурі 50С, практично у всіх рецептурах необхідно використовувати добавки, які знижують МТП. Для цієї мети використовують розчинники, які під час їх випаровування пластифікують полімер.

Крім зниження МТП, функціональні домішки впливають на час висихання та твердість покриттів. Використання розчинників з високою температурою кипіння може привести до підвищення брудотримання покриттів. Плівкотвірні домішки також впливають на в'язкість, розлив ЛФМ та стійкість покриттів до вологого тертя.

Частіше за все при додаванні коалесцентів дисперсії та фарби втрачають колоїдну стабільність. При швидкому додаванні цих речовин можуть утворюватись мікротелі або відбутися повна коагуляція. Це явище (шок від дії

розчинника) можна попередити шляхом повільного додавання або попереднього розведення його у воді або у розчиннику, який змішується із водою.

Висококиплячі розчинники які змішуються, із водою, наприклад пропіленгліколь, уповільнюють випаровування води і тому забезпечують гарні технологічні властивості ЛФМ під час їх нанесення.

Згущувачі – специфічні реологічні домішки які використовують для досягнення реологічних властивостей ВД-ЛФМ, оптимальних для їх одержання, зберігання, нанесення. Системи, що згущують можуть бути як органічної так й неорганічної природи.

Під час вибору згущувача слід пам'ятати, що згущувач включається до структури покриття та впливає на його властивості, водо - та атмосферостійкість фасадних фарб. Згідно правил, в рецептурах фасадних фарб у якості згущувача використовують не більш 1% естерів целюлози від нелетких компонентів фарби. Ще більш жорстке обмеження існує на використання акрилових згущувачів, внаслідок негативного впливу на водостійкість покриттів. Такі згущувачі можна застосовувати тільки в рецептурах інтер'єрних фарб.

Згущувачі на основі природних з'єднань, а саме естери целюлози, можуть бути заражені мікроорганізмами як при зберіганні, так і в покритті, тому слід використовувати целюлозні згущувачі, які не піддаються біоруйнуванню.

Завдяки хімічній структурі всі згущувачі підвищують вологопоглинання полімерних плівок. Цей фактор слід враховувати при виборі типу та кількості згущувача в рецептурі ЛФМ.

Хоча неорганічні згущувачі (бентони) не знижують водостійкості покриттів, вони також мають недоліки. Ефективність згущувачів при використанні цих продуктів залежить від заряду поверхні, який змінюється при зміні рН та залежить від партії наповнювача.

Диспергуючі агенти оптимізують процес диспергування пігментів та наповнювачів у плівкотвірнику за рахунок поліпшення змочування пігментів, руйнування агломератів, стеричної або електростатичної стабілізації первинних часток, які утворюються під час диспергування.

Як диспергуючі допоміжні речовини використовують полі фосфати або солі полі карбонових кислот, полі акрилової кислоти або її кополімерів. Крім того з цією метою можуть використовуватися різноманітні олігомери, полімери або низькомолекулярні речовини, такі як 2-амінопропанол, ацетілєндіоли, а також прості неіонні емульгатори. Поліфосфати, й солі полі карбонових кислот впливають на поверхневий заряд пігментів та наповнювачів, та змінюють поверхнєве натягіння системи.

Кількість диспергатора в рецептурі ЛФМ визначають за мінімальною в'язкістю та/або седиментацією пігментних паст з різним зростанням вмісту диспергуючої домішки. Так як диспергатор може взаємодіяти з плівкотвірником та впливати на якість покриття (наприклад, на показник вологого тертя), необхідно підбирати не тільки його кількість, але й марку

дисперсії, з якою її можна використати. Диспергатор застосовують у кількості 0,25 – 0,8% від маси пігмента та наповнювача.

Піногасники. ПАР (емульгатори, змочуючі агенти, асоціативні згущувачі), які використовуються при виробництві ВД-ЛФМ, накопичуючись на поверхні рідкої фази (межа розподілу рідина – повітря), знижують поверхневе натягнення системи. Зовні цей ефект у вигляді піни або мікропіни. Повітряні кульки підіймаються до поверхні або у високов'язких системах залишаються в рідкій фазі у вигляді стабільної мікропіни. Кульки повітря, які піднялися до поверхні, огорнуті щільним еластичним двійним шаром ПАР. Стабілізовані таким чином кульки збираються на поверхні фарби та утворюють шар піни. Нанесення фарби у такому вигляді призводить до утворення дефектів покриття. Для попередження такого небажаного явища необхідно використовувати піногасники.

Вміст піногасника складає 0,1 – 0,6% загальної маси. 1/2 – 2/3 загальної кількості піногасника додають у процесі диспергування, а частину яка залишилася – при змішуванні пасти з дисперсією. Нажаль, не існує універсального піногасника, який здатний повністю вилучити піноутворення в ВД-ЛФМ, тому для кожної рецептури необхідне підбирання експериментальним шляхом типу та кількості піногасника, а також вимог його введення до композиції.

Консерванти. Ризик зараження ВД-ЛФМ виникає при використанні природних згущувачів та наповнювачів. Тому при зберіганні ЛФМ у тарі необхідно використовувати такі ж водорозчинні активні речовини або їх суміш як і для зберігання дисперсій. Якщо ВД-ЛФМ при зберіганні у тарі заражується мікроорганізмами, це може привести до розшарування або до зміни в'язкості. Виділення газу може підвищитися тиск у тарі, та утворення неприємного сморіду.

До складу ЛФМ, призначених для зовнішніх покриттів, попередження мікробного зараження підложки та руйнування покриття під дією біокорозії необхідно додавати до фарби з'єднання з альгецидною або фунгіцидною активністю. Несприятливим фактором при їх використанні є низька розчинність у воді активної речовини. Загальна кількість таких з'єднань у рецептурі складає 0,5 – 2%. Активна речовина біоцидів - карбомати, а також ізотіазоліони, похідні карбонату та тріазинові з'єднання. Органічне з'єднання Sn та з'єднання Hg в теперішній час не використовуються через їх токсичність.

У процесі плівкотворення полімерні частки дисперсій наближуються і по мірі випаровування води контактують одна з одною. При подальшому випаровуванні води капілярний тиск та поверхневий натяг притискають частки одну до одної, деформують їх при мінімальній МТП. На останній стадії виникає дифузія полімерних ланцюгів крізь межі зіткнення часток. У результаті полімерні частки коалесцюють, створюючи суцільну плівку [7].

На основі розглянутих закономірностей плівкотворення з водних дисперсій полімерів можна сформулювати положення, які необхідно враховувати при

виборі плівкотвірних речовин для водно-дисперсійних фарб та умов формування покриттів на їх основі.

Суттєвий вплив на плівкотвірну здатність водної дисперсії має рухливість полімерного ланцюга при температурі плівкотворення. Для цього необхідно або застосовувати полімер з низькою T_g або тимчасово знизити T_g за рахунок використання коалесцентів. У першому випадку покриття постійно залишаються м'якими і відносно швидко захоплюють бруд. У другому випадку формування плівки обумовлено значенням відносної вологості. Тому сушка і подальше плівкотворення водно-дисперсійних ЛФМ залежать від кліматичних умов. Плівкоутворення з водних дисперсій полімерів поділяють на три фази, згідно до схеми, що наведена на рис.1.1

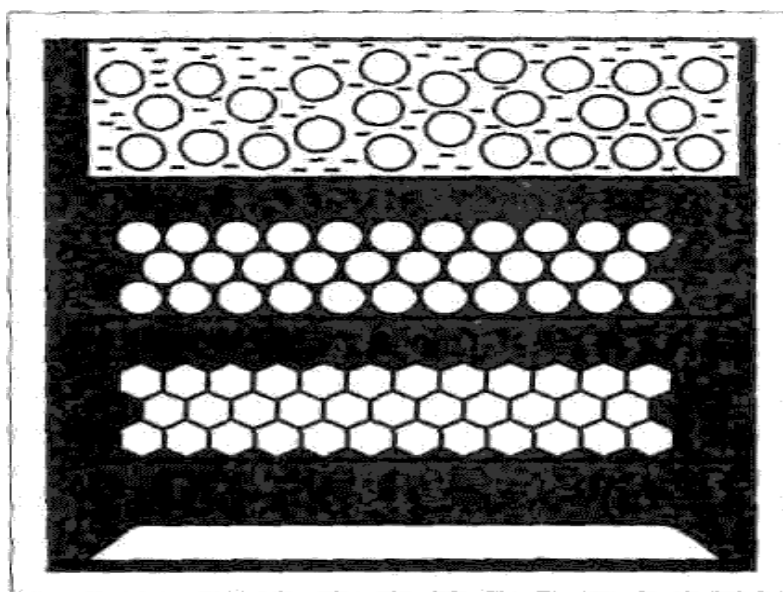


Рисунок 3.1. Схема плівкотворення з водних дисперсій полімерів.

В процесі випарування водної фази частки дисперсії зближуються, починають контактувати одна з одною, що призводить до утворення проміжного гелю (перша фаза). На цій стадії різко підвищується в'язкість матеріалу, вміст рідкої фази не перебільшує 30%, та процес має зворотній характер. На другій стадії оболонки глобул руйнуються та за рахунок капілярної дії та поверхневого натягу частки дисперсії деформуються. При цьому форма кулі перетворюється у форму багатогранника та утворюється так звана "псевдоплівка". На останній стадії полімерні ланцюги дифундують крізь межі контакту часток. Як наслідок, міжфазна поверхня руйнується та утворюється суцільна плівка.

Після випаровування води частки емульсії набухають у коалесценті. Якщо оточуюча температура перевищує 5°C та відносна вологість менш 85%, то умови плівкотворення є оптимальними. Якщо температура занижка або відносна вологість дуже висока, то коалесцент може випаровуватися швидше, ніж вода. У цьому випадку може утворитися не монолітна плівка, що обумовлює погіршення властивостей фарби [6].

