

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

**Г. І. Гуріна**

**ПІГМЕНТИ**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

**Харків**  
**ХНУМГ ім. О. М. Бекетова**  
**2021**

УДК 54+667.662](075.8)

Г95

### **Автор**

*Гуріна Галина Іванівна*, кандидат хімічних наук, доцент, завідувачка кафедри хімії та інтегрованих технологій Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

### **Рецензенти:**

*Шемчук Леонід Антонович*, доктор хімічних наук, професор Харківського хіміко-фармацевтичного університету;

*Савцова Оксана Вікторівна*, доктор технічних наук, професор Харківського національного університету міського господарства імені О. М. Бекетова

*Рекомендовано до друку Вченою радою ХНУМГ ім. О. М. Бекетова,  
протокол № 9 від 03 квітня 2020 р.*

### **Гуріна Г. І.**

Г95 Пігменти : навч. посібник / Г. І. Гуріна; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021. – 158 с.

У посібнику викладено основні властивості, методи одержання, роль пігментів у складі композиційних лакофарбових матеріалах та протикорозійних процесах. У посібнику до всіх розділів наведено необхідні завдання для самостійної роботи студентів.

Призначений для студентів вищих навчальних закладів хімічних та нехімічних спеціальностей всіх форм навчання.

**УДК 54+667.662](075.8)**

© Г. І. Гуріна, 2021

© ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2021

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ ТА ФІЗИКИ ПІГМЕНТІВ.....	7
1.1 Класифікація пігментів.....	11
1.2 Загальна характеристика властивостей пігментів.....	13
2 РОЛЬ І ВПЛИВ ПІГМЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ.....	14
2.1 Поняття об'ємної концентрації пігментів.....	15
2.2 Вплив пігментів на структуру та на процес формування покриттів.....	16
2.3 Вплив пігментів на деформаційно-міцнісні властивості покриттів.....	17
2.4 Вплив пігментів на захисні властивості покриттів.....	18
2.4.1 Бар'єрний ефект.....	19
2.4.2 Адсорбційний ефект.....	19
2.4.3 Адгезійний ефект.....	19
3 ПОВЕРХНЕВІ ЯВИЩА У ХІМІЇ ТА ФІЗИЦІ ПІГМЕНТІВ.....	20
3.1 Роль поверхневих явищ у хімії та фізиці пігментів.....	20
3.2 Кристалічна структура пігментів.....	20
4 ПОЛІМОРФІЗМ, ІЗОСТРУКТУРНІ Й ІЗОМОРФНІ МОДИФІКАЦІЇ ПІГМЕНТІВ.....	24
5 МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПІГМЕНТІВ. МІКРОКАПСУЛЬОВАНІ, КЕРНОВІ ПІГМЕНТИ.....	24
6 РОЗМІР ТА ФОРМА ПІГМЕНТНИХ ЧАСТИНОК.....	26
6.1 Змочуваність і Олієємність пігментів.....	28
6.2 Укривістість та криюча здатність пігментів.....	33
6.3 Інтенсивність, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання.....	35
6.4 Білизна, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання.....	37
6.5 Фотохімічна активність, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання.....	39
6.6 Світлостійкість пігментів, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання.....	41
6.7 Колір пігментів. Метрологія кольору.....	43

7 ОСНОВНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ Й ОБРОБКИ ПІГМЕНТІВ.....	48
7.1 Процеси кристалізації пігментів.....	48
7.2 Регулювання дисперсності й форми частинок.....	50
7.3 Екологічні аспекти виробництва пігментів.....	52
8 ХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ. ГРУПА ЖОВТИХ ПІГМЕНТІВ.....	53
8.1 Крони. Загальна характеристика.....	54
8.2 Залізооксидні пігменти. Загальна характеристика.....	55
8.3 Крони свинцеві.....	55
8.4 Природні залізооксидні пігменти.....	61
8.5 Синтетичні залізооксидні пігменти.....	62
8.6 Кадмієві пігменти. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, технологія виробництва пігментів.....	65
9 ХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ. ГРУПА СИНІХ ПІГМЕНТІВ.....	66
9.1 Залізна блакить .....	68
9.2 Ультрамарин.....	71
9.3 Кобальтові пігменти.....	76
10 АХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ.....	79
10.1 Білі пігменти.....	79
10.1.1 Титан (IV) оксид. Пігментний діоксид титану.....	79
10.1.2 Виробництво Титан (IV) оксиду сульфатним методом...	83
10.1.3 Виробництво Титан (IV) оксиду хлорним методом.....	87
10.1.4 Перспективи розвитку виробництва титан (IV) оксиду...	89
10.1.5 Цинкові білила.....	90
10.1.6 Літопон. Хімічний склад, кристалічна будова, властивості, хімічні основи одержання, технологія виробництва та галузі застосування.....	94
10.1.7 Свинцеві білила.....	98
10.1.8 Інші білі пігменти.....	99
10.2 Чорні пігменти.....	100
10.2.1 Чорний залізооксидний пігмент.....	100
10.2.2 Технічний вуглець.....	103
10.2.3 Черні.....	106
11 НАПОВНЮВАЧІ.....	107
12 ОРГАНІЧНІ ПІГМЕНТИ.....	113
13 ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ.....	121
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	131
ДОДАТКИ .....	132

## ПЕРЕДМОВА

Видання створене відповідно до навчальної програми з курсу «Нові полімерні композиційні матеріали спеціального призначення» для студентів хімічних та нехімічних спеціальностей. Потреба в посібнику, в якому докладно розглянуто властивості пігментів, зумовлена тим, що пігменти відіграють значну роль у формуванні механічних, протикорозійних, фізико-хімічних властивостей нових полімерних композиційних матеріалів спеціального призначення. Зростання екологічних вимог до сучасних матеріалів призвело до зміни асортименту пігментів, виключення з обігу свинцю і хромвмісних пігментів, появи нових пігментів. Виявилось, що щільність пігментів значно впливає на вміст у лакофарбових матеріалах легколетких органічних сполук, що регулюється в Україні Технічним регламентом. Отже, правильний, обґрунтований вибір пігментів до складу наповнених матеріалів на основі аналізу властивостей, особливостей технології одержання пігментів дасть змогу одержувати ресурсо- та енергозберігальні пігментовані матеріали та створювати інованійні технології з їх виготовлення.

Структура посібника побудована в такий спосіб, щоб на підставі загальної характеристики властивостей пігментів: кристалічної структури, коефіцієнта рефракції, розміру та форми часток пігменту, щільності, олієємкості, криючої здатності, інтенсивності, рН водної витяжки можливо аналізувати області застосування пігментів та прогнозувати їх протикорозійні, хімічні та декоративні властивості, оцінювати роль пігментів у процесах формування покриттів та вплив пігментів і методів їх одержання на організм людини та довкілля.

У посібнику велику увагу приділено методам одержання пігментів, при цьому викладено як традиційні, так і сучасні екологічно чисті способи їх одержання. У посібнику наведено реакції, що пояснюють механізми протикорозійної дії пігментів, наведені приклади синергетичної дії суміші протикорозійних пігментів різної хімічної будови. Властивості пігментів подано у формі таблиць, у яких зазначені специфічні для галузей застосування окремих груп пігментів найважливіші фізико-технологічні параметри.

Не менш важливим є розділ, присвячений оптичним властивостям пігментів, що розглядаються. Роль кольору, метрології кольору, вимірювання кольору у різних колориметричних системах, порівняння кольорів у системі CIELAB, адитивного та субтрактивного складання кольорів важко переоцінити внаслідок того, що пігменти входять до складу декоративних лакофарбових матеріалів архітектурного та інтер'єрного призначення.

Метою посібника є встановлення взаємозв'язку між хімічною будовою, складом пігментів, кристалічною структурою та їхніми властивостями і сферами застосування. Наприкінці вивчення курсу студент повинен володіти не тільки інформацією про фізико-технічні властивості пігментів, технологію виробництва пігментів та галузей їх застосування, а вміти робити порівняльний аналіз властивостей пігментів та прогнозувати за заданими складом і структурою пігментів їхні властивості та сфери застосування й навпаки. Після вивчення курсу неважкими будуть питання: «Які пігменти потрібно застосовувати для виробництва керамічної плитки, які пігменти можна використовувати для фарбування автомобілів, які для типографських фарб, художніх фарб, а які не можна й чому, які умови синтезу лимонних, а які жовтих кронів, хто є засновником масляного живопису у Європі та чому залізну блакить називають Мілорі, а деякі марки ультрамарину (УС) аналізують на присутність мишьяку?» та багато інших.

З метою організації ефективної позааудиторної та аудиторної самостійної роботи студентів у посібнику наведені варіанти завдань, що дадуть змогу студентам засвоїти навчальний матеріал із певної теми. Крім того, студенти мають можливість удосконалити навички розв'язання розрахункових задач, складання рівнянь одержання пігментів.

У додатках подано довідковий матеріал: фізико-хімічні, фізико-технічні характеристики неорганічних, органічних, протикорозійних пігментів, природних та синтетичних наповнювачів, довжина хвиль спектра й відповідні їм кольори.

# 1 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ ХІМІЇ ТА ФІЗИКИ ПІГМЕНТІВ

Ознайомлення з основними поняттями хімії пігментів дасть змогу зрозуміти причини виділення пігментів в окремий клас речовин та сформулювати вимоги до пігментів.

**ПІГМЕНТИ** – неорганічні або органічні, високодисперсні, природні або синтетичні речовини, нерозчинні в дисперсійних середовищах, здатні утворювати із плівкоутворювачами декоративні, захисні або захисно-декоративні покриття.

На рисунку 1 зображені первинні частинки пігментів, агрегати первинних часток, агломерати, утворені первинними частинками пігментів.



Рисунок 1.1 – Модель будови частинок пігменту згідно з DIN 53206–1

Відповідно до DIN 55943, тобто за європейськими стандартами, пігментом називають речовину, що складається з частинок, практично нерозчинних у середовищі застосування та використовується як фарбувальний агент або агент, що інгибує корозію або надає магнітні властивості.

Однією з головних **вимог** до пігментів є **нерозчинність у дисперсійних середовищах**. Крім того, пігменти не повинні мати у своєму складі водорозчинних речовин, цей показник обов'язково регламентують у ТУ У та ДСТУ на пігменти. **Вміст водорозчинних речовин** не повинен перевищувати, наприклад, для залізної блакиті 2 %, для фталоціанінового блакитного 0.5 % і

це пов'язано з можливістю виникнення підплівкової корозії на металевих поверхнях за наявності у захисній плівці водорозчинних речовин. Дійсно, в процесі експлуатації пігментованих покриттів в атмосферних умовах можливе вилужування з покриття водорозчинних речовин. Дифузія корозійнодіючих агентів до підкладки може полегшуватись внаслідок утворення пустот у покритті та внаслідок явища осмосу при різній концентрації води над та під плівкою. Якщо водорозчинна домішка є електролітом, прискорюються процеси електрохімічної корозії підкладки. Отже, вміст водорозчинних речовин повинен чітко контролюватися у складі пігментів.

Пігменти потрібно відрізнити від барвників. Не дивлячись на наявність кольору як у барвників, так і у пігментів, барвники становлять іншу групу кольорових речовин.

**БАРВНИКИ** – розчинні органічні з'єднання різного кольору, що здатні передавати свій колір іншим речовинам.

**НАПОВНЮВАЧІ** – білі або слабкозабарвлені високодисперсні природні або синтетичні речовини, що відрізняються від пігментів більш низьким показником переломлення світла ( $n = 1,4-1,75$ ) і не виконують захисних і декоративних функцій у покриттях. Значення показників переломлення світла чи коефіцієнтів рефракції наповнювачів та пігментів наведені у таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Коефіцієнти рефракції наповнювачів та пігментів

Назва речовини наповнювача чи пігменту	Величина коефіцієнта рефракції
Карбонат кальцію (наповнювач)	1,48–1,65
Слюда (наповнювач)	1,58–1,61
Сульфат барію (наповнювач)	1,64
Літопони (пігмент)	1,84–2,08
Цинк оксид (пігмент)	2,01–2,09
Цинк сульфат (пігмент)	2,37
Диоксид титану (анатаз) (пігмент)	2,55
Диоксид титану (рутил) (пігмент)	2,75
Органічні плівкотвірні	1,40–1,70

Наповнювачі, як і пігменти, не розчиняються у плівкоутворювачах та на відміну від пігментів, які можуть мати різні кольори, цінуються за білий колір. Наповнювачі, як складові пігментованих композиційних матеріалів, підвищують фізико-механічні властивості покриттів, такі як зносостійкість, твердість, теплостійкість, надають покриттям специфічних властивостей, таких, як блиск, матовість поверхні, шорсткість та зменшують ціну матеріалів. Співвідношення вартості одиниці ваги наповнювача до вартості неорганічних і органічних пігментів можна проілюструвати



співвідношенням 1:100:500. До наповнювачів належать крейда (природня та синтетична), тальк (природній), бентоніт (природній), каолін (природній), аеросіл (синтетичний), бланфікс (синтетичний) та інші. Марку наповнювача для лакофарбової промисловості можна відрізнити за наявністю у переліку властивостей показника білизни. Річ у тому, що наповнювачі не змінюють колір пігментованого або наповненого матеріалу, оскільки мають показник переломлення світла  $n = 1,4-1,75$ , у таких же інтервалах знаходяться показники переломлення світла для плівкотвірних речовин, тому наповнювачі у сумішах з плівкотвірними речовинами прозорі, або надають цим сумішам слабкий білувато-сіруватий відтінок. Сучасні мікронізовані наповнювачі, такі як оміакарб, туркарб, кальцит, дорожчі за вітчизняні наповнювачі, але вони дозволяють суттєво покращувати властивості матеріалів, особливо монодисперсні чи контрольовано полідисперсні наповнювачі, які тільки з'являються на ринках України.

**ЛЕСУЮЧІ ПІГМЕНТИ** – пігменти, що не володіють криючою здатністю та мають низькі коефіцієнти розсіювання й поглинання світла у видимій частині спектра й надають певний колір плівці. До таких пігментів належать ультрамарин ( $n = 1,52$ ), залізна блакить або мілорі ( $n = 1,6$ ), деякі залізооксидні пігменти: охра, сієна. Лесуючі пігменти мають власний колір. Коефіцієнти переломлення світла для таких пігментів низькі та знаходяться в інтервалі  $n = 1,4-1,75$ , тому плівка з лесуючими пігментами прозора, але має свій колір. Такі пігменти застосовують у покриттях по деревині та для створення емалей з ефектом «металік».

**КЕРНОВІ ПІГМЕНТИ** – пігменти, що одержують унаслідок молекулярного нашарування пігментів, що криють, на поверхню частинок наповнювача. Тобто на поверхню частинок з діоксиду кремнію нашаровують, наприклад, діоксид титану, що призводить до отримання пігменту з задовільним комплексом властивостей, але набагато дешевшим ніж,  $TiO_2$ , оскільки основу такого керового пігменту становить  $SiO_2$ . Кернові пігменти належать до перспективних типів пігментів.

**ПІГМЕНТОВАНІ МАТЕРІАЛИ** – дисперсії пігментів, наповнювачів і функціональних домішок у розчинах, емульсіях плівкоутворювачів або їх сухі суміші.

**ЕМАЛІ** – дисперсії високодисперсних пігментів і наповнювачів в органічних або у водних розчинах або в дисперсіях плівкоутворювачів.

**ФАРБИ** – дисперсії пігментів і наповнювачів у природних плівкоутворювачах на основі рослинних олій, оліф, густотертих паст.

Винятком із цих правил складання назв пігментованих матеріалів є поняття «порошкові фарби», «воднодисперсійні фарби», які складаються та утворюються із синтетичних матеріалів, але традиційно мають назву «фарба».

**ПОРОШКОВІ ФАРБИ** – суміші пігментів, наповнювачів, олігомерних або полімерних плівкоутворювачів, які при розплавленні утворюють суцільні плівкові покриття.

**ГРУНТІВКИ** – дисперсії пігментів (іноді протикорозійних) та наповнювачів у плівкоутворювачах для покриттів з високою адгезійною та протикорозійною здатністю. Грунтівки – це перший шар системи лакофарбового покриття. Грунтівки забезпечують адгезію між поверхнею, яка фарбується, та лакофарбовою плівкою та забезпечують захисні властивості лакофарбового покриття. Механізми захисної дії ґрунтовочних покриттів обумовлені типом ґрунтівок. Грунтівки поділяють на ізолюючі, протикорозійні, фосфатуючі та протекторні.

**ІЗОЛЮЮЧІ ГРУНТІВКИ** здійснюють захист металевих поверхонь за рахунок утворення бар'єру з лакофарбової плівки, яка не містить протикорозійних пігментів. Прикладом таких ґрунтівок є ґрунт ГФ-021, до складу якого входить гліфталевий лак, залізний сурік, або червоний залізооксидний пігмент, тальк, сажа, та функціональні домішки: сикатив для прискорення процесу тверднення, флотореагент для поліпшення однорідності та стійкості пігментної дисперсії при зберіганні.

**ПРОТИКОРОЗІЙНІ ГРУНТІВКИ** забезпечують захист енаслідок гальмування протикорозійними пігментами, що містяться у складі пігментної частини ґрунтівки, процесів електрохімічної корозії. До протикорозійних пігментів належать:

**ХРОМАТИ МЕТАЛІВ:** хромати свинцю – свинцеві крона  $PbCrO_4 \cdot n$   $PbSO_4$ ,  $PbCrO_4 \cdot PbO$ , хромати цинку – цинкові крона  $4ZnO \cdot xCrO_3 \cdot 0.25 \cdot K_2O \cdot 3H_2O$  (малярний) та ґрунтувальний крон складу  $nZnO \cdot CrO_3 \cdot mH_2O$ .

**ФОСФАТИ МЕТАЛІВ:** фосфат цинку складу  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ , фосфат хрому  $CrPO_4 \cdot nH_2O$ .

**МЕТАЛЕВІ ПОРОШКИ:** порошок цинку – цинковий пил, алюмінієва пудра, свинцевий порошок, порошки неіржавної сталі.

Прикладом протикорозійних ґрунтівок є ґрунт ГФ-0119, до складу якого входить гліфталевий лак, триоксихромат цинку, інші нейтральні до корозії пігменти та наповнювачі та функціональні домішки.

**ФОСФАТУВАЛЬНІ ГРУНТІВКИ** створюють на поверхні металу захисну фосфатну плівку, що перешкоджає перебігу електрохімічних процесів корозії на поверхні метала. Прикладом таких ґрунтівок є ґрунт ВЛ-02, до

складу якого входить розчин полівінілбутиралу, триоксихромат цинку, розчин фосфорної кислоти.

**ПРОТЕКТОРНІ ГРУНТІВКИ** містять 85–95 % цинкового пилу, що забезпечує протекторний захист залізних поверхонь, бо стандартний електродний потенціал цинку (–0,76 В) менше ніж у заліза (–0,44 В).

**ШПАТЛІВКИ** – пастоподібні або вязкотекучі високонаповнені ЛФМ, призначені для вирівнювання шорсткуватих і/або пористих поверхонь.

## 1.1 Класифікація пігментів

Загальноприйнятною класифікації пігментів не існує. Перша спроба класифікувати пігменти була зроблена Е. Е. Вагнером, він поклав в основу класифікації становище металу в періодичній системі. Така класифікація виявилася неспроможною, оскільки в одну групу потрапляли пігменти не тільки різного кольору, але й різних технічних властивостей. Класифікація за кольором також неспроможна, бо в одній групі виявляються пігменти з різними хімічними й технічними властивостями, а пігменти з подібними властивостями потрапляють у різні групи (оксиди заліза).

### *За походженням:*

- **природні:** залізний сурик, мумія, охра, сієна, умбра й ін. Природні, в свою чергу, поділяються на мінеральні (крейда, каолін, граніт, сурик залізний, умбра, мумія, вохра, сієна) й органічні (краплак, кармін);
- **синтетичні:** диоксид титану, оксид цинку, свинцеві крона та інші.