Ступінь коалісценції часток залежить від природи та кількості вмісту у дисперсії емульгатора. Сумісність ПАР з полімером у сухій плівці полегшує

знищення міжфазної межі у процесі плівкотворення. Тому у початковій дисперсії необхідно забезпечити максимальне зниження вільної міжфазної поверхневої енергії, але при висиханні дисперсії на поверхні, стабілізуюча система повинна як можна більш ефективно зруйнуватися до того моменту, коли частки прийдуть до контакту. Такій умові більш відповідають іонні ПАР. При повному злипанні латексних часток, малої кількості ПАР та інших домішок до латексів, а також їх гарної сумісності з полімером, злипання часток дисперсії призводить до формування гомогенних плівок.

На процес плівкотворення з латексів мають великий вплив такі колоїдно-хімічні показники дисперсії:

розмір часток;

поверхневий натяг;

pH середовища;

ступінь адсорбційної насиченості поверхні дисперсних частин молекулами емульгатора;

загальна кількість домішок, що є несумісними з полімером.

Зменшення розміру латексних часток завжди призводить до покращання плівкотвірної здатності та зниження МТП.

Емульгатори та несумісні з полімером домішки скорочують поверхню міжглобулярних контактів та перешкоджають дифузійному злипанню часток, викликаючи появу у плівці мікрогетерогенності. Розмір поверхневого натягу латексу вказує на кількість ПАР у системі та залежить від його активності, яка для іонних ПАР визначається у значній мірі pH середовища. У разі використання неіонних ПАР ця залежність значно менша, однак, наприклад, для водної дисперсії ПВА, стабілізованої полівініловим спиртом, зростання pH від 3,2 до 5,0 може відповідати зростанню МТП на 20С [4].

При використанні іонних ПАР плівкотворення заважке у тій області pH, яка відповідає найбільшій активності емульгатора на другій стадії плівкотворення. Зміна значення pH у бік зростання іонізації ПАР у початковому латексі, полегшує процес плівкотворення, оскільки при зневодненні швидко досягається стиснення подвійного іонного шару завдяки різкому зростанню іонної сили дисперсійного середовища. Велика кислотність або лужність викликає гідрофільність плівки. Тобто pH плівкотвірної системи треба підбирати таким чином, щоб отримати достатню стабільність та плівкотвірну здатність, не викликаючи зростання гідрофільності покриття [6].

3.4. Сучасні технології одержання інтумесцентних та негорючих матеріалів

Основу технології ВЗФ складають два процеси: отримання пігментної пасти шляхом диспергування пігментів/наповнювачів у водній фазі у присутності цільових добавок та суміщення пігментної пасти з плівкотвірною дисперсією.

Ці процеси можуть бути здійснені у різних варіантах технологічної схеми в залежності від типу диспергуючого обладнання. Одним з економічних є метод отримання ВДФ без застосування бісерних млинів, як диспергуючого обладнання. В цьому випадку диспергування проводять у дисольвері, процес виробництва підлягає математичному опису, що дозволяє здійснити комп'ютерне автоматизоване керування [6].

В залежності від властивостей пігментів та наповнювачів при диспергуванні у дисольвері ступінь перетиру складає 20 – 40 одиниць за прибором “Клин”. Така низька ступінь диспергування припустима для фарб будівельного призначення. Для цієї фарби ступінь перетиру не має такого важливого значення, так як товщина нанесеного покриття має бути від 100мкм для досягнення вогнезахисту конструкцій яку вимагають стандарти

Таким чином обираємо технологічний процес з наступними стадіями:

- 1) Прийом та підготовка сировини;
- 2) Виготовлення водної фази напівфабрикату;
- 3) Виготовлення пігментної пасти;
- 4) Складання фарби і постановка на „тип”.
- 5) Фільтрація та фасування фарби.

Прийом та підготовка сировини

Щоб забезпечити якість готового продукту треба, щоб була якісна сировина, тобто всі показники відповідали вимогам та нормам встановлених стандартів. Тому перш ніж сировина потрапить до цеху, відбираються проби та проводиться аналіз на відповідність стандартам.

Виготовлення водної фази напівфабрикату

Для скорочення часу технологічного процесу виготовлення ВДФ та підвищення стабільності реологічних властивостей водної фази в проекті передбачено виготовлення водного напівфабрикату проводити у змішувачу (поз. 31). Обраний змішувач має рамно – якорну мішалку та варіатор швидкості. Інтервал швидкості обертання. Напівфабрикат складається з води, диспергатора, згущувача, піногасника.

Виготовлення пігментної пасти

Для зменшення витрат при виробництві ВДФ та тривалості технологічного процесу у дипломному проекті передбачено використання діжного методу диспергування. Диспергуюче обладнання – швидкісний змішувач із диско зубчатою (фрезерною) мішалкою, який називається мішалкою «Коулса» або дисольвером зі змінними діжами [19]. Діжа має об'єм 1 м³. Відповідно до особливостей складу фарби диспергування проводиться у водній фазі напівфабрикату з додаванням пігментів та наповнювачів.

Складання фарби та постановка на „тип”

Для складання фарби та постановки на "тип" вибираємо змішувач періодичної дії об'ємом 2 м³. Складення здійснюється шляхом стабілізації пасти акриловою дисперсією. Коалісцент та консервант додаються на останньому етапі виготовлення фарби.

Фільтрація та фасування фарби

Для фільтрування є доцільним використання мішечного фільтру, що дозволяє уникнути можливого астабілізаційного впливу на дисперсію (у вигляді збільшення числа та інтенсивності співбиття часток). Перевага мішечного фільтру у порівнянні з патронним полягає у :прискоренні інтенсивності потоку; зменшенні часу дії; простоті обслуговування; зниження вартості. Для фасування готової фарби обираємо фасувальний напівавтомат. Для переміщення напівфабрикатів та пігментної пасти доцільне застосування шестирьончатих чи пневматичних діафрагмових насосів.

3.5 Алгоритми складання та принципи розробки рецептур нових інтумесцентних та негорючих полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення

Основою для складання рецептури вогнезахисної ВДФ універсальної були вимоги до властивостей матеріалу та продуктів на його основі, сформульованих в результаті аналізу літературних даних.

Складаючи рецептуру фарби керуємось такими вимогами до властивостей фарби: вогнезахист не нижче четвертої групи (межа вогнестійкості 60 хвилин) для металоконструкцій с приведеною товщиною 3,4 мм, при товщині не менше сухого шару покриття 1,25 мм и для деревини не нижче першої групи вогнезахисної ефективності по ГОСТ 16363-98 при товщині сухого шару 0,33-0,4мм з витратою фарби 0,6-0,7 кг/м².

Після аналізу літературних даних з рецептур вогнезахисних фарб, а також проведених лабораторних експериментів, була виведена рецептура вспінюючої вогнезахисної водоемульсійної фарби універсальної в таблиці 3.1

Таблиця 3.1 – Рецептура вогнезахисної фарби

Компоненти	Кількість, % (ваг.)	Щільність, кг/м ³
Этилен-винилацетатная дисперсия DairenEVADA-101	24	1100
Вода	24,2	1000
Згущувач	0,2	1000
Коалісцент (дибутилглицоль ацетат)	0,8	950
Консервант	0,2	1000
Диспергатор	0,2	1200
Піногасник	0,4	900
Диоксид титану	7	4100
Полифосфат амония	21	1900
пентаеритрит	11	1390
меламин	11	1570
РАЗОМ:	100	

Масова частка нелетких реч., масс 64,2%
 Сума пігменту та наповнювачів у рецептурі = 50%
 Об'ємна концентрація пігменту та наповнювачів: ОКП=66 %
 Щільність фарби становить:
 $\rho_{\text{фарби}} = 1,38 \text{ г/см}^3 = 1320 \text{ кг/м}^3$

Вогнезахисна фарба являє собою суспензію пігментів та наповнювачів, антипіренів у полівінілацетатній водній дисперсії з додаванням цільових добавок. Застосовується для вогнезахисту металевих, дерев'яних бетонних покриттів, а також для надання будівлям декоративного виду, створення виразних архітектурних формю.

По своїй якості фарба повинна відповідати вимогам і нормам,

Основні характеристики фарби

Масова частка нелетких реч., масс %	не менше 64
Умовна в'язкість (по ВЗ-246), Ø 8 мм, T= 20 ±2°C, с	не менше 200
Ступінь перетиру, мкм	не більше 60
Колір покриття	Білий
Щільність, кг/м ³	1,32
Вогнезахисна ефективність, хв.	60
Приведена товщина металу, мм	3,4
Товщина сухого шару фарби, мм	1,25
Витрати фарби, кг/м ² R60	1,75
Витрати фарби, кг/м ² R90	2,7
витратою фарби (для деревини не нижче першої групи вогнестійкості), кг/м ²	0,6-0,7

Таблиця 3.2 - Характеристика сировини

Найменування сировини, матеріалів та напівпродуктів	Міждержавний, державний чи галузевий стандарт, ТУ, регламент, методика	Показники, обов'язкові для перевірки, найменування та одиниці вимірювання	Регламентовані показники з допустимими відхиленнями
1	2	3	4
Латекс Dairen EVA DA-101	Імпорт	1. Зовнішній вигляд 2. Сухий залишок, % 3. рН	рідина 55 5.5 ±1.0

		4. В'язкість за Брукфільдом (шпіндель 3,60 об/хв.), МПа·с 5. Мінімальна температура плівкотворення, °С 6. Tg (°С) 7. Розмір часток, мкм 8. Густина, г/см ³	1500 – 2500 12 – 16 0 0,15 1,1
Згущувач Vermocoll EBS 481 FQ	Імпорт	1. Зовнішній вигляд 2. Вміст води, %, не більш 3. Вміст солей, %, не більш 4. Розмір часток, мкм, не більш	білий порошок 4 5 425
Диспергатор	Імпорт	1. Вміст нелетких речовин, % 2. рН при 25 °С 3. Густина, кг/м ³ 4. В'язкість за Брукфільдом (шпіндель 3,60 об/хв.), МПа·с	45 6,5 – 7,5 1160 1,25 – 1,35
Коалісцент дибутилгліколя цетат	Імпорт	1. Густина, кг/м ³ 2. Температура замерзання, °С 3. Температура кипіння, °С 4. В'язкість, мПа·с при 25 °С 5. Поверхневий натяг, Дин/см при 25 °С 6. Розчинність г/100 г при 25 °С Розчинник у воді Вода у розчиннику	970 -64 191 1,6 27,4 1,5 1,7
ногасник	Імпорт	1. Вміст активної речовини, % 2. Густина, кг/м ³ 3. рН	100 860 – 910 5,5 - 7,5
Консервант Rosima 622	Імпорт	1. Густина, кг/м ³ 2. рН 1 % розчину	1040 ± 0,02 6,5 ± 1