### *За призначенням:*

- **декоративні:** Літопон, залізна блакить, ультрамарин, оксид хрому;
- **захисні або протикорозійні:** фосфат цинку, цинковий ґрунтувальний крон, фосфат хрому, свинцевий жовтогарячий крон та інші.
- **цільового, спеціального призначення:** типографські, термоіндикаторні, для світлотехнічних складів, термостійкі, пігменти, що не обростають, для художніх фарб тощо.

### *За кольором:*

- **хроматичні:** пігменти з селективним поглинанням у видимій області спектра: червоні, помаранчеві, жовті, зелені, блакитні, сині, фіолетові
- **ахроматичні:** пігменти, що не мають смуг поглинання світла у видимій області спектру.

Ахроматичні пігменти діляться на три підгрупи:

1. Білі:  $\text{TiO}_2$  – титан (IV) оксид, титанові білила;  $\text{ZnO}$  – цинк оксид, цинкові білила;  $\text{ZnS} \cdot n\text{BaSO}_4$  – літопон;  $\text{ZnS} \cdot \text{CaSO}_4$  – сульфопон;  $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$  – свинцеві білила.

2. Сірі: алюмінієва пудра; цинковий пил.

3. Чорні: С – сажа, технічний вуглець; чорні – слонова кістка, палена кістка;  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – чорний залізо оксидний пігмент.

Хроматичні діляться на дві великі підгрупи:

1. Жовті, помаранчеві й червоні пігменти: а) крона (солі хромової кислоти  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), хромофор  $\text{CrO}_4^{2-}$ ; б) жовтий кадмій ( $\text{CdS}$ ) і червоний кадмій ( $\text{CdS} \cdot n\text{CaSe}$ ), хромофор  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{Se}^{2-}$ ; в) червоний і жовтий оксиди заліза ( $\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Fe}^{+2}$ ) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}(\text{OH})$ ); г) свинцеві пігменти ( $\text{PbO}$  – гльот,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  – сурик), хромофор  $\text{Pb}^{+2}$ .

2. Сині, зелені й фіолетові пігменти: а) хромові пігменти – хром оксид у ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) і зелень Гіньє; (Смарагдова зелень) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), хромофор  $\text{Cr}^{+3}$ ; б) марганцеві пігменти ( $\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+5}$ ,  $\text{Mn}^{+6}$ ); в) мідні пігменти  $\text{Cu}^{+2}$ ;

г) ультрамарин ( $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$ ); д) залізна блакить; е) змішані зелені (отримують змішанням кронів з залізною блакиттю або фталоціаніновим блакитним пігментом); ж) кобальтові пігменти  $\text{Co}^{+2}$ .

**За хімічним складом:**

- неорганічні: оксиди, солі, метали;
- органічні: азопігменти, діазопігменти, фталоціанінові, поліциклічні, органічні лаки

## 1.2 Загальна характеристика властивостей пігментів

Для характеристики властивостей пігментів застосовують ряд показників, їх можна розбити на п'ять груп.

1. Хімічні властивості:

- а) рН водної витяжки;
- б) стійкість до води та хімічних реагентів (кислот, лугів);
- в) зміст водорозчинних солей;
- г) основний хімічний склад, реакційна здатність.

2. Фізичні властивості:

- а) кристалічна структура;
- б) форма частинок;
- в) дисперсність;
- г) показник заломлення світла;
- д) колір;
- е) твердість;
- ж) питома поверхня;
- и) насипна вага та насипний об'єм.
- к) щільність;

л) розчинність.

3. Технічні властивості:

а) укривістість;

б) Олієємність;

в) інтенівність;

г) термостійкість;

д) світлостійкість;

е) корозійна стійкість;

ж) атмосферостійкість.

4. Техніко-економічні показники (доцільність виробництва):

а) вартість вихідної сировини;

б) доступність сировини;

в) складність виробництва.

5. Санітарно-гігієнічні показники:

а) шкідливість виробництва;

б) шкідливість застосування;

в) наявність у складі пігментів заборонених протоколом європейського парламенту REACH компонентів та речовин.

## **2 РОЛЬ І ВПЛИВ ПІГМЕНТІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ЛАКОФАРБОВИХ МАТЕРІАЛІВ ТА ПОКРИТТІВ**

Пігменти виконують у складі пігментованих композиційних лакофарбових матеріалів три функції: декоративну, захисну та спеціальну.

Декоративна функція пігментів полягає в доданні покриттю кольору та непрозорості. Декоративна функція властива не всім пігментам. Наповнювачі позбавлені декоративної функції, для протикорозійних пігментів та пігментів спеціального, цільового призначення декоративні властивості є лише ілюстративними. Однак для пігментів у складі художніх, типографських фарб, архітектурних, декоративних матеріалів ця функція є головною.

Захисна функція пігментів реалізується внаслідок бар'єрного, адсорбційного та адгезійного ефектів пігментів у складі пігментованих матеріалів, сутність яких буде розглянута у розділах 2.1.1–2.1.3.

Спеціальна функція пігментів полягає у наданні покриттям спеціальних властивостей. Матеріали з пігментами із спеціальною функцією називають матеріалами спеціального, цільового призначення. До пігментів цільового призначення із спеціальною функцією належать термоіндикаторні, термостійкі,

хімстійкі, пігменти для матеріалів, що не обрастають, пігменти для світлотехнічних матеріалів, типографських, художніх фарб.

Зі зростанням потреб виробництва в нових видах спеціальних покриттів, спеціальна функція пігментів буде набувати все більшого значення. Так, наприклад, для створення екологічно чистих матеріалів з низьким вмістом легколетких органічних сполук на ринку з'явилися пігменти у вигляді скляних мікросфер із щільністю  $0,125 \text{ г/м}^2$ , які згодом стали використовувати для отримання теплоізоляційних покриттів.

Залежно від ролі, яку відіграє пігмент у складі пігментованого матеріалу, будуть змінюватися вимоги до одиничних показників якості пігментів. Колір пігменту для покриттів, що не обрастають, або використовується для протикорозійних матеріалів не має жодного значення, а для декоративних покриттів – це основний показник.

Пігменти впливають на механічні, оптичні, хімічні, реологічні властивості лакофарбових матеріалів та покриттів, атмосферостійкість, світлостійкість, корозійну стійкість покриттів. Властивості лакофарбових матеріалів та покриттів змінюються в залежності від вмісту пігментів та наповнювачів у складі лакофарбового матеріалу.

## 2.1 Поняття об'ємної концентрації пігментів

Кількість пігментів та наповнювачів у складі пігментованих матеріалів та покриттів може змінюватися з 5 % до 80 % (ваг.), але у зв'язку з різними значеннями щільності для різних пігментів кількість пігментів та наповнювачів у складі пігментованих матеріалів та покриттів вимірюють в об'ємних відсотках. ОКП визначається в об'ємних відсотках як відношення об'єму пігментів та наповнювачів до загального об'єму пігментів, наповнювачів і плівкоутворювачів, які входять до складу фарби, помножене на 100 % за формулою:

$$\text{ОКП} = [(V_p + V_f)/(V_p + V_f + V_w)] \cdot 100, (\%). \quad (1)$$

Чим вище значення ОКП, тим менше плівкоутворювача і більше пігментів і наповнювачів містить фарба. Об'ємна концентрація пігментів/наповнювачів – найважливіший параметр, який характеризує рецептуру лакофарбового пігментованого матеріалу. Об'ємна концентрація пігменту впливає на властивості пігментованих матеріалів.

Найбільша кількість пігменту, яку можна додати до плівкоутворювача відповідає вмісту пігменту, що дорівнює критичній об'ємній концентрації пігменту КОКП. КОКП – це кількість плівко утворювача, якого достатньо лише

для заповнення пустот між пігментними частинками та утворення адсорбційно-сольватних шарів на поверхні пігментних частинок. Критична об'ємна концентрація пігменту (КОКП) досягається, коли плівкоутворювач у покритті ще повністю змочує частинки пігментів і наповнювачів та заповнює всі проміжки між ними, що забезпечує отримання гладкого рівного покриття. При перевищенні КОКП властивості покриттів різко погіршуються: знижуються міцність на розрив, відносне подовження плівки при розтягуванні; підвищується пористість, паропроникність, знижується стійкість до вологого стирання тощо. Чим вище значення КОКП досягається при використанні визначеного плівкоутворювача й наповнювачів, тим менша кількість першого необхідна для досягнення необхідних властивостей покриття. Отже, КОКП визначає економічність застосування плівкоутворювача, оскільки його вартість значно вища порівняно з пігментами та наповнювачами.

$$\begin{aligned} \text{КОКП} &= (V_p + V_f)/(V_p + V_f + V_w) = (m_p/\rho_p + m_f/\rho_f)/(m_p/\rho_p + m_f/\rho_f + m_w/\rho_w) = \\ &= 1/[1 + 0,01 M_1 \cdot (\rho_p/\rho_w)], \end{aligned} \quad (2)$$

де  $V_p$ ,  $V_f$ ,  $V_w$  – об'єми пігмента, наповнювача, плівко утворювача відповідно,  $m_p$ ,  $m_f$ ,  $m_w$  – вагова доля пігмента, наповнювача, плівко утворювача відповідно,  $\rho_p$ ,  $\rho_f$ ,  $\rho_w$  – щільність пігмента, наповнювача, плівко утворювача відповідно,  $M_1$  – Олієємність першого роду суміші пігментів та наповнювачів.

Залежність показників лакофарбових покриттів від ОКП (рис. 2.1) має екстремальний характер. При ОКП = КОКП міцність покриттів при розриві має максимальне значення, паро та газопроникність – мінімальне, залежність відносного подовження при розриві характеризується точкою перегину при ОКП=КОКП. ОКП дорівнює оптимальній об'ємній концентрації пігменту та визначається експериментально при оптимізації рецептури матеріалу зі зміненням значення одного з показників матеріалу, наприклад, блиску.