Пігмент діоксид титану R-08	ТУ У24.1-05762329-001-003	1. Вміст диоксидутитану,%,неменш 92,0 2. Вміст диоксида титану рутільної форми, %, не менш 98 3. Вміст летких сполук, %, не більш 0,2 4. Вміст водорозчинних сполук, % , не більш 0,2 5. рН водної витяжки 7,5 6. Залишок на ситі з сіткою №0045, мм 0,003 7. Розбілююча здатність, умовні одиниці 25 8. Укривність, г/м ² , не більш 96,4	
Пентаеритрит		Молекулярный вес 136,15 Температура плавления, 0С. 2620 Плотность , г/см ³ . 1,396 Насыпная щільність, г/см ³ . 0,7 Щільність, кг/м ³ 1,39	
Меламін		Содержание, % 99,8 99,8 Цветность (Pt-Co) max max 20 Влажность, % max1 max 0,1 Температура плавления, °С Растворимость в воде при 25 °С 354 г/100 мл 3,2 Плотность 1,573 Содержание золы, % max 0,03 max 0,03 рН при 25 °С в 10 % растворе 7,5-9,5 Размер частиц, мкм max 40 асыпная щільність, г/см ³ . 0,3-0,6 Щільність, кг/м ³ 1,57	

Наповнювач Поліфосфат Амонія		1.Масова частка оксиду фосфора (P ₂ O ₅), %	69,75
		2.Масова частка вологості, %, не більше.	0.2
		3.Масова частка азота (N), %	14,26
		Ступінь полімеризації.	225
		4.Температура розпаду, °С .	2,2
		5.Розчинність у воді при 25 °С, г/100 см ³	
		6. Вязкість при 25 °С в 10 % суспензії, мПа*с.	<20
		7.рН 10% водної суспензії	7-8
		8. Середній розмір часток, мкм.	14
		9. Насыпная густина, кг/м ³	0,7
10.густина, кг/м ³	1,9		
Вода питна	ГОСТ 2874-73	Жорсткість, м моль екв/л, не більш	3

Згущувач Vermosoll – неіоногенний водорозчинний ефір целюлози з підвищеною біостабільністю. Цей продукт покращує консистенцію, стабільність та водоутримання у водоосновних фарбах та інших продуктах готових до застосування.

Диспергатор OgotanN-4045 – диспергатор на основі полікарбонатової кислоти. Він добре сумісний з модифікаторами реології на основі луго-розчинних дисперсій, що забезпечує відмінну стабільність в'язкості. До головних особливостей будови молекул диспергаторів можна віднести наявність фрагментів, які володіють спорідненням до дисперсійної середі пігментної суспензії, та груп, які взаємодіють з активними центрами поверхні пігменту (анкерів).

Коалесцент Характеристики етиленгликоля н-бутилового ефіра ацетат (бутилглікольацетат) C₄H₉OSCH₂CH₂OS(O)CH₃

Высококипячий, повільновипаровуючийся ефірний розчинник, сумісний з спиртами та кетонами, має обмежену розчинність в воді і хорошу сумісність з різними смолами. Показує властивості близькі до аліфатичних ароматичних вуглеводнів і може бути використаним для заміни цих розчинників для покращення малярних властивостей. Повільна випаровуваність Butyl Cellosolve Acetate також робить його ідеальним для використання в спеціалізованих покриттях.

Піногасник FoamasterNXZ – піногасник (суміш аліфатичних вуглеводородів та емульгаторів) для емульсійних фарб, які створюються на основі стирол-бутадієну, акрилатів і т.д. Молекули піногасника, завдяки розташуванню між

молекулами ПАР, можуть призводити до дестабілізації шарів, руйнуванню та зникненню бульок повітря.

Консервант Rosima 622 – консервант, який уявляє собою комбінацію активних речовин у рідкій формі для зберігання (консервування) водних продуктів у тарі. Забезпечує ефективний контроль за виникненням бактерій та грибків у зачинених системах, таких як дисперсійні фарби.

Диоксид титану Диоксид титану TiO_2 являє собою порошок білого кольору, що випускається у вигляді двох кристалічних модифікацій: анатазній і рутильній, що відносяться до однієї й тієї ж кристалографічної системи (тетрагональної), але мають різні параметри елементарного осередку. Диоксид титану – рутильної форми R-, тобто з поверхневою обробкою неорганічними сполуками. Серед білих пігментів диоксид титану має найбільш високий коефіцієнт рефракції 2.75, що робить його найкращим.

Більш щільне впакування атомів у кристалічній решітці рутилу забезпечує більш високі коефіцієнти переломлення й діелектричну проникність і меншу теплопровідність у порівнянні з анатазом. Домішки деяких металів, що попадають у диоксид титану при прожарюванні, спотворюють параметри кристалічної решітки й сприяють появі деяких відтінків. Рутил більш чутливий до зміни кольорів під впливом домішок. Диоксид титану володіє фототропією, тобто здатністю змінювати кольори пігменту з білого в коричневий під дією світла й температури за рахунок домішок. У темряві й при охолодженні потемніння зникає.

Для усунення жовтизни у диоксид титану можна вводити невеликі добавки флуоресціюючих барвників, оптичних підбілювачів і деякі пігменти, але при цьому знижується яскравість.

Диоксид титану анатазної модифікації має високу фотохімічну активність, що проявляється під дією видимого й ультрафіолетового світла навіть при кімнатній температурі. При цьому з поверхні часток диоксида титану відділяється кисень, що окисляє й руйнує дотичну з нею в покритті плівкотвірну речовину й викликає "меління". Рутил має знижену фотоактивність, чим анатаз: при цьому в рутилу, отриманого сірчано-кислотним способом, вона менш, ніж у рутилу, отриманого з тетрахлориду титану. Для зниження фотохімічної активності й поліпшення диспергування в плівкотвірних речовинах, поверхню часток диоксида титану піддають модифікуванню.

Диоксид титану хімічно інертна, неотруйна, негорюча речовина, не розчиняється у воді, неорганічних й органічних кислотах і розведених лугах.

Диоксид титану використовують для виробництва лакофарбових матеріалів, в тому числі для водорозчинних емалей та ґрунтівок. Також використовують для покриттів з високими декоративними властивостями.

Технологічний процес виробництва акрилової фарби для фасадів складається з наступних стадій:

прийом і підготовка сировини;
виготовлення водної фази;

виготовлення пігментної пасти;
складання фарби й постановка її на "тип";
фільтрація й фасування фарби.

Пігмент (диоксид титану) і наповнювачі (оміакарб, мікротальк) надходять у цех для зважування у мішках, у вигляді сухих порошків. Зберігаються пігменти й наповнювачі на спеціально обладнаному складі. Пігмент і наповнювачі попередньо зважені на вагах, надходять у цех виробництва фарби та вивантажуються в дисольвер.

Рідка сировина надходить у цех у залізничних цистернах, які подаються до спеціально обладнаного складу. Склад розташований на території цеху й призначений для зливу й зберігання акрилової дисперсії. Склад обладнаний зливо-наливною площадкою й резервуарним парком. Вода подається з ємності, латекс з ємності. Інші компоненти зважуються на вагах. У відділення виготовлення замісів – змішувач, вода дозується за допомогою тензовагів, встановлених на проміжній ємності і вентиля. Диспергатор, згущувач та піногасник подаються в цей же змішувач, попередньо зважені на вагах. Компоненти для виготовлення водної фази завантажуються згідно рецептури (таблиця 3.3).

Таблиця 3.3 - Завантажувальна рецептура водної фази (напівфабриката)

Найменування компонентів		Кількість,%(мас .)	Завантажено, кг
Вода	24,2	96,8	968
Згущувач	0,3	1,2	12
Диспергатор	0,2	0,8	8
Піногасник	0,3	1,2	12
РАЗОМ	25	100,0	1000,0

Приготування пігментної пасти здійснюють за допомогою швидкісного змішувача – дисольвера зі змінними діжами з фрезерною мішалкою. Діжа має об'єм 1 м³. Частота обертання мішалки 300 – 1400 об/хв. Потужність електродвигуна 30 кВт. Особливістю дискозубчастої мішалки є високий ступінь турбулізації суміші в зоні зубчастого обіду й різке зниження тангенціальних і радіальних швидкостей потоку на невеликій відстані від мішалки, що, створюючи великі напруги зрушення, сприяє інтенсивному перемішуванню.

На екологічні показники виробництва впливають характер та конструкція виробничого обладнання. Більш екологічно повноцінним можливо використовувати дисольвер з герметичною кришкою.

На другій стадії процесу загрузка водної фази напівфабрикату до дисольвера здійснюється за допомогою насоса із змішувача. Водна фаза дозується за допомогою тензоваг встановлених на змішувачі приготування напівфабрикату. Далі вмикають мішалку і на малих обертах завантажують пігменти та наповнювачі, які попередньо зважені на вагах. Необхідні компоненти до дисольвера завантажуються згідно рецептури (таблиця 3.4).

Таблиця 3.4 - Завантажувальна рецептура пігментної пасти у дисольвер

Найменування компонентів	Кількість, (мас.)	Кількість, (мас.)	Завантажено, кг
Напівфабрикат ;	25	33,33	333,3
Диоксид титану	7	9,33	93,3
Полифосфат амония	21	28	280
пентаеритрит	11	14,66	146,6
меламин	11	14,66	146,6
РАЗОМ	75	100	1000

По закінченні завантаження здійснюється диспергування завантажених компонентів. Контроль другої стадії процесу здійснюється візуально по досягненні однорідності пігментної суспензії та по приладу "Клин" (не більш 50 мкм). Після цього суспензію перекачують насосом у змішувач складання та постановки на "тип".

Складання фарби та постановка на "тип" здійснюється у вертикальному змішувачі постановки на "тип" з сферичним днищем і кришкою з рамно-якірною мішалкою. Об'єм змішувача 2м³. Матеріал - сталь вуглецева. Електродвигун - 4,5 кВт; 48 об/хв. Габаритні розміри: 16253320 мм.

У змішувач постановки на "тип" завантажуються рецептурна кількість пігментної пасти насосом, через вентиль з ємності. Рецептурна кількість акрилової дисперсії самопливом з ємності, через вентиль, за допомогою тензова, коалесцент, консервант, акриловий згущувач, матуюча домішка, які попередньо зважені на вагах та води за потребою відповідно до завантажувальної рецептури (таблиця 3.5)

Таблиця 3.5 - Завантажувальна рецептура в змішувач постановки на "тип"

Компоненти	Кількість, % (мас.)	Завантажено, кг
Пігментна паста	75	1584
Коалесцент	0,8	16,89
Дисперсія	24	506,88
Консервант	0,2	4,22
РАЗОМ	100,00	2112

По закінченні завантаження вміст змішувача перемішується, після чого приступають до постановки фарби на "тип" по показниках, у таблиці 3.1. При необхідності додається розрахована кількість дисперсії, води. Фарбу витримують у змішувачі не менш двох годин для стабілізації в'язкості. Потім включають мішалку й після перемішування визначають відповідні параметри фарби.

Фільтрація й фасування фарби. Готова фарба після стабілізації через вентиль шестерним насосом, подається для фільтрації на мішечний фільтр. Граничний тиск фільтрування 0,8 МПа. По досягненні граничного тиску, фільтрація припиняється і фільтр промивається водою. Забруднені мішкові фільтри відправляються на утилізацію. Фарба після фільтрації фасується у пластикову тару (1л, 3л, 5л, 10л) або направляється на колірування, якщо одразу потрібен визначений колір. Готова продукція вивозиться електронавантажувачем на склад готової продукції.

3.6 Теплоізоляційні матеріали

3.6.1 Загальна характеристика теплоізоляційних фарб

За останні півстоліття з'явилося багато синтетичних наповнювачів в формі мікросфер, що зумовило розробку лакофарбових матеріалів цільового та загального призначення. Теплоізоляційна фарба з мікросферами як наповнювачами - це вирішення низки дрібних побутових проблем, пов'язаних з промерзанням стін, утворенням конденсату, утворення цвілі і грибка, усунення «містків холоду», щодозволяє ізолювати важкодоступні місця, при цьому є гідроізоляційним і антикорозійним матеріалом [14-20].

Економія часу і грошей як в процесі роботи з матеріалом (матеріал наноситься до 3 мм і містить протигрибкові, антикорозійні добавки), так і в процесі експлуатації (не токсичний, не підтримує горіння, довговічний (гарантія виробника більше 25 років). Може бути фінішним покриттям (колерується). А найголовніше - економить до 35% ваших коштів за рахунок своїх теплоізоляційних характеристик.

Переваги теплоізоляційних фарб - утеплення й захист зовнішніх і внутрішніх стін, підлог, перекриттів, балконів, лоджій, підвальних і горищних приміщень, гаражних будівель, труб, бойлерів; усунення промерзання і конденсату; усунення «містків холоду»; теплоізоляція стиків, примикань, кутів, панелей будинків.

3.6.2 Використання мікросфер для порошкових фарб

Як же впливають мікросфери на коефіцієнт розтікання? Експерименти проводилися на епоксидних фарбах, з вмістом скляних і керамічних мікросфер приблизно 10% мас. Виготовлення композицій проводилося сухим змішуванням. Покриття, товщина яких до 100 мкм, формували за спеціальним режимом - 20 хвилин, при $t = 180^\circ$. Блиск покриття визначали на приладі ФБ-2,

з кутом в 45° . З проведених дослідів можна зробити висновок: скло і керамосфери абсолютно по різному впливають на блиск покриттів. Так скляні мікросфери знижують блиск на покритті, а керамічні - навпаки, трохи збільшують його. Якщо додати до рецептури термореактивних фарб 4-5% мас. скляних мікросфер, то виникають глибокоматові покриття. Такі покриття утворюються через спливання скляних мікросфер, що концентруються на поверхні. Далі, в невеликих кількостях, вводять керамосфери. Вони починають тонути, тим самим знижується в'язкість розплаву на поверхні, що веде до поліпшення розтікання.

Також проводили досліди, які показували вплив склосфер на властивості епоксидних покриттів, товщина яких 70-80 мкм. Ці експерименти здійснювали протягом 10 хвилин, при $t = 200^\circ\text{C}$. За результатами було видно, що мікросфери з масовим вмістом 1-2%, не впливають на фізичні властивості покриттів. Ці покриття не наповнені сферами. Міцність такого покриття при ударі - 100 см, міцність при вигині - 1 міліметр, еластичність на «пресі Еріксеона» - 8, адгезія по ІСО 2409 - 0. Наявність скляних мікросфер збільшує паропроникність покриттів. Цей фактор негативно впливає на протикорозійні властивості покриттів з мікросферами. Наносити покриття потрібно в два шари: перший шар - грунт або конверсійне покриття (порошкова фарба без мікросфер). Другий шар - сферонаповнене покриття.

Особливу цінність порошкові фарби з мікросферами представляють для теплоізоляційних і шумопоглинальних покриттів. Мікросфери є носієм повітря, який має гарну тепло- і звукоізоляцію (коефіцієнт теплопровідності $\lambda = 0,028$ Вт / м \times К, швидкість звуку в повітряному середовищі дорівнює 340 м / с (це в десятки разів менше ніж у полімерних плівкоутворювачах). Також вивчено вплив скляних і керамічних сфер на шумоізоляцію поліетиленових і епоксидних покриттів. Були створені покриття з товщиною 3, 0-3, 5 міліметра, у яких вміст мікросфер змінювали. Провели виміри шумопоглинання в діапазоні від 100 до 630 Гц. Для цієї операції була використана установка, забезпечена шумоміром ВШВ-003-М2. За результатами дослідів зробили висновок, що наявність мікросфер веде до зниження шуму в короткохвильовій частини, з частотою діапазону від 100 до 300 Гц. При застосуванні епоксидних елементів, товщина яких близько 3 мм, відбувається ще більше зниження шуму. Шумопоглинання зростає до 30%. Якщо епоксидне покриття тонше (80-10 мкм), то ефект малопомітний. Крім усього цього проводилися вимірювання тепло- і температуропровідності поліетиленових покриттів. При цьому частина покриттів містила, а інша частина не містила 5% мас. скляних мікросфер. Під час експерименту використовували мікросфери фірми «Мікрокомполіт». Експеримент здійснювався на приладі КСП-4. Зразки готувалися за допомогою пресування, при $t = 150^\circ\text{C}$. З аналізу виконаних вимірювань випливає, що наявність мікросфер (5% мас.) веде до зниження тепло- і температуропровідності покриттів. За останні півстоліття з'явилося багато синтетичних наповнювачів в формі мікросфер, що зумовило розробку лакофарбових матеріалів цільового та загального призначення. Нижче ми

наведемо опис деяких порошкових фарб, які містять мікросфери. Порожністі мікросфери, які виготовляються у великій кількості на основі неорганічних матеріалів (поліфосфатів, силікатів, поліборатів, борсилікатів), останнім часом і полімерів, широко застосовуються в різних галузях будівництва та промисловості. Керамічні та скляні мікросфери набули найбільшого поширення. За величиною частинок вони виготовляються з широким набором (від 10 до 300 мкм). Їх використовують і у виробництві лакофарбових матеріалів (ЛФМ), тому що вони досить ефективні і відносно дешеві наповнювачі (ціна 1 кг стеклосфери вітчизняного виробництва не перевищує 80 руб.). Вони хімічно стійкі, інертні і володіють низькою щільністю (вона становить у скляних сфер 0,12-0,60 г/см³) і світлорозсіюванням. На відміну від інших природних наповнювачів мікросфери не зможуть змінити колір фарб. Вони підвищують їх криючу здатність, сприяючи тим самим економії дуже дорогих пігментів, наприклад діоксиду титану. Керамічні та скляні мікросфери змочуються водою (задовільно) і органічними розчинниками. Також вони добре себе зарекомендували як в органорозчинних лакофарбових матеріалах, так і в водно-дисперсійних. Щоб поліпшити їх змочування часто застосовують обробку відповідними поверхнево-активними речовинами або модифікують поверхню (аппретують). Модифіковані мікросфери також виготовляються промислово. Головним чином, виробляють мікросфери воздухомонаполненними. Можна використовувати як заповнювач інші гази. Міцність і щільність таких порошоків залежать від товщини скломатеріалу.

Товщина стінки коливається в межах - від 0,5 до 2,0 мкм. Низьку теплопровідність мають газонаповнені мікросфери. Наприклад, сфери марки ЗМ Скотчлай, виробництва компанії ЗМ. Вони мають теплопровідність від 0,044 до 0,187 Вт/мК. Основний напрямок використання цих мікросфер-отримання енергозберігаючих теплих і світловідбивних покриттів. Вони можуть застосовуватися і для покриттів широкого призначення-атмосферостійких, хімістійких. Мікросфери, які мають як наповнювач воду та інші рідини, як правило, мають цільове призначення. Вони можуть служити для виготовлення вогнезахисних покриттів. Більш важкі і міцні - керамічні мікросфери. В основному, їх використовують для отримання покриттів з підвищеною абразивостійкістю і твердістю. Вони можуть витримати диспергування у плівкоутворювачах при великих навантаженнях. Для отримання порошкових покриттів і фарб застосовували керамічні і скляні мікросфери фірм: ТОВ «Мікрокомполіт». Складні мікросфери марки К20 з розміром частинок 40-90 мкм мають щільність- 0,2 г/м³. Керамосфери марки W-210 мають такі показники: щільність-2,4 г/м³, максимальний розмір часток становить 120 мкм. Мікросфери фірми «Мікрокомполіт» (скляні) мають середній розмір частинок 100 мкм.