Значення КОКП змінюється залежно від форми часток та ступеня його полідисперсності в межах від 0,45 до 0,75. Мінімальне значення КОКП для водно дисперсійних матеріалів, бо розміри частинок пігментів та наповнювачів одного порядку з розмірами частинок плівко твірної речовини. Максимальне значення КОКП для пігменту алюмінієвої пудри з пластинчастою формою часток у лаках. Для органомодифікованих пігментів значення КОКП вище, ніж у разі використання не модифікованих пігментів. Експериментально КОКП визначають шляхом центрифугування наважки пігментованого матеріалу з подальшим промиванням осаду розчинником. Для розрахунку КОКП потрібно теоретичний об'єм пігментів та наповнювачів поділити на об'єм одержаного після центрифугування осаду. Для ґрунтівок ОКП = 0,75–0,95 КОКП, для емалей ОКП = 0,6–0,7 КОКП, для шпаклівок ОКП > КОКП.

## 2.2 Вплив пігментів на структуру та на процес формування покриттів

Пігменти суттєво впливають на кінетику тверднення покриттів. Введення пігментів у покриття, що тверднуть унаслідок лише фізичного процесу випаровування розчинника, зі збільшенням кількості пігментів та наповнювачів будуть показувати зменшення швидкості тверднення, що обумовлено стеричним перешкоджанням випаровуванню розчинників частками пігментів та наповнювачів.

Деякі активні пігменти, такі як технічний вуглець у складі алкідних пігментованих матеріалів, внаслідок адсорбції на своїй поверхні сикативів збільшують час тверднення пігментованих матеріалів, завжди виключенню частки сикативу з процесу оксиполімеризації.

Під час формування покриттів із термореактивних пігментованих матеріалів пігменти можуть каталізувати процеси тверднення, утворювати проміжні комплексні сполуки з молекулами плівко твірних речовин та прискорювати процеси тверднення, як у разі використання алюмінієвої пудри у складі епоксидних систем, коли послаблюється зв'язок  $-C-O-$  в епоксидній групі внаслідок взаємодії атома кисню оксиранового циклу з катіоном металу.

Введення пігментів у матеріали для фототверднення викликає зменшення швидкості просторових перетворень унаслідок екрануючої дії пігментних частинок.

Пігменти впливають на структуру покриттів. Міжмолекулярні сили взаємодії функціональних груп, що розташовані на поверхні пігментів з активними адсорбційними центрами оліго- та макромолекул плівко твірних речовин призводять до утворення на поверхні пігментів та наповнювачів адсорбційно-сольватних шарів завтовшки 10–20 нм. Властивості плівко твірного в адсорбційно-сольватних шарах відрізняються від показників олігомерів на деякій відстані від частинок пігментів та наповнювачів, тобто в об'ємі покриття. Взаємодія між пігментом та плівкотвірною речовиною викликає обмеження рухливості молекул плівкоутворювача поблизу поверхні частинок пігментів та наповнювачів та зменшує сегментальну рухливість макромолекул, збільшує жорсткість та підвищує температуру склування плівкотвірної речовини в області адсорбційно-сольватних шарів. Для покращення фізико-механічних властивостей покриттів шляхом введення пігментів та наповнювачів унаслідок трансформації структури та властивостей плівкотвірної речовини необхідно збільшити частку, кількість плівкотвірної речовини у адсорбційно-сольватних шарах. Частка орієнтованого та трансформованого плівкоутворювача збільшується при підвищенні дисперсності частинок пігментів та наповнювачів. Дійсно, збільшення



дисперсності частинок пігментів та наповнювачів на два порядки з 0,02 до 2 призводить до збільшення вагової частки орієнтованого в полі частинок пігментів та наповнювачів плівкотвірника з 0,15 % до 17,7 %.

Отже, орієнтація оліго- та макромолекул плівко утворювача в адсорбційно-сольватних шарах частинок пігментів та наповнювачів є запорукою значної зміни деформаційно-міцнісних, захисних, адгезійних властивостей лакофарбових покриттів при введенні у склад матеріалів пігментів та наповнювачів.

### **2.3 Вплив пігментів на деформаційно-міцнісні властивості покриттів**

Наявність пігментів та наповнювачів в органічних покриттях викликає значні зміни деформаційно-міцнісних властивостей: збільшення внутрішніх напруг, модуля Юнга, міцності при розтягуванні, вигині, ударі, стиранні, твердості покриттів. Це обумовлено орієнтацією оліго- та макромолекул плівко утворювача в адсорбційно-сольватних шарах частинок пігментів та наповнювачів та ефектом армування порівняно м'яких плівкотвірних більш жорсткішими та твердішими частинками неорганічних пігментів, які утворюють в покритті армувальну сітку. Зрозуміло, що при утворенні армувальної сітки площа поверхні покриття, на яку діє зовнішня сила збільшується, а це викликає зменшення тиску на покриття і збільшення механічної міцності плівки до зовнішніх механічних впливів. У разі слабкої адгезії плівкотвірної речовини до поверхні пігментних частинок при однобічному розтягуванні покриття в покритті утворюються пустоти, які відповідальні за зменшення площі поверхні покриття та збільшення тиску на покриття, що призводить до зменшення деформаційно-міцнісних властивостей покриттів.

### **2.4 Вплив пігментів на захисні властивості покриттів**

Залежно від здатності до протикорозійного захисту пігменти поділяють на декоративні пігменти, протикорозійні пігменти, пігменти- стимулятори корозії.

До декоративних пігментів, наприклад, належать титан (IV) оксид, жовтий світломічний органічний азопігмент, пігмент алий С, зелений та блакитний фталоціанінові пігменти.

До протикорозійних пігментів належать чотири групи пігментів: хромати металів, ферити металів, фосфати металів, металеві порошки.

Існують пігменти, що стимулюють корозію, наприклад, технічний вуглець. Цікаво, що технічний вуглець входить до складу багатьох ґрунтівок, які, як відомо, повинні забезпечувати антикорозійний захист та адгезію системи лакофарбових покриттів до металевої поверхні. Тобто технічний вуглець – стимулятор корозії є складником сировинних компонентів ґрунтівок. Справа в тому, що товщина шару ґрунтівки дуже мала – 15—18 мкм і технічний вуглець, що має рекордне значення укривістості 6–10 г/м<sup>2</sup>, необхідний у складі ґрунтівок для забезпечення укривістості плівки. Протикорозійні властивості ґрунтівок забезпечуються іншими протикорозійними пігментами у складі ґрунтівок.

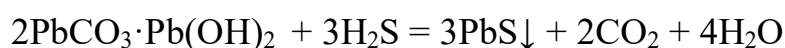
Захисні властивості пігментованих матеріалів пов'язані з дією пігментів, що обумовлюють бар'єрний, адгезійний та адсорбційний ефекти.

#### 2.4.1 Бар'єрний ефект

Бар'єрний ефект, властивий всім пігментам, полягає в тому, що завдяки пігментам та наповнювачам, що знаходяться у плівці покриття, збільшується довжина вільного пробігу молекул агресивних середовищ до підкладки й зменшується дифузія корозійноактивних агентів (кисень, вода, електроліти) через покриття до металевої поверхні. Тобто пігменти та наповнювачі створюють «бар'єр» для проникнення парів агресивних газів крізь покриття до підложки. Пігментоване покриття характеризується кращим бар'єрним ефектом, ніж лакове покриття без пігментів, а найкращий бар'єрний ефект виявляють пігменти з анізодіаметричними частинками (у вигляді лусочків), такі як, наприклад, алюмінієва пудра.

#### 2.4.2 Адсорбційний ефект

Адсорбційний ефект властивий пігментам, що здатні хемосорбувати молекули агресивних газів на поверхні пігментних часток. Наприклад, свинцеві білила в присутності парів H<sub>2</sub>S змінюють свій колір з білого до сірого та чорного внаслідок перебігання обмінної реакції з утворенням PbS чорного кольору за таким рівнянням реакції:



#### 2.4.3 Адгезійний ефект

Адгезійний ефект властивий пігментам на основі металів зі змінною валентністю, наприклад, хрому, заліза. Метал являє собою

комплексоутворювач, що включає до координаційної сфери функціональні групи плівкоутворювача та металічної поверхні. Хром як метал комплексоутворювач характеризується координаційним числом 6. До внутрішньої координаційної сфери можуть входити атоми кисню гідроксильних груп металевої поверхні, атоми кисню карбонільних груп у складі вільних карбоксильних груп алкідних, уралкідних плікотвірних речовин та атоми кисню гідроксильних груп плівко утворювача чи, наприклад, перетворювача іржі та інших компонентів пігментованого матеріалу.

### **3 РОЛЬ ПОВЕРХНЕВИХ ЯВИЩ У ХІМІЇ ТА ФІЗИЦІ ПІГМЕНТІВ**

Серед вимог, які стосуються властивостей пігментів, немає вимог обов'язкової високої чистоти, хоча загально відомо, що властивості речовин обумовлені їх хімічним складом і чистотою. Для пігментів це загально відоме твердження не завжди працює. Наприклад, марки діоксиду титану Р-О2 та «хч» із різним вмістом основної речовини 92 та 99,9 % відповідно, мають різні властивості й такий показник, як білизна, дуже важливий для білих пігментів, кращий для пігментного діоксиду титану з меншою чистотою. Пов'язано це з різним хімічним складом домішок. Усі домішки, які входять до складу пігментного  $TiO_2$ , а саме диоксид кремнію, оксид цинку, оксид алюмінію мають білий колір. У пігментному  $TiO_2$  суворо контролюють вміст речовин, що можуть надати жовтуватий, або коричневий відтінки, які з'являються у пігменті за наявності навіть  $1,5 \cdot 10^{-6}$  % хрому або заліза, тому  $TiO_2$  марки «хч» має коричневий колір, а  $TiO_2$  пігментний чистого білого кольору.

До пігментів, властивості яких пов'язані із хімічним складом, належить літопон, укривістість якого прямопропорційно знижується зі зростанням вмісту сульфїду цинку. Літопон високовідсотковий має кращу укривістість, ніж низьковідсотковий, хоча білизна літопона із його складом не пов'язана.

#### **3.1 Хімічний склад і особливості будови поверхні пігментів**

Пігменти – високодисперсні речовини, характер поверхні пігментів впливає на їх властивості. Такі показники пігментів, як адсорбційна активність, диспергуємість, колір, укривістість, здатність до змочування плівкотвірними речовинами, агрегативна стійкість обумовлені властивостями поверхні пігментів. **У більшості випадків хімічний склад поверхні пігменту не співпадає із середнім складом маси пігменту.** Різниця у складі поверхні та

об'єму пігменту може виникати не тільки при синтезі пігменту, але й унаслідок дії атмосфери на пігмент при його збереженні, наприклад унаслідок адсорбції вологи, взаємодії з оксидом вуглецю (IV), киснем, сірководнем, а також унаслідок цілеспрямованої модифікації поверхні пігмента.

Найбільш яскравим прикладом різниці у складі, будові поверхні та об'єму частинок пігмента є оболонкові кернові пігменту.

Прикладом кернових пігментів може бути силікохромат свинцю –  $3\text{PbO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{PbCrO}_4\cdot\text{PbO}$ : ядро –  $\text{SiO}_2$ , оболонка – основний хромат свинцю, який містить менше свинцю й тому менш токсичний, ніж основний хромат свинцю, що має такі самі високі протикорозійні властивості. Керновим є зелений залізооксидний пігмент, ядро якого складено жовтим залізооксидним пігментом, а оболонка складається з блакитного фталоціанінового пігменту. Відомий зелений пігмент, у якого ядром виступає лимоний свинцевий крон, а оболонка складена фталоціаніновим блакитним пігментом. Ще одним типом оболонкових пігментів є мікрокапсульовані пігменти. Вони мають kern із пігменту, та доволі товстий шар прозорої оболонки із полімеру: поліуретану, поліаміду, поліестерів, епоксидів, феноло- та карбамідоформальдегідних смол. Призначення мікрокапсульовання – покращення здатності пігментів до диспергування та зменшення пилоутворення. Оболонки наносять на kern при синтезі, при вакуумному напиленні або із розплаву полімеру.

На поверхні пігментів завжди присутня адсорбована вода, яка погіршує змочування пігментів плівкотворними речовинами, що є причиною збільшення часу диспергування пігментів, тому у нормативно-технічній документації на пігменти вміст води суворо регламентують.

Отже, пігментами називають не індивідуальні хімічно чисті сполуки, а технічні сполуки, часто змінного складу, а причинами, що обумовлюють наявність домішок у складі пігментів є дія атмосфери на пігмент, домішки у вихідній сировині, залишки у складі пігментів побічних та вихідних продуктів, модифікація поверхні пігментів. Причинами розходження в хімічному складі, властивостях поверхні й об'єму пігментів є технологія виготовлення, зокрема модифікація поверхні пігменту при синтезі; дія навколишнього середовища на поверхню пігменту.

### **3.2 Кристалічна структура пігментів**

Пігменти – це кристалічні тіла. Кристалічні тіла характеризують наявністю дальнього порядку у розташуванні основних структурних елементів у просторі. Регулярне розташування мікрочастинок, що утворюють кристал, зображують у вигляді *кристалічної ґратки*, що є сіткою з регулярно

повторюваними в просторі точками, які називаються *вузлами* ґратки. У вузлах розташовані центри частинок, що формують цей кристал. Найважливішими параметрами кристала є форма та розміри елементарної комірки. Довжини сторін елементарної комірки визначають як рівноважні відстані в напрямку характеристичних осей між центрами частинок, що займають сусідні вузли ґратки, і називають *постійними* або *параметрами* ґратки. Елементарні комірки кристалів будуються на трьох векторах  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , які також називаються *трансляціями*. Для повного опису просторової ґратки як геометричного тривимірного тіла необхідно задати співвідношення  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кути  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  між відповідними сторонами елементарної комірки. Залежно від співвідношення між довжинами трансляцій  $a$ ,  $b$ ,  $c$  і кутами між ними  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  виокремлюють сім *кристалічних систем* або *шість сингоній*. Розбиття на кристалічні системи виконується залежно від набору елементів симетрії, що описують кристал. А сингонії – це підрозділ кристалів за ознакою форми їхньої елементарної комірки. Так, оскільки *тригональна* та *гексагональна* кристалічні системи мають однакову за формою елементарну комірку, то їх відносять до однієї, а саме – *гексагональної* сингонії.

*кубічна*  $a = b = c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

*гексагональна*  $a = b \neq c$   $\alpha = \beta = 90^\circ$  ( $\gamma = 120^\circ$ );

*тригональна*  $a = b \neq c$   $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ ;

*тетрагональна*  $a = b \neq c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ;

*ромбічна*  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

*моноклінна*  $a \neq b \neq c$   $\alpha = \gamma = 90^\circ$   $\beta \neq 90^\circ$ ;

*триклинна*  $a \neq b \neq c$   $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ .

Елементами структури можуть слугувати атоми, молекули, іони, і тому розрізняють атомні, молекулярні та іонні кристалічні решітки.

Атомні кристали мають атомні кристалічні решітки, що побудовані із атомів, пов'язаних між собою ковалентними зв'язками (алмаз, кварц).

Молекулярні кристали мають молекулярні кристалічні решітки, що побудовані із молекул, пов'язаних силами Ван-дер-Ваальса (більшість оксидів, органічні пігменти).

Іонні кристали мають іонні кристалічні решітки, що побудовані з аніонів та катіонів, пов'язаних електростатичними силами (більшість солей).

В окремих випадках відносять металеві кристали, кристалічна решітка яких містить вузли з атомів (катіонів) металів, між якими вільно рухаються електрони.

Реальні кристали завжди містять значну кількість порушень кристалічної ґратки або енергетичного стану структурних одиниць. І ті, і інші порушення називаються дефектами. Причини виникнення дефектів у кристалах різні. Одна з головних причин обумовлена тепловим рухом частинок, що формують кристал. З підвищенням температури твердого тіла енергія такого руху росте, тому зростає вірогідність утворення дефектів, званих *власними* або *тепловими*. Інший вид дефектів пов'язаний з наявністю тих чи інших домішок. У випадках, коли присутні домішки істотно змінюють властивості твердого тіла, говорять про дефекти хімічного складу кристала або *домішкові* дефекти.

Існують такі дефекти кристалічної структури:

1. *Точкові*: дефекти *Шотткі*: дві вакансії протилежного знака; дефекти *Френкеля*: вакансія й атом у міжвузлі; до *нульмірних (точкових)* належать усі дефекти, які пов'язані зі зміщенням або заміною невеликої групи атомів (власні точкові дефекти), а також з домішками. Вони виникають при нагріванні, легуванні, в процесі росту кристала, в результаті радіаційного опромінення. Разом із підвищенням температури виникненню точкових дефектів у кристалах сприяють великі відстані між вузлами їх ґраток, а також малі розміри самих частинок. Точкові дефекти виникають тоді, коли окремий ізольований атом, молекула або іон покидають свої місця у вузлах кристалічної ґратки й переходять або в міжвузля, або на поверхню кристала, залишаючи в ґратці незаповнений вузол, званий *вакансією*. Після переходу атома з вузла в міжвузля можливий зворотний перехід – *рекомбінація*, тобто повернення атома у вільний вузол. Але є й інша можливість – *дифузія* атома з найближчого до вакансії міжвузля більш віддалені. При цьому виникають пари «вакансія – міжвузловий атом», звані *френкелевськими*. Самі вакансії цього типу називають *вакансіями за Френкелем*.

2. *Лінійні*: дислокації. Складним видом порушень структури кристала є *лінійні дефекти*. Їх виникнення обумовлене порушенням місця розташування цілої групи частинок, розміщених уздовж деякої уявної лінії в кристалі. До лінійних дефектів належать *дислокації – крайові та гвинтові*. Дислокація – це межа області незавершеного зрушення в кристалі.

3. *Об'ємні*. Тривимірні або об'ємні (пори, тріщини, включення інших фаз).

Дефекти структури впливають на такі властивості пігментів, як колір, показник переломлення  $n$ , щільність  $\rho$ , електропровідність  $\sigma$ , адсорбційну здатність, механічну міцність і здатність до диспергування.

Отже, фізико-хімічні й багато інших властивостей твердих тіл визначаються типом хімічного зв'язку між частинками, що їх утворюють.

Відповідно до типу хімічного зв'язку розрізняють молекулярні, металічні, ковалентні, іонні та змішані кристали. Структурними одиницями *молекулярних кристалів* слугують молекули, пов'язані одна з одною електростатичними силами Ван-дер-Ваальса. Основним видом сил Ван-дер-Ваальса, що обумовлюють молекулярний зв'язок, є дисперсійні сили, які проявляються в миттєвому наведенні дипольних електричних моментів в атомах від електричного поля дипольних моментів сусідніх атомів, у яких вони утворюються за рахунок змін миттєвих положень електронів. Енергія зв'язку в молекулярних кристалах становить 0,08–0,11 eV.

Особливий різновид молекулярного зв'язку – *водневий зв'язок* – сильніший і становить 0,2–0,68 eV. Металічні кристали. В усіх вузлах кристалічної ґратки металічних кристалів розташовані позитивні іони металу. Між ними рухаються *валентні* електрони, відщеплені від зовнішніх електронних оболонок атомів (званих *валентними* оболонками) при утворенні іонів. Ці електрони грають роль цементу, утримуючи разом позитивні іони. Одночасно й електрони утримуються іонами в межах кристалічної ґратки і не можуть її покинути. У металах ознаками хімічного зв'язку є нелокалізованість, ненасичуваність, неспрямованість. Енергія металічного зв'язку 1,08–4,35 eV. Ковалентні кристали. Структурними одиницями в кристалічних ґратках цього типу є атоми одного або різних елементів, зв'язок між якими носить ковалентний характер та здійснюється по усіх трьох характеристичних осях. Ковалентний зв'язок характеризується локалізованістю, спрямованістю, насичуваністю. Ковалентні кристали порівняно нечисленні. Приклади кристалів цього типу: алмаз, кремній, германій, сіре олово, кристали складних речовин – кварц, кремній карбід, цинк сульфід, алюміній нітрид. Сила ковалентного зв'язку висока 1,5–12,5 eV. *Іонні кристали*. Провідним механізмом утворення хімічних зв'язків в іонних кристалах є електростатична кулонівська взаємодія – притягання між різнойменними іонами і відштовхування однойменних іонів. Кристалічні ґратки іонних кристалів складаються з іонів, що по чергово заряджені позитивно та негативно, та між якими діють електростатичні сили тяжіння. Правильно розглядати увесь іонний кристал як одну гігантську молекулу, в якій кожен іон відчуває значний вплив з боку усіх інших іонів. Іонні кристали утворюються при взаємодії атомів, що мають велику різницю електронегативності.