Всі мікросфери за зовнішнім виглядом - це високодисперсні білі порошки (сипучі). Як плівко твірні речовини застосовували: 1) поліетилен марки 16803-070 низької щільності, щільністю - 923 г/м³ і температурою плавлення - 110 °С) у вигляді порошку, який проходить через сито (0315; 2) епоксидний олігомер

DER 664 (е. ч. 4, 5) з дімотолом в якості твердника; 3) застосовували товарну епоксидну порошкову фарбу, синього кольору марки ПЕК-901 фірми «Еколон» (СПб) для приготування композицій. Сухим змішанням порошку поліетилену з мікросферами отримували поліетиленові фарби, а епоксидні і сухим змішуванням, і в розплаві олигомеру. У першому випадку змішування проводили в апараті при механічному струшуванні, у другому - в екструдерних машинах. Другий спосіб виявився неможливим для застосування.

При вивченні фарб за допомогою сепарації і мікроскопічного методу з'ясувалося, що частина мікросфер руйнуються. Це відбувається за умови диспергування і механічного подрібнення. У разі сухого змішування, через хорошу сипучість і рухливість мікросфер, виникають однорідні суміші. Такі суміші здатні до псевдозріджених (перетворення суміші в систему, тверді частинки якої знаходяться в підвішеному стані, що нагадують рідину) і систем для нанесення методом електростатичного розпилення. При сухому змішуванні фракціонування фарб не спостерігалось. В результаті утворюються сферонаповнені і непігментовані і пігментовані матеріали. Утворення даних матеріалів залежить від вихідного матеріалу: порошкового лаку, фарб. Дослідження впливу мікросфер на реологічні (деформація, плинність) властивості розплавів поліетилену показали, що чим більше мікросфер, тим менше показник плинності розплавів. Отже, підвищується в'язкість розплавів. Показник плинності розплавів визначали на установці ПРТ-М. Причому наявність скляних мікросфер сприяє сильнішому загущенню, а наявність керамічних - слабшому. Судячи з експериментів, можна зробити висновок, що максимальна ступінь наповнення поліетиленових складів мікросферами може бути збільшена при додаванні пластифікуючих добавок, наприклад, поліетиленових восків. Визначення показника плинності сферонаповнених, епоксидних складів показало, що їх властивості дещо відрізняються від поліетиленових. В даному випадку скляні мікросфери, також сприяють зменшенню показника плинності розплавів, а керамічні, навпаки, ведуть до збільшення плинності. Така властивість пояснюється підвищеною щільністю керамосфер, в порівнянні з скляними мікросферами. Тому у керамічних сфер рухливість більше, ніж у скляних. За спеціальним методом було проведено визначення розтікання порошкової епоксидної фарби ПЕК-901 з 10% ваг. керамосфер W-210. З дослідів випливає, що наявність керамосфер веде до кращої плинності порошкової фарби. Коефіцієнт такої плинності зростає з 52 до 60 міліметрів. Від цього показника залежить блиск покриттів.

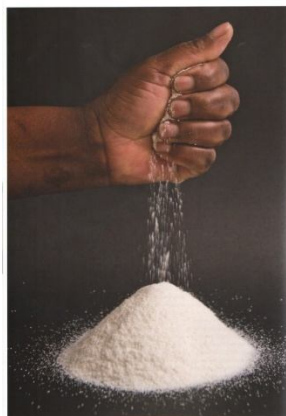


Рисунок 3.1 – Зовнішній вигляд скломікросфер

3.6.3 Характеристика властивостей скло та керамічних мікросфер

Тверді і порожнисті скляні мікросфери (рис.1) є унікальними добавками для термопластичних і термореактивних полімер-олігомерних систем. Скляні мікросфери (рис.3.1) є гладкими і жорсткими і обумовлюють відмінну стійкість до хімічних впливів, а також додаткові переважні технологічні і фізичні властивості. Компанія Potters Europe поставляє мікросфери у вигляді скляних і порожнистих кульок на основі натронного вапна (А), на основі боросилікату (Е), а також в різних запатентованих композицій. Вибір боросилікату визначено низьким вмістом натрію і низьким коефіцієнтом теплового розширення. Укладачі композицій в автомобільній, аерокосмічній, хімічній, електронній, виробничій, машинобудівній та інших галузях використовують мікросфери для підвищення ефективності своєї продукції і зниження відсотку браку у виробництві. У твердих скляних мікросферах ах тривала практична історія щодо поліпшення термопластичних і термореактивних властивостей матеріалів. З недавнього часу стало можливим поліпшення якісних показників, таких, як, наприклад, істотне зниження щільності, при використанні порожніх скляних мікросфер, що випускаються компанією Potters.

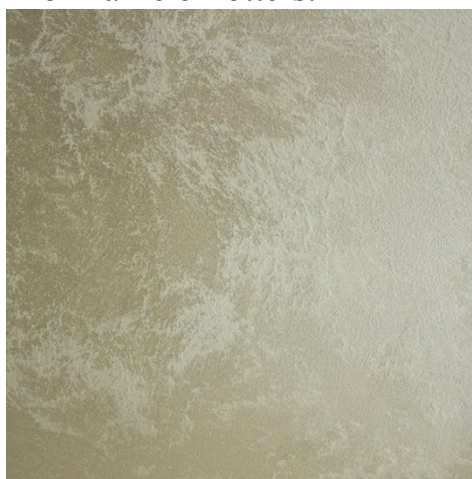


Рисунок 3.2 – Декоративне акрилове покриття з використанням мікросфер

На рис. 3.2 представлений зовнішній вигляд покриття на основі водно дисперсійного акрилового матеріалу фірми Vetro (база AR). Ця акрилова фарба для декоративних робіт містить скляні сферичні наповнювачі, має легкий

перламутровий відлив, володіє світловідбивним ефектом. Область застосування матеріалу - оздоблення поверхні стін, стель і елементів декору внутрішніх приміщень.

Порожні скляні мікросфери широко застосовуються в якості наповнювача для різних функціональних матеріалів і покриттів. Характерні області їх використання нафтогазова (бурові розчини і тампонажні цементы низької щільності і високої міцності) і лакофарбова промисловість (наповнювачі та добавки), будівельна галузь (звукоізоляційні і композиційні матеріали), судноавіабудування (полегшені конструктивні матеріали).

Тверді та порожні скляні мікросфери як функціональні наповнювачі в фарбах і покриттях. Протягом багатьох років скляні мікросфери як порожнисті, так і повні використовуються у виробництві лакофарбових виробів і різних покриттів. Завдяки мікросферам вдосконалені характеристики епоксидних ґрунтівок, порошкових покриттів, покриттів для підлоги, авіаційних фарб, промислових високоміцних покриттів і інших матеріалів. Рушійною силою для включення скляних мікросфер в склади лакофарбових матеріалів було прагнення до зниження кількості летючих органічних сполук. Порожні сфери знайшли своє застосування в теплоізоляційних покриттях для різних будівельних і транспортних галузей, а також в покриттях, що володіють звукоізоляційним ефектом. Тверді або порожнисті скляні мікросфери підбираються залежно від потреб виробництва. Останнім часом в основному використовувалися керамічні сфери для надання виробам з латексу стійкості до подряпин і стирання. Скляні мікросфери завдяки контрольованим розмірам, чудовою гладкій поверхні і відсутності частинок неправильної форми виводять виробництво матеріалів та покриттів на їхній основі на новий рівень.

Недавні нововведення в технології скла дозволили отримати порожнисті мікросфери з істинною щільністю $0,25 \text{ г / см}^3$ і нижче з розподілом часток за розмірами, що підходять для фасадних та інтер'єрних фарб. Використання добавок є поширеною практикою в лакофарбовій промисловості для поліпшення виробничих і матеріальних витрат і досягнення бажаних властивостей кінцевого продукту. Можливо, пошук способу зниження витрат і послужив причиною використання наповнювачів. Вони як правило дешеві, тому їх використання робило матеріал дешевше. Спеціальні властивості наповнювачів обумовлюють їх вибір до складу композиційних матеріалів, тому зниження ціни хоч і важливе для сучасних наповнювачів, але не є найважливішим критерієм при виборі функціональних наповнювачів та пігментів до складу матеріалів цільового призначення. Неорганічні матеріали, такі як карбонат кальцію, каолін, слюда, тальк і скляні кульки (сфери) широко використовуються для цієї мети. Наповнювачі в полімерній матриці класифікують на інертні або пасивні та активні. Якщо властивості цих наповнювачів можуть бути використані для забезпечення економії витрат за рахунок збільшення можливостей обробки та вибіркового поліпшення механічних і термічних властивостей конкретних пластмас, то ці наповнювачі є активними або функціональними. Бажані поліпшення можуть бути досягнуті

шляхом застосування та використання ключових характеристик наповнювача, таких як щільність, твердість, міцність, розмір часток, реактивність, форма і т. п.

Скляні сфери можуть вважатися одним з найстаріших продуктів, що виробляються в світі. Стародавні єгиптяни в 2600 до н.е. робили скляні намистини. Ці намистини використовувалися як прикраси або декор. Раніше скляні намистини виготовляли в обмежених кількостях. Виробництво вимагало багато ручної праці, що робило їх дорогими. У 1914 році був розроблений метод виготовлення великої кількості невеликих скляних кульок за економічною ціною. Ці намистини знайшли широке застосування в 1930 році при нанесенні дорожньої розмітки. На початку 60-х років з появою в промисловості термопластичних пластмас і термореактивних смол, скляні намистини знайшли застосування і в цих сферах. Властивості і застосування такої неорганічної добавки як скломікросфери вивчалися і досить докладно викладалися в літературі, але при цьому, в порівнянні з річним споживанням інших наповнювачів, вони залишається однією з найменш відомих і використовуваних. Тверді мікросфери використовуються як наповнювач в термопластичних і термореактивних смолах для поліпшення фізичних властивостей, зниження витрат і рішення виробничих проблем. Всі комерційно доступні смоли мають обмежені можливості, які часто можуть бути розширені за рахунок інших матеріалів. Наприклад, більшість термореактивних деталей з невеликим поперечним перерізом є крихкими, тому в смолу необхідно вводити армуючі елементи. Покращення можуть бути отримані шляхом включення неволокнистих матеріалів або наповнювачів в систему смол. Такі наповнювачі зменшують ймовірність утворення тріщин, деформацій, знижують пористість пластика, впливають на зовнішній вигляд, зносостійкість, стійкість до температури, вологості і холоду. Неволокнисті матеріали часто вирішують проблему підтримки стабільності розмірів, полегшуючи пластик. В даний час ефективна щільність порожнистих сфер становить від $0,12\text{г/см}^3$, а визначення обсягу порожнистих мікросфер є вирішальною завданням. Наприклад, важкі наповнювачі складають 40% від ваги композиції, але при цьому займають лише 20% обсягу. З іншого боку, таке ж об'ємне відношення може бути отримано з вагою 4,8% порожніх мікросфер з щільністю $0,19\text{ г/см}^3$. Скляна композиція, яка використовується для виготовлення твердих мікросфер, в основному складається з содовою вапна або натрієвого скла (А), як показано в таблиці 3.1. Скляні сфери з боросилікату (Е) також можливі, але вони обмежені реологією складу, яку нелегко передати в процесі виготовлення сфер, в результаті чого мікросфери стають набагато дорожче.

Таблиця 3.1- Типовий склад скла

Склад	А скло	Е скло
SiO ₂	72.5%	53%
Na ₂ O	13.7%	0.3%
CaO	9.8%	23.2%
MgO	3.3%	0.42%
Al ₂ O ₃	0.4%	14.1%

FeO / Fe ₂ O ₃	0.2%	0.19%
K ₂ O	0.1%	0.28%
B ₂ O ₃	0	7.8%
TiO ₂	0	0.145%

Таблиця 3. 2- Типові властивості скла

Властивості	А скло	Е скло
Фізичні		
Показник переломлення	1.51	1.55
Питома вага	2.50 г/см ³	2.54 г/см ³
Механічні		
Модуль Юнга	6.89 x 10 ⁴ Н/мм ²	6.89 x 10 ⁴ Н/мм ²
Модуль жорсткості	2,96 x 10 ⁴	2,96 x 10 ⁴
Коефіцієнт Пуасона	0,21	0,21
Хімічні		
pH при 25 ⁰ С	11 - 12	8 - 9
Втрата ваги в %, 1 год в кип'ячій воді	11,1	1,7
Електричні		
Диелектрична стала, 22 ⁰ С, 10 ⁶ Гц	6,9	5,8
Тангенс кутавтрат, 22 ⁰ С, 10 ⁶ Гц	0,0085	0,0011
Термічні		
Температура розмякнення, ⁰ С740		846
Коефіцієнт розширення, ⁰ С*10 ⁻⁷ 90		28

Мікросфери інертні, не розчиняються у воді, не реагують з розчинниками, органічними хімікатами, кислотами і лугами. Вони можуть бути легко перероблені, утилізовані як безпечні неорганічні тверді відходи, відповідно, не будуть мати шкідливого впливу на навколишнє середовище. Оскільки мікросфери є безбарвними, то вони не знебарвлюють склад і можуть скоротити використання білого пігменту без втрати білизни. Вони також сумісні з FDA і EU нормами для контакту з продуктами харчування. Геометрія і форма частинок. Більшість наповнювачів складаються з частинок довільної форми. Багато з переваг скляних мікросфер пов'язані безпосередньо з їх формою.

На рисунку 3 представлено зображення скляних мікросфер з мікроскопа, які використовуються в якості наповнювача, добавок.

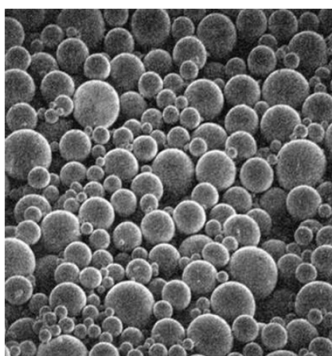


Рисунок 3.3 – Зображення мікросфер, одержане за допомогою мікроскопу

При нанесенні фарб і покриттів сферична форма дозволяє діяти як маленькі кулькові підшипники, дозволяючи поліпшити реологічні властивості складу. Крім того, мікросфери сприяють поліпшенню плинності і вирівнюванню. Геометричні розрахунки показують, що сферична форма має мінімальне відношення поверхневої площі до обсягу. Це означає, що при заданій масі скляних мікросфер загальна площа поверхні менше, ніж та, що виходить з еквівалентною вагою будь-якої іншої твердої добавки. Ця особливість дозволяє знизити вартість матеріалу, шляхом заміщення смоли наповнювачем без істотних втрат в процесі, так як величина опору між сферичною поверхнею і смолою є найменшою. І навпаки, гетерогенні форми (а також волокна) перешкоджають потоку полімеру.

Розмір і розподіл за розміром часток мікросфер - основні показники для контролю текстури матеріалу. Разом з концентрацією вони визначають міжфазну область, яка відіграє велику роль у визначенні енергії взаємодії наповнювача і безперервної фази. Діапазон твердих і порожнистих скляних мікросфер варіюється в межах від 4 мкм до 2000 мкм.

Однак, найбільш використовуваний розмір мікросфер коливається в діапазоні від 4 до 200 мкм. Найбільш маленький і комерційно доступний розмір від 1 до 10 мкм, із середнім розміром частинок 5 мкм.

Так як мікросфери абсолютно круглі, можна зробити деякі цікаві спостереження. Якщо припустити, що всі мікросфери мають однаковий розмір, то об'ємна частка буде залежати від їх щільності розподілу. Нерівні за розміром сфери дають об'ємні частки від 0,85 до 0,9.

Розглянемо випадок, коли використовуються однакові за розміром сфери. У нас є апельсини, кульки для настільного тенісу, горошини і скляні мікросфери. Об'ємна частка пустот буде постійною, незалежно від розміру. Для апельсинів було б менше пустот, але кожна порожнеча була б великою. Для гороху було б більше порожнеч, але кожна порожнеча була б менше. Об'ємна частка пустот - константа. При цьому максимальне заповнення пустот виглядало б так: 40% великий розмір (кулі для бейсболу), 40% невеликий розмір (пісок), 10% середній розмір (м'яч для гольфу), 10% середній розмір (жолуді). Так і зі скляними мікросферами, відносний розмір становитиме 40% ~ великий, 40% дрібний, 20% середній. Ця концепція проілюстрована на рисунку 4 і буде мати особливе значення для теплоізоляційних властивостей.

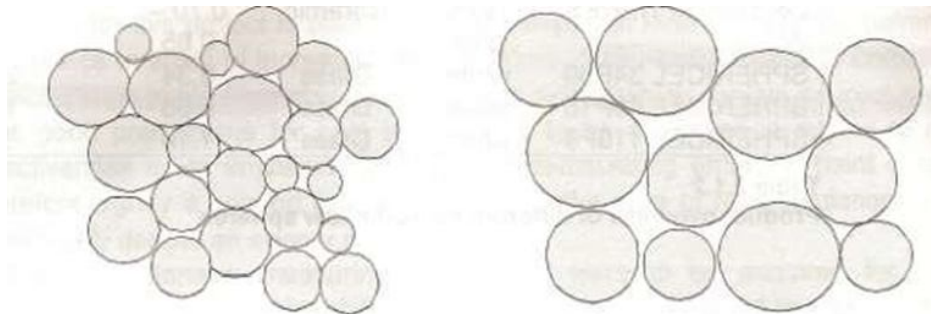


Рисунок 3. 4 – Об'ємна частка пустот для моно та полідисперсних часток

Розподіл наповнювача впливає на ізотропну поведінку складного матеріалу. З несферичними частинками існує ймовірність того, що на етапах обробки, таких як змішування або нанесення, наповнювач буде нерівномірно розподілятися. Використання сферичних мікросфер зменшить усадку і забезпечить розмірну стабільність у виробництві фарб і покриттів. Сферична форма скляного наповнювача також дає кращий розподіл напруги, що призводить до значного зменшення деформації продукту.

Як можна спостерігати на рисунку 3.5а,

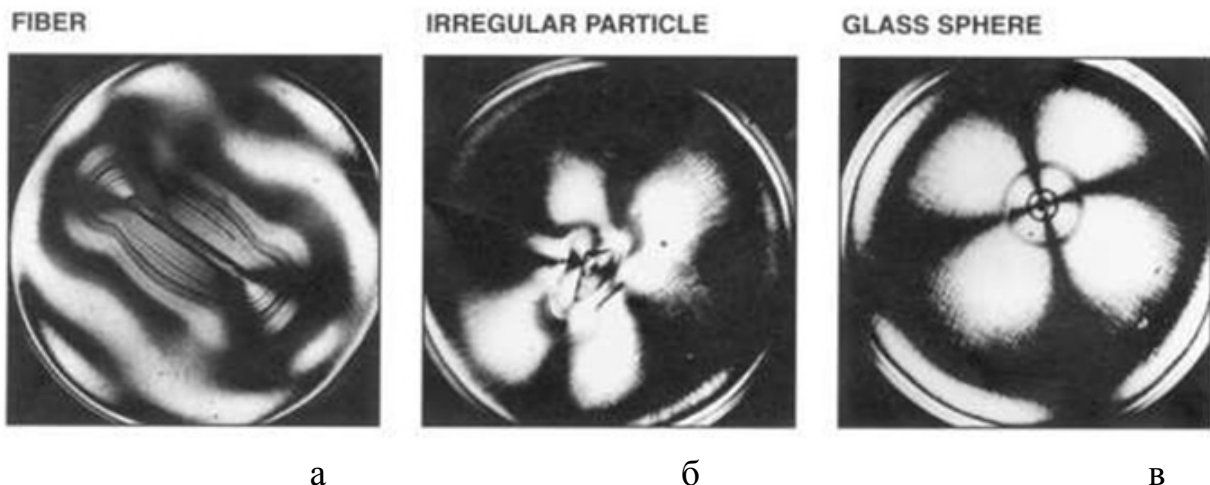


Рисунок 3.5 – Розподіл напруги навколо часток різної форми

напруга навколо волокна дуже сильно зосереджена по краях. На рисунку 5в напруга навколо сферичного кулі є рівномірною і передбачуваною. Напруга навколо випадкового матеріалу показано на рисунку 5б, вона нерівномірна і сильно зосереджена по краях. Якщо до складу смоли додати скляну мікросферу, окремі сфери будуть рівномірно розподіляти напругу по всьому матеріалу. Якщо використовується багато несферичних частинок, то виникає пікова напруга між двома сусідніми гострими точками частинок. З ілюстрацій можна зрозуміти, що в формувальній деталі, заповненої мікросферами, напруга розподіляється рівномірно, що, в свою чергу, зменшує усадку кінцевого продукту. Тому, коли прикладається зовнішня напруга до продукту, який містить скляні мікросфери, то не буде локальних точок деформації (так як буває в продуктах з несферичними наповнювачами). Замість цього зовнішня напруга буде розподілятися по всій поверхні.