Ідеально іонних сполук практично не існує. У багатьох іонних кристалах разом з електростатичними силами зв'язку діють також ковалентні сили й сили Ван-дер-Ваальса. Внеском останніх можна нехтувати, проте наявність ковалентності в іонному кристалі викликає певні відхилення в його фізико-хімічних властивостях, не пояснених електростатичною моделлю.

## 4 ПОЛІМОРФІЗМ, ІЗОСТРУКТУРНІ Й ІЗОМОРФНІ МОДИФІКАЦІЇ ПІГМЕНТІВ

**ПОЛІМОРФІЗМ** – здатність деяких речовин існувати в станах з різною кристалічною структурою. Такі стани називаються поліморфними модифікаціями.

*ZnS*: сфалерит (куб.); вюртцит (гекс.).

*TiO<sub>2</sub>*: брукіт (ромб.);

анатаз (тет.)  $a = 0.378$  нм;  $c = 0.949$  нм;

рутил (тет.)  $a = 0.459$  нм;  $c = 0.295$  нм.

*PbO*:  $\alpha$ -модиф. – глет, красно-кор. (тет.):

$\beta$  – модиф. – масикот, жовта (ромб.).

*HgS*: чорна (куб.);

червона (гексагон.).

*PbCrO<sub>4</sub>*: лимонна (ромб.);

жовта (моноклин.); червона (тетр.).

*PbSO<sub>4</sub>*: біла (ромб. і моноклин.).

**ІЗОСТРУКТУРНІСТЬ** – подоба структури речовин з однаковою хімічною формулою в змісті числа й співвідношення різних атомів, незважаючи на розходження типів зв'язків.

*NaCl, Mg* (куб.).

**ІЗОМОРФІЗМ** – повна подоба кристалічної будови речовин з однаковим хімічним складом і типом хімічного зв'язку. Такі речовини називають ізоморфними модифікаціями.

*PbSO<sub>4</sub>, PbCrO<sub>4</sub>* (ромб.).

## 5 МОДИФІКАЦІЯ ПОВЕРХНІ ПІГМЕНТІВ. МІКРОКАПСУЛЬОВАНІ, КЕРНОВІ ПІГМЕНТИ

Модифікація поверхні пігментів – це нанесення на пігментні частинок адсорбційних шарів або тонкошарових фаз різних речовин, що відрізняються від речовини самого пігменту, з метою покращення властивостей пігментів або підвищення спорідненості пігментів з плівкотворними речовинами.

Властивості пігментів можна покращити **модифікацією поверхні** пігментних частинок. Відрізняють фізичну (адсорбційну) та хімічну



модифікацію поверхні частинок. При адсорбційній модифікації шляхом фізичної адсорбції молекул модифікатора на поверхні пігменту утворюється мономолекулярний шар адсорбованих речовин. Хімічна модифікація передбачає утворення полімолекулярного шару модифікатора, молекули якого хімічно пов'язані з поверхнею пігменту. Головним завданням модифікації, як фізичної, так і хімічної, є гідрофобізація поверхні пігментів та надання їй більшої спорідненості відносно до плівкоутворювача з одночасним зменшенням реакційної здатності поверхневих центрів пігменту відносно до плівкоутворювача. Так, наприклад, хімічна модифікація поверхні диоксиду титану, залізооксидних пігментів та свинцевих кронів оксидами алюмінію, кремнію призводить до поліпшення атмосферостійкості пігментованих покриттів. Для адсорбційної модифікації поверхні застосовують катіоноактивні та аніоноактивні ПАР, які адсорбуються основними та кислотними центрами поверхні пігменту. Однакові за хімічним складом пігменти можуть мати різні хімічні властивості поверхні залежно від умов виробництва та внаслідок поверхневої модифікації пігменту. Так, амфотерний у чистому вигляді диоксид титану після модифікації поверхні оксидом цинка набуває основного характеру, а при модифікації з'єднаннями кремнію – кислотний. Силу центрів можна оцінювати значенням функції кислотності Гаммета  $H_0$ :

$$H_0 = -\lg(a f_B / f_A), \quad (5.1)$$

де  $a$  – активність кислоти Льюїса, або протона для кислоти Бренстеда;

$f_B$  – коефіцієнт активності адсорбованої основи;

$f_A$  – коефіцієнт активності кислоти.

Силу кислотних та основних центрів, їх кількість та тип можна визначити методами адсорбційного титрування з використанням індикаторів Гаммета

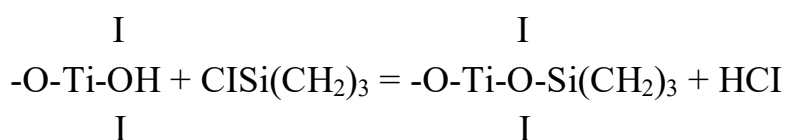
Неіоногенні ПАР застосовують для модифікації вкрай рідко. Катіоноактивні ПАР (солі амінів, довголанцюгові алкіламіни) добре сорбуються на кислотних центрах поверхні каоліну, кремнезему, немодифікованого діоксиду титану, сульфиду цинку, оксиду хрому (111). Аніоноактивні ПАР (солі карбонових кислот, алкіл- та арилсульфо кислоти, вільні карбонові кислоти) взаємодіють з основними центрами на поверхні пігменту (свинцеві біліла, крейда). Деякі пігменти мають на своїй поверхні як основні, так і кислотні центри, тому їх модифікують двома типами ПАР.

Технологія модифікації поверхні пігментів передбачає введення модифікаторів або у процесі синтезу, або у водну суспензію перед фільтрацією пігменту, або в процесі мокрого чи сухого помолу пігмента. Метод нанесення

шару полімеру на поверхню пігменту при сухому помолі називають механохімічною прививкою.

Хімічна модифікація пігментів для покращення їх кольору, світлостійкості проводиться неорганічними речовинами. Як модифікатори використовують солі алюмінію, цинку, олова, сурьми, вісмуту, розчинні сілікати, що утворюють на поверхні пігменту непозчинні гідроксиди та сілікати. Модифікація неорганічними сполуками може призвести до гідрофілізації поверхні пігменту та погіршенню сумісності із плівкотвірниками. Для усунення цих недоліків модифікацію неорганічними сполуками роблять з одночасною модифікацією органічними речовинами.

Модифікація пігментів органічними речовинами дає змогу підвищити гідрофобізацію поверхні пігментів, що викликає покращення змочування пігментів плівкоутворювачами, зменшення часу диспергування до досягнення заданих значень перетиру, наприклад, діоксид титану модифікують кремнійорганічними сполуками за схемою:



Гідрофобізація пігменту відбувається за допомогою метильних груп кремнійорганічних сполук. Використання гідрофобізованих пігментів дозволяє змінити диспергування пігментів фляшингом. Модифікація поверхні пігментів унаслідок гідрофобізації надає більшу стабільність при зберіганні пігментів, підвищує їх агрегативну стійкість.

## 6 РОЗМІР ТА ФОРМА ПІГМЕНТНИХ ЧАСТИНОК.

Пігменти – кристалічні технічні продукти, які виробляють у вигляді високодисперсних порошків.

Згадаємо, що відповідно до DIN 55943, тобто за європейськими стандартами, пігментом називають речовину, що складається з частинок, практично нерозчинних у середовищі застосування та застосовується як фарбувальний агент або агент, що інгибує корозію або надає магнітні властивості.

Отже, **дисперсність, а саме зворотня величина до лінійного розміру частинки**, є важливою ознакою для пігментів, яка разом із розміром та формою пігментних частинок значень впливає на властивості пігментів (укривісткість, Олієємність, фарбувальна здатність, колір, агрегативна та кінетична стійкість

пігментованих матеріалів, їхні декоративні, захисні та фізико-механічні властивості).

Наприклад, основний хромат свинцю високодисперсний має помаранчовий колір, а грубодисперсний – червоний. Захисні властивості алюмінієвої пудри з ласунковою формою частинок кращі за захисні властивості покриттів з алюмінієвим порошком. Середній розмір частинок пігментів 0,1–10 мкм. При зростанні розміру частинок збільшується вологостійкість покриттів, а зменшення розміру частинок до 0,02–0,03 мкм призводить до погіршення захисних властивостей внаслідок зростання частки плівкоутворювача, що у приповерхневих шарах та здатного акумулювати частину води.

Розмір та форма частинок пігментів можуть змінюватися, починаючи від синтезу пігмента, його зберігання, диспергування тощо. Розрізняють поняття первинної пігментної частинки, яка утворюється при синтезі пігмента, поняття агрегат, агломерат та флокулят, які утворюють пігментні частинки. Терміни, що використовують для характеристики морфології пігментів, наведені у DIN 53206:

**1. Частинка** – це найдрібніша частина пігменту, що може бути відокремлена.

**2. Первинні частинки** або **індивідуальні частинки** – це частинки, які можуть бути обізнані як індивідуальні утворення за допомогою відповідного фізичного методу (оптична, електронна мікроскопія, тощо).

**3. Агрегат** – це асоціація первинних частинок, що зрослися та стикаються сторонами. В агрегатів загальна площа поверхні менше, ніж сума площин поверхні первинних частинок. Під час диспергування пігментів у плівкоутворювачі агрегати первинних частинок не можуть бути зруйновані під дією здвигових зусиль (сажа, залізна блакить).

**4. Агломерат** – це асоціація первинних частинок, які не зрослися, а об'єдналися, наприклад, по граням та кутам та характеризуються приблизно однаковою загальною площею поверхні та сумою індивідуальних площин поверхні первинних частинок.

**5. Флокулят** – це агломерат (заповнений рідиною), що зустрічається у суспензіях (наприклад, у системі пігмент-плівкоутворювач) та який може бути зруйнований за допомогою невеликих здвигових зусиль.