Зменшення щільності (табл. 3.3), підвищення вартості за рахунок збільшення обсягу і поліпшення теплових і акустичних властивостей можливі при використанні порожніх мікросфер в діапазоні щільності від 0,10 г / см³ до 1,1 г / см³. Міцність частинок прямо пропорційна щільності і є ключовим властивістю, яке слід враховувати при використанні порожніх мікросфер, оскільки механічні сили, що впливають на частки під час подачі та обробки, є обмеженнями для їх використання. Відповідно, процеси для термореактивних смол дозволяють використовувати частки з низькою щільністю 0,1-0,4 г / см³, а термопластичні смоли можуть вмщати тільки матеріал з щільністю 0,6-1,1 г / см³ через високі сил зсуву в процесах екструзії і формування.

Табл. 3.3: Щільність неорганічних наповнювачів

Щільність, г / см³

Тверді мікросфери 2.5

Порожністі мікросфери 0.1 - 1.1

Карбонат кальцію 2.7

Слюда 2.8

тальк 2.7

волластонит 2.99

TiO₂ 4

Алюмінійтриоксид 2.4

Маслоємність. Гладкі, вогнетривкі, непористі скляні мікросфери не абсорбують масло, при цьому використовується значення 17, ця цифра означає кількість масла, необхідне для покриття поверхні і склеювання частинок (табл. 3.4). Всі інші наповнювачі мають більш високу абсорбцію масла, включаючи глини, тальк, карбонат кальцію і діоксид кремнію.

Таблиця 3.4-Маслоємність неорганічних наповнювачів

Маслоємність (г / 100г)

Тверді мікросфери 17

Порожністі мікросфери 17

Карбонат кальцію 25

Слюда 60

тальк 32

волластонит 30

TiO₂ 10 - 45

Алюмінійтриоксид 12 - 41

Така мала абсорбція масла для скляних мікросфер повинна забезпечувати високі завантаження. Оскільки кількість застосовуваної добавки має прямий вплив на в'язкість смоли, більш високі завантаження скляних сфер можуть бути використані в системі смол, зберігаючи при цьому в'язкість, рівну в'язкості іншого наповнювача з більш низькою концентрацією. У таблиці 5 наведена маслоємність різних наповнювачів.

Як і у всіх композиційних матеріалах, властивості визначаються адгезією між різними компонентами. З цієї причини будь-яке поліпшення властивостей в результаті використання скляних мікросфер (в якості наповнювача або

армуючого елемента) сильно залежить від зв'язку між склом і полімером. Щоб підсилити це з'єднання при виготовленні мікросфер за допомогою ряду сполучних речовин в кількостях від 0,1% масової частки до декількох відсотків, застосовують силани на їх поверхні. Силани покращують склеювання, що призводить до поліпшення властивостей кінцевого продукту. Якщо поверхня мікросфер оброблена, то значно поліпшуються модуль пружності і міцність. Також було встановлено, що попередня обробка поверхні поліпшує в'язкість розплаву (швидше за все, через поліпшення змочування).

Вплив сполучного агента на міжфазну зв'язок можна побачити, зіставивши рис. 6а (мікросфера без покриття) з рис. 6б (мікросфера з покриттям). На рис. 6а показано відділення полімеру від скляної мікросфери без покриття при розтягуванні тестового стержня. На фігурі 6б смола сильно прилипає до вкритого скляному кульці і не відбувається відділення смоли від скла.



Рисунок 6а – Мікросфера з немодифікованою поверхнею

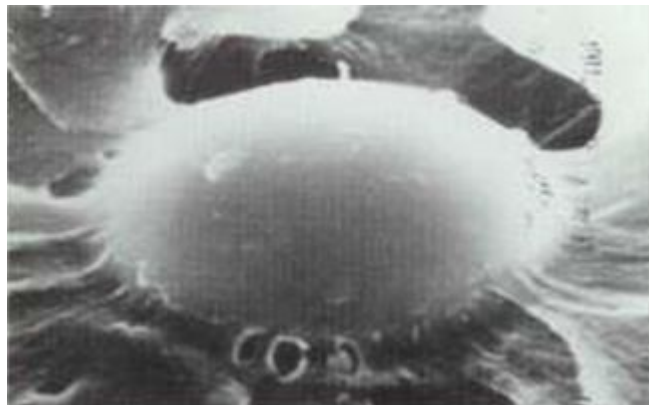


Рисунок 6б – Мікросфера з модифікованою поверхнею

Ступінь наповнення. Властивості шарикопідшипника, а також зменшене поверхневе тертя дозволяє легко отримувати систему смол з високим наповненням скляними мікросфери. Теоретично, верхня межа завантаження - це та точка, в якій недостатньо смоли, щоб повністю заповнити проміжки між мікросферами а також з'єднати їх разом. Практично, максимальне завантаження визначається можливістю і працездатністю смоли. Досвід показав, що при масовій частці мікросфер в термореактивного матеріалі, що дорівнює 40%, сфери з'єднуються легко. І не обов'язково, що це буде верхньою

межею. Так, помилково в експерименті, масова частка мікросфер в ацетальній смолі склала 80%, в результаті деталь була сформована з використанням тих же умов температури і тиску, при яких ацеталь зазвичай обробляється і повністю і однорідно заповнюється сферами. Такий предмет можна назвати «деталь, армована скляними мікросферами».

Усадка. Усадка готових деталей в залежності від наповнювача сильно відрізняється. Так, наповнювачі неправильної форми мають випадковий розподіл, що в свою чергу, призводить до нерівномірного усадки. Усадка деталі, виміряна по довжині волокна, дуже низька, поперек волокон вона зазвичай досить висока. Рівномірний розподіл мікросфер дає рівномірну усадку, а ізотропний характер сфер призводить до більш передбачуваною усадки формованої деталі.

Якість поверхні. Щоб отримати гладку поверхню, використовуючи армуючі волокна, необхідна велика кількість смоли, щоб приховати структуру волокна. Скляні мікросфери, які рівномірно розподіляються за обсягом і не мають гострих країв, забезпечують більш гладку поверхню пластика, ніж волокна або інші наповнювачі довільної форми.

3.6.4 Мікросфери у складі водно дисперсійних, акрилових та алкідних матеріалів

Стійкість до подряпин. Для випробувань було відібрано кілька видів воднодисперсійних фарб. У таблиці 6 показано стандартна формула з використанням карбонату кальцію або глинистих наповнювачів і модифікована формула, в якій глину в рівному обсязі замінюють порожніми мікросферами. Тести включали заміну наповнювачів різними скляними мікросфери. У тестову серію також були включені формули з рівним об'ємом заміщення наповнювачів керамічними мікросферами. Виготовлення зразків і тестування на стійкість до подряпин було проведено DCA Coatings - лабораторією по випробуванню фарб в Огайо.

Таблиця 3.5- Склад воднодисперсійних фарб

Матеріал Стандартна формула Формула з порожніми мікросферами

кг л кг л

Вода 112.95 113.03 112.95 113.03

Colloid 64a 0.45 0.49 0.45 0.49

НЕС

Bermocoll 1.59 1.14 1.59 1.14

Nuosept 0.54 0.49 0.54 0.49

ВУК Р-104Sd 1.93 2.04 1.93 2.04

AMP 95e 0.91 0.95 0.91 0.95

Triton CF -10f 0.68 0.64 0.68 0.64

Ti-Pure R-900g 68.04 17.03 68.04 17.03

Attagel 36h 2.27 0.95 2.27 0.95

Minex 4i 22.68 8.74 22.68 8.74

Omyacarb 5j 90.73 33.61 90.73 33.61

ASP-170k 45.36 17.60 0.00 0.00
Spherichel® 60P18 0.00 0.00 10.56 17.60
Вода 73.40 73.44 73.40 73.44
Colloid 643 0.91 0.98 0.91 0.98
Acrysol ASE-60l 1.02 0.98 1.02 0.98
Ethylene Glycol 12.67 11.36 12.67 11.36
Texanol 5.38 5.68 5.38 5.68
Latex Resin # DA30m 95.33 89.37 95.33 89.37
PA30M 536.84 378.54 502.02 378.54

1. Rhodia
2. Akzo Nobel
3. Creanova
4. Byk Chemie
5. Angus Chemical
6. Dow
7. DuPont
8. Engelhard
9. Specialty Minerals
10. Omya
11. Engelhard
12. Rohm & Haas
13. Dow

Випробування на стійкість до подряпин проводилося відповідно до ASTM D 2487.

Була розроблена тестова конструкція, для того щоб побачити ефект від заміщення глини або карбонату кальцію скляними мікросфери при однакових об'ємних загрузках. Так як скляні мікросфери істотно розрізняються по щільності, то всі формули були приведені до об'ємним часткам.

Випробування продукту зі стандартною формулою з наповнювачами з глини і карбонату кальцію завершилися на 178 спробі. Заміщення карбонату кальцію скляними мікросфери дало результат в діапазоні 200-212 спроб. Однак при заміщенні глини показники істотно збільшилися. Діапазон спроб був в межах 250-300 для порожнистих мікросфер і досягав величини в 500 спроб в залежності від типу мікросфери.

Дані наведені в таблиці 3.6.

Таблиця 3.6 - Результати тесту стійкості до подряпин

Добавка Заміна глини Заміна карбонату кальцію

Стандартний склад 178 178

Порожністі мікросфери 110P8 250 250

Порожністі мікросфери 60P18 300 212

Порожністі мікросфери 34P30 350 204

Порожністі мікросфери 25P45 500 200

Формули, що використовуються в тестах на стійкість до подряпин, також використовувалися для визначення стійкості до стирання відповідно до ASTM 6736-01.

Випробування провели на пристрої ВУК-Gardner. Блиск вимірювався при 850. Результати занесені в таблицю 3.7.

Табл. 3.7: Результати тесту стійкості до стирання

Зразок До Після% збільшення

CaCO₃ замінений на:

Порожністі мікросфери 110P8 1.9 3.4 79

Порожністі мікросфери 60P18 1.3 2.1 62

Порожністі мікросфери 34P30 2 3.3 65

Порожністі мікросфери 25P45 2.1 3.3 5

Глина замінена на:

Порожністі мікросфери 110P8 1.6 2.4 50

Порожністі мікросфери 60P18 1.3 1.8 38

Порожністі мікросфери 34P30 1.6 2.1 32

Порожністі мікросфери 25P45 1.6 2.2 38

Стандартна формула 2.3 4.7 104

При використанні стандартної формули блиск збільшився на 104%, в той час як формула з мікросферами показала себе набагато краще. При заміні CaCO₃ скляними мікросферами блиск збільшився в діапазоні від 57 до 79%. Результати були абсолютно різними при заміні скляними мікросферами глини. Відбулося збільшення блиску в межах від 31 до 50%. Отже, скляні мікросфери, які використовуються у фарбах, мають значний потенціал на стійкість до стирання.

Блиск. Дані за блиском показують змішані результати в залежності від застосовуваного наповнювача. При заміщенні CaCO₃ спостерігався значний діапазон результатів при 85 градусах, а тести при 20 і 60 градусах показали невелику варіацію. Скляні сфери демонстрували зниження блиску з показаннями від 1,3 до 2,1 в залежності від марки. При заміщенні глини скляними сферами діапазон був в межах від 1,3 до 1,6. Відповідно, введення скляних мікросфер в рецептуру може зменшувати блиск.

Стійкість до плям (табл.3.8). Випробування на стійкість до плям проводили відповідно до ASTM D 3258. Забарвлює агент перебував на поверхні протягом 5 хвилин. Потім виробляли ополіскування і сушку. Скляні мікросфери у всіх випадках перевершували стандартний наповнювач. Це пояснюється більш щільною плівкою, яка виникає, коли гладка поверхня мікросфери замінює наповнювачі, що мають неправильну або пористу поверхню. До того ж гладка поверхня скла більш стійка.

Таблиця 3.8 - Стійкість матеріалів з мікросферами до плям

Агент забарвлення	Стандарт	Тверді мікросфери 20 частин	CaCO ₃ 20 частин
Кока-Кола	1	1	1
2.5% миючий засіб	1	1	1
Аміак	1	1	3
Кава	1	1	1
Крем для взуття	2	1	1
Чай	1	1	1
Чорнило	3	1	5
Хлорне вапно	1	1	1
20% луг	3	1	2
Губна помада	1	1	1
Чорний олівець	3	1	5

1. Пляма, відмита водопровідною водою
2. Пляма, видалена 20 циклами очищення, використовуючи ізопропіловий спирт
3. Пляма видаляється після кроку 2 плюс 20 циклів з миючим порошком
4. Пляма видаляється після кроку 2 плюс 60 циклів з очищує порошком
5. пляма не видаляється

Укривістость. Коефіцієнт відображення чорного і білого пігментів дозволяє розрахувати коефіцієнт контрастності. Заміщаючи карбонат кальцію, порожнисті мікросфери показали результати контрастності аналогічні стандартним наповнювачів, в той час як керамічний наповнювач значно скоротив контрастність.

Розсіюючої здатність пустот добре відома, а контрольований розмір порожнеч усередині порожніх скляних мікросфер дозволяє її розрахувати і з високою точністю задавати потрібний параметр.

Маленькі порожнисті скляні мікросфери можуть також бути додані до складу для поліпшення покриваності або заміщення певної кількості діоксиду титану (TiO₂). Для визначення величини заміщення, були проведені дослідження відтінків. Укривістость визначається шляхом додавання фіксованої кількості чорного барвника до стандартного покриття, а також до покриття до складу якого входять порожнисті мікросфери. Для кожного складу були підготовлені мазки фарби.

Таблиця міцності відтінків була розроблена шляхом змішування складів на основі мікросфер з кроком 10% від обсягу. Значення відбивної здатності були відображені для визначення відповідності відтінків в рецептурах.

Таблиця 3.9. - Властивості типових матеріалів при заміні TiO_2 мікросферами

Типова рецептура	Тонування (Y контроль)	Можливе заміщення TiO_2 , %, порожніми мікросферами
Акрил поліуретан	21.6	6.3
Алкідна емаль	47.5	3.5
Епоксидний поліамід	58.5	2.7

Приклад цієї процедури показаний на малюнку 7. Таблиця 10 показує кількість TiO_2 , яке може бути заміщено мікросферами при еквівалентному відтінку в декількох типових рецептурах. Заміна варіювалася в діапазоні від 3,5% для алкідної емалі і до 6,3% для поліуретанового акрилу.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Адсорбция на глинистых минералах / Ф. Д. Овчаренко, Ю. И. Тарасевич. – Київ : Наукова думка, 1975. – 351 с.
2. Лифшиц М. Л. Лакокрасочные материалы / М. Л. Лифшиц, Б. И. Пшиалковский. – М.: Химия, 1982.
3. Ицко Э. Ф. Антикоррозионные грунтовоки / Э. Ф. Ицко, А. С. Дринберг, Т. Ф. Калининская. – Санкт-Петербург, 2006.
4. Везенцев А. И. Вещественный состав и сорбционные характеристики монтмориллонит содержащих глин / А. И. Везенцев, Н. А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2007. – Т.7. – Вып.4 – С. 639–643. – Лаки и краски. Методы испытаний лакокрасочных материалов ипокрытий.
5. Влияние самоорганизации в водосодержащих коллоидных системах с минеральными дисперсными частицами на их структурно-механические характеристики / В. В. Гончарук, Л. В. Дубровина, Е. В. Макарова. – 2017. – Т. 39. – № 6 (260). – С. 625–634.
6. Кульчицкий Л. И. Физико-химические основы формирования свойств глинистых пород / Л. И. Кульчицкий, О. Г. Усыряев. – М. : Недра, 1981. – 178 с.
7. Тарасевич Ю. И. Адсорбция на глинистых минералах / Ю. И. Тарасевич, Ф. Д. Овчаренко. – Киев: Наук. думка, 1975. – 352 с.
8. Нерпин С. В. Физика почвы / С. В. Нерпин, А. Ф. Чудновский. – М.: Наука, 1967. – 588 с.
9. Sinha Ray S. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing / Ray S. Sinha, M. Okamoto: [Электронный ресурс] // Prog. Polym. Sci. – 2003. – 28. – P. 1539–1641.
10. Maes Andre. Layer charge-cation / Andre Maes, M. S. Stul, and Andrien Cremers : [Электронный ресурс] exchange capacity relationships in montmorillonite. Clays and Clay Minerals, Vol.27, №. 5, 1979.
11. Xiong J. Reinforcement of polyurethane composites with an organically modified montmorillonite / J. Xiong, Z. Zheng, H. Jiang et al. : [Электронный ресурс] // Composites: Part A. – 2007. – 38. – № 1. – P. 132–137.
12. Тарасевич Ю. И. Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич : [Электронный ресурс]. – Київ: Наук. думка, 1988. – 248 с.
13. Decker C. Ultrafast synthesis of bentonite-acrylate nanocomposite materials by UV-radiation curing / C. Decker, K. Zahouily, L. Keller et al. : [Электронный ресурс] // J. Mat. Sci. – 2002. – 37. – P. 4831–4838.
14. Беленький Е. Ф. Хімія і технологія пігментов / Е. Ф. Беленький, І. В. Ріскін. – Л. : Хімія, 1974.
15. Бузінер Л. Ю. Пігментні пасти нового покоління для виробництва ВДК / Л. Ю. Бузінер, І. А. Степанова і ін. // ЛФМ. – 2006. – № 2–3. – С.22–25.
16. Тарасов Д. А. Роль мінеральних наповнювачів у виробництві ВДК / Д. А. Тарасов, І. Д. Кулешова // ЛФМ. – 2006. – № 2–3. – С. 44–47.

17. Рагг М. Захист суден від обростання і корозії / М. Л. Рагг. – Судпромгиз, 1960.
18. Гуревич Е. С. В кн.: Сучасні хімічні методи захисту від морських обростань / Е. С. Гуревич. – М. : "Наука", 1972. – С. 217–225.
19. Ингам Р. Оловоорганічні і германійорганіческіх з'єднання / Р. Ингам, С. Розенберг, Г. Гільман, В. Рікенс. – М.: ІЛ, 1962. – 265 с.
20. Данюшевская Н. В кн.: Мінеральні пігменти / Н. Данюшевская, О. Алексєєва. – Л.: "Хімія", 1970. – С. 102–106.

Навчальне видання

ГУРІНА Галина Іванівна

**НОВІ ПОЛІМЕРНІ КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ СПЕЦІАЛЬНОГО
ПРИЗНАЧЕННЯ**

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

*(для студентів I курсу денної форми навчання
освітнього рівня «магістр» за спеціальністю
161 – Хімічні технології та інженерія)*

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

За авторською редакцією

Комп'ютерне верстання *Є. Г. Панова*

План 2020, поз. 59Л

Підп. до друку 16.06.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 5.2.

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.
Електронна адреса: rektorat@kname.edu.ua

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.