Пігменти у порошкоподібному стані та у вигляді компонента пігментованого матеріалу не однорідні за розмірами, тобто характеризуються полідисперсністю. Тому дисперсний склад пігментів характеризують не середнім розміром пігментних частинок, а функцією розподілу частинок за розмірами. Такі функції виражають у аналітичній формі у вигляді інтегральних

та диференціальних кривих розподілу, наприклад, гаусовської функції розподілу. Дисперсний склад пігменту залежить від способу синтезу та значно змінюються на вирішальних стадіях сушки, мокрого, сухого помолу, мікронізації. Розрізняють грубий помол із розміром часток 100–1000 мкм, середнє подрібнення – до 100 мкм, тонке подрібнення – до 10 мкм, надтонке подрібнення, або мікронізацію – до 1 мкм. Неорганічні пігменти мають розмір часток в інтервалі 0,1–10 мкм, органічні 0,01–10 мкм. Найменші частинки у чорного пігменту – технічного вуглеця та у функціонального пігменту – наповнювача аеросила,  $10^{-9}$  –  $10^{-7}$  м.

Розмір частинок та їх розподіл може бути визначений за допомогою:

- седиментаційних методів аналізу;
  - оптичних методів із використанням розсіювання світла частинками, які мають діаметр частинок, що відповідає довжині хвилі світла. Це методи протонної кореляційної спектроскопії – квазіеластичне світлорозсіювання та дифракція світла Фраунгофера;
  - електронної мікроскопії;
  - лічильникових методів: лічильник Коултера (розмір часток більший за 0,5 мкм);
  - ситового аналізу – це промисловий метод із просіювання зразків через набір сит зі зменшенням діаметрів отворів сит із подальшим визначенням ваг фракції, що залишилася на ситі (наприклад, сито номер № 0,04 має квадратні отвори з розміром сторони у мм 0,04 мм);
  - приладу «Клин», гріндометра;
- За формою частинок усі пігменти поділяють на три групи:
- пігменти зі сферичною та кубічною формою частинок;
  - пігменти з ігольчастими чи зернистими частинками (оксид цинку, крони, асбест);
  - пігменти із пластинчастими або ласунковими частинками (алюмінієва пудра (листування), слюда, залізна слюдка).

### **6.1 Змочуваність і олієємність пігментів**

Олієємність першого роду ( $M_1$ ), відповідно до ОСТ10086-39, – це мінімальна кількість олії (г), що необхідна для змочування 100 г пігменту без сильного тиску або розтирання та переведення пігменту до пастоподібного стану.

Згідно з ISO 787T5  $M_1$  – це кількість очищеної лляної олії, що поглинається зразком пігменту або наповнювача та вимірюється у г масла/100 г пігменту.

Олієємність  $M_1$  – одна з технічних характеристик пігментів та наповнювачів, яка обов'язково наводиться в нормативно-технічній документації поряд з іншими властивостями пігментів та наповнювачів. Значення  $M_1$  для неорганічних та органічних пігментів наведені у таблиці 6.1.

Пастообразний стан пігмента, що відповідає  $M_1$ , характеризується такою мінімальною кількістю лляної олії, якої достатньо лише на утворення адсорбційно-сольватних шарів навколо часток пігмента та на заповнення порожнин між пігментними частками або їх агрегатами.

Олієємність першого роду дозволяє:

- характеризувати здатність поверхні пігментів до змочування гідрофобними рідинами (лляною олією, органорозчинними плівкоутворювачами)

- якісно характеризувати питому площу поверхні пігмента або наповнювача;

- визначати значення КОКП у відповідності до формули;

- характеризувати якість пігмента та передбачити можливість присутності домішок у пігменті.

Олієємність першого роду залежить від таких чинників:

- розміру частинок пігменту;

- шорткості поверхні пігментних частинок;

- щільності пігменту;

- хімічного складу пігменту;

- типу кристалічної решітки.

Олієємність першого роду використовують для порівняльної характеристики білих пігментів та, насамперед, наповнювачів, бо з економічної точки зору кращим буде білий пігмент або наповнювач з меншою олієємністю, бо вартість білих пігментів приблизно дорівнює вартості плівкоутворюючої речовини, а вартість наповнювача в декілька разів менша. Для дорогих хроматичних пігментів  $M_1$  має лише ілюстративне значення. За величиною  $M_1$  можна оцінити структурувальну здатність пігментів та наповнювачів, які впливають на реологічні властивості пігментних дисперсій. Наприклад, технічний вуглець із  $M_1 = 80\text{--}200$  (г/100 г), бентоніт з  $M_1 = 50\text{--}80$  (г/100 г), аеросил з  $M_1 = 100\text{--}200$  (г/100 г) використовують як загушувачі у складі наповнених лакофарбових матеріалів.

Важливі показники пігментованих лакофарбових матеріалів, такі як швидкість диспергування, стабільність при зберіганні визначаються здатністю пігментів змочуватися рідинами (плівкоутворювачами). Змочуваність може бути оцінена по поверхневому натягу на межі розподілу фаз «тверде тіло – рідина» та залежить від поверхневої енергії пігменту й плівкотвірної рідини. Для твердих пігментів значення поверхневого натягу звичайно більше ніж для органічних розчинників, води та плівкотвірних речовин. Наприклад, для графіту –  $1,23 \cdot 10^{-5}$  Н/м; для оксиду заліза (Ш) –  $1,07 \cdot 10^{-5}$  Н/м. Для органічних розчинників значення поверхневого натягу такі: для толуолу –  $0,29 \cdot 10^{-5}$  Н/м; ацетону –  $0,24 \cdot 10^{-5}$  Н/м, для води  $0,63 \cdot 10^{-5}$  Н/м. Близькі значення поверхневого натягу мають плівкотвірні речовини. Критерієм змочуваності твердого тіла рідиною є величина косінусу кута змочування  $\cos\theta$ . При  $\cos\theta = 1$  рідина необмежено змочує тверде тіло, при  $0 < \cos\theta < 1$  має місто обмежене змочування, а при  $-1 < \cos\theta < 0$  рідина не змочує тверде тіло. Виходячи з рівняння Лапласа можна визначити величину  $\cos\theta$ :

$$\cos\theta = (\sigma_{(т-г)} - \sigma_{(т-ж)}) / \sigma_{(ж-г)} \quad (6.1)$$

де  $\sigma_{(т-г)}$ ,  $\sigma_{(т-ж)}$ ,  $\sigma_{(ж-г)}$  є величини поверхневого натягу на межі «газ- тверде тіло», «рідина-тверде тіло», «газ-рідина» відповідно. Таким чином, чим нижче значення поверхневого натягу рідини, тим краще вона змочує тверде тіло. Пігменти поділяють на гідрофільні та гідрофобні в залежності від того, яка рідина (вода або органічні рідини) краще змочують поверхню пігменту. До гідрофільних належать, наприклад, кальцит, сфалерит, до гідрофобних – тальк, графіт.

Олієємність I роду ( $M_I$ ) – величина адитивна і для суміші пігментів або суміші пігментів та наповнювачів може бути розрахована за формулою (6.2):

$$M_{I\text{сум}} = M_{I(1)} \cdot a_{(1)} + M_{I(2)} \cdot a_{(2)} + M_{I(3)} \cdot a_{(3)} + M_{I(n)} \cdot a_{(n)} \quad (6.2)$$

де  $M_{Ii}$  – олієємності 1..n пігментів;

$a_1, a_2, \dots, a_n$  – вагові частки кожного пігменту у суміші.

Для вимірювання  $M_I$  використовують висушений у тиглі або фарфоровій чашці об'ємом 25–50 мл при температурі 105–110 °С зразок пігмента у кількості  $5 \pm 0,01$  г. До пігмента у фарфоровій чашці додають рафіновану лляну олію з щільністю  $0,935$  г/см<sup>3</sup> з бюретки з ціною розподілу 0,01 мл по 3–4 краплі при постійному перемішуванні за допомогою скляної палички з оплавленими краями завдовжки 8–12 мм. Перемішування пігмента з лляною олією потрібно проводити ретельно та з зусиллям для перетирання маси під тиском. Після отримання комочків пасти, що не зліпаються, олію додають по одній краплі. Перехід комочків у один комок пасти, що не крошиться та не розтікається

відповідає  $M_1$  відбувається не повільно, а стрибком при додаванні однієї краплі олії. Тому після додавання кожної краплі олії слід ретельно перемішувати масу з максимальним зусиллям протягом 2–3 хвилин. Загальний час перемішування повинен становити від 20 до 25 хвилин. Олієємність першого роду  $M_1$  пігменту визначають за формулою (6.3):

$$M_1 = 100 \cdot (V \cdot \rho) / g, \quad (6.3)$$

де  $V$  – об'єм витраченої лляної олії, мл;

$g$  – наважка пігменту, г;

$\rho$  – щільність лляної олії  $\rho = 0,935 \text{ г/см}^3$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

У таблиці 6.1 наведені значення олієємності найпоширеніших пігментів та наповнювачів.

Таблиця 6.1 – Величини олієємності пігментів та наповнювачів,  $M_1$ , г/100 г

№ з/п	Назва пігменту	Олієємність першого роду $M_1$ , г/100 г
1	Диоксид титану, рутил	17–20
2	Диоксид титану, анатаз	20–25
3	Оксид цинку	12–18
4	Літопон	13–15
5	Свинцеві білила	9–12
6	Залізний сурік	15–20
7	Ультрамарин	35–45
8	Залізна лазур	40–60
9	Оксид хрома	18–25
10	Пігмент блакитний фталоціаніновий	50–60
11	Азопігменти	50–100
12	Осаджені лаки	60–90
13	Цинковий ґрунтувальний крон	20–65
14	Стронцієвий ґрунтувальний крон	25
15	Барієвий крон	15
16	Технічний вуглець	80–200
17	Кремнеземи (діатоміт, кізельгур)	100–220
18	Крейда	9–16
19	Кальцит	15–22
20	Тальк	20–50
21	Каолін	13–20
22	Бентоніт	30–50
23	Аеросил	200
24	Барит	6–10
25	Доломіт	15–19
26	Слюда	20–50

Змочування пігментів у реальних умовах ускладнюється необхідністю витеснення рідиною з поверхні пігменту попередньо адсорбованих води та повітря. Зміна характеру поверхні розподілу фаз «тверда речовина – газ» на «тверда речовина – рідина» відбувається протягом довготривалого часу, не зважаючи іноді на те, що плівкотвірна рідина краще змочує поверхню пігменту, ніж волога та газові складові повітря. Це явище називають порядковим гістерезисом змочування. Порядковий гістерезис змочування ускладнює диспергування пігментів. Для його усунення найдовшим є застосування вакуумування пігментних паст.

Різний ступінь змочування пігментів рідинами використовують при «фляшингу» процесах. Суть «фляшинга» полягає у переведенні пігменту з водних паст у органорозчинні пасту з використанням ПАР. Для багатьох олеофільних пігментів: свинцеві білила, червоний кадмій, літопон, кіновар, органічні пігменти «фляшинг» спостерігається внаслідок простого перемішування. Більш гідрофільні пігменти, такі як оксиди металів, свинцеві та цинкові крона можуть бути переведенні з водних паст у органорозчинні пасту з використанням ПАР. Економічна доцільність «фляшингу» пов'язана з усуненням при «фляшингу» стадій фільтрації, сушіння, подрібнення пігментних часток, що є дуже довготривалими або енергоємними для багатьох як органічних, так і неорганічних пігментів.

Олієємність другого роду ( $M_{II}$ ) – мінімальна кількість лляної олії у грамах, що необхідна для отримання пасту малярної консистенції або олійної фарби, яка готова для застосування, з 100 г сухого пігменту. Для отримання пасту малярної консистенції до пасту, що відповідає вимогам до  $M_{II}$ , необхідно додати деяку кількість лляної олії, що здатна забезпечити пігментній пасті таку властивість, як текучість. Олієємність другого роду значною мірою залежить від форми часток пігменту.  $M_{II}$  – величина не нормована, тому не наводиться у нормативно-технічній документації на пігмент. Розраховують  $M_{II}$  за формулою (6.4):

$$M_{II} = 100 \cdot ((V + V_1) \cdot \rho) / g, \quad (6.4)$$

де  $V$  – об'єм витраченої лляної олії для визначення  $M_1$ , мл;

$V_1$  – додатковий об'єм витраченої лляної олії для визначення  $M_{II}$ ;

$g$  – наважка пігмента, г;

$\rho$  – щільність лляної олії  $\rho = 0,935 \text{ г/см}^3$  при  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Олієємність другого роду ( $M_{II}$ ) – дає змогу визначити вміст пігменту у пігментній пасті  $a_{II}$  формулою (6.5):

$$a_{II} = 100 / (M_{II} + 100) \quad (6.5)$$

де  $M_{II}$  – олієємність другого роду пігменту.



## 6.2 Укривістість та криюча здатність пігментів

Укривістість – це здатність пігменту або пігментованого матеріалу при рівномірному нанесенні на поверхню повністю змінювати колір поверхні або зменшувати контрастність між чорною та білою частинами поверхні до повного зникнення різниці між ними.

Одиниці вимірювання укривістості –  $г/м^2$ , тому укривістість – це мінімальна кількість грамів пігменту або пігментованого матеріалу, яка достатня при рівномірному нанесенні на поверхню площею  $1 м^2$  повністю змінювати колір поверхні.

Криюча здатність пігменту або пігментованого матеріалу – величина зворотня до укривістості. Криюча здатність пігменту або пігментованого матеріалу вимірюється мінімальною кількістю  $м^2$  поверхні, колір якої може бути повністю змінений  $1 кг$  пігменту або пігментованого матеріалу.

Для виявлення факторів, що впливають на величину укривістості, потрібно розуміти, що світловий потік, що проходить крізь пігментовану плівку, піддається перетворенням: дзеркальному відбиттю, переломленню, дифузному відбиттю, поглинанню тощо.

Зв'язок коефіцієнта відбиття світла з показником переломлення світла встановлює **закон Френеля**:

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2, \quad (6.6)$$

де  $n_1, n_2$  – коефіцієнти переломлення світла пігменту та плівкоутворювача.

Це рівняння справедливе лише для часток, розмір яких співбігає з довжиною хвилі світла, яке обприміює поверхню пігментованого матеріалу та не застосовується для пігментованих покриттів.

Для часток пігмента, діаметр яких не більше  $0,07 мкм$  і частинки не поглинають світло, показник переломлення пов'язаний з оптичними властивостями випромінювання за допомогою рівняння Релея:

$$I_1 = \frac{9\pi(1 - \cos^2 \theta)}{2r^2 \lambda^2} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2 V^2 I_0, \quad (6.7)$$

де  $I_1$  – інтенсивність розсіяного світла;

$\theta$  – кут між падаючим та розсіяним світлом,  $r$  – відстань до частинки.

У рівнянні Релея не враховані частинки, що поглинають світло, тому для таких частинок та випадків використовують рівняння з теорії Мі:

$$I_1 = \frac{\lambda^2}{8\pi^2 r^2} \left[ f(a_1 \cdot m_1 \cdot n_1 / n_2 \cdot \cos \theta) \right]^2 I_0 \quad (6.8)$$

де  $a = \frac{2\pi\delta}{\lambda}$ ,

$r$  – відстань від частинки до точки вимірювання інтенсивності;

$\delta$  – діаметр частинки;

$m$  – комплексний показник переломлення  $m_1 = n_1 \cdot (1 - k)$ ;

$i = \sqrt{-1}$ ;

$k$  – коефіцієнт поглинання світла;

$\theta$  – кут між направленням розсіяного та первинного падаючого променя світла.

Рівняння Релея та теорії Мі свідчать про те, що розсіювання світла збільшується з збільшенням показника переломлення світла частинками пігменту. Для ахроматичних пігментів це співпадає з експериментальними даними. Для показника переломлення світла плівкоутворювача ця залежність зворотня. Дійсно, крейда є наповнювачем у середовищі лляної олії чи органорозчинних плівкотвірних олігомерів, але є пігментом у матеріалах із водним середовищем. Після випаровування води поверхня позподілу фаз – «крейда – повітря» характеризується такою різницею коефіцієнтів переломлення світла пігменту та плівкоутворювача, яка достатня для забезпечення можливості зміни первинного кольору поверхні з використанням крейди як пігменту. Якість ахроматичних пігментів залежить від укривістості пігментів. Значення показників переломлення світла (коефіцієнтів рефракції) та укривістості пігментів наведені у таблиці 6.2.

Таблиця 6.2 – Укривістість та показники переломлення світла білих пігментів

Назва пігменту	Показник переломлення світла	Укривістість, г/м <sup>2</sup>
Оксид титана (р)	2,75	25
Оксид цинка	2,05	100–120
Літопон	1,7–2,25	100–140
Свинцеві білила	1,95–2,04	130–140
Крейда	1,57–1,6	600

Отже, укривістість пігментів залежить від такого:

– **показника переломлення світла, а точніше від різниці показників переломлення світла пігментом та плівкоутворювачем;**

– **розміру частинок.** Можна розрахувати оптимальний розмір частинок:

$$D_{\text{опт}} = \frac{\lambda}{2.1(n_1 - n_2)} \quad (6.9)$$

при  $n_2 = 1,5$  для оксида цинка  $D_{\text{опт}} = 0,45$  мкм; для диоксида титана  $D_{\text{опт}} = 0,22$  мкм. Чим більше показник переломлення, тим менший оптимальний розмір частинок;

– **від форми частинок,** найкраща, найменша укривістість властива для пігментам з частинками у вигляді лусочків, наприклад, для алюмінієвої пудри;

– **ОКП;**

– **щільності;**

– **кольору плівкотвірної речовини.**

### **6.3 Інтенсивність, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання**

**Інтенсивністю** називається здатність кольорових пігментів передавати при змішенні свій колір іншим пігментам. У найпростішому випадку, при змішенні хроматичного пігменту з білим (ахроматичним) інтенсивність виражає здатність хроматичного пігменту надавати суміші свій колірний тон з тією або іншою насиченістю кольору. При змішенні з іншим хроматичним пігментом насиченість впливає на результуючий колірний тон суміші.

**Фарбувальною** здатністю називають інтенсивність хроматичних пігментів.

**Відбілювальною** здатністю називають інтенсивність у білих пігментів. Відбілювання здатність – здатність білого пігменту знижувати насиченість кольору хроматичних пігментів у їхніх бінарних сумішах. Наприклад, якщо із фталоціанінового блакитного пігменту синього кольору необхідно одержати блакитний тон змішанням із диоксидом титану різних марок, то більшою (кращою) відбілювальною здатністю буде володіти така марка диоксиду титану, якої буде потрібно менше.

Інтенсивність чорних і дуже темних пігментів пропорційна їхньої здатності поглинати видиме світло, а разбілююча здатність білих пігментів – здатності його відбивати.

Інтенсивність, фарбувальна здатність і відбілювальна здатність практично не пов'язані з іншими технічними властивостями пігментів, якщо не вважати на часті кореляції, що спостерігаються між інтенсивністю й криючою здатністю.

Варто зазначити, що інтенсивність є важливою характеристикою пігментів, що визначає економічність виробництва пігментних композицій. Так, ахроматичні пігменти (діоксид титану, цинкові білила й особливо літопон) дешевше багатьох хроматичних пігментів. Тому застосування білих пігментів із високою відбілювальною здатністю здорожує їхні суміші з дорогими кольоровими пігментами, якщо необхідно одержувати матеріали з кольорами високої насиченості. Із цією самою причиною варто прагнути одержувати й використовувати високоінтенсивні хроматичні пігменти, оскільки для виготовлення кольорових складів заданого кольору їх буде потрібно менше. Деякі закордонні фірми визначають ціни на пігменти переважно залежно від їхньої інтенсивності.

#### **Фактори, які обумовлюють інтенсивність.**

На інтенсивність і розбілюючу здатність пігментів впливають:

1. Хімічний склад пігменту.
2. Тип кристалічної структури пігменту.
3. Дисперсність пігменту.

**Хімічний склад** визначає зміст хромофорних груп у пігменті. Наприклад, зменшення змісту  $\text{CgOz}$  у жовтому свинцевому кроні з 28 % до 27 %, усього на 1 %, відповідає зниженню інтенсивності на 10–15 %.

Вплив **кристалічної структури** добре простежується на прикладі діоксиду титану:  $\text{TiO}_2$  рутильної форми володіє приблизно в 1,5 рази більшою відбілювальною здатністю, ніж  $\text{TiO}_2$  анатазної форми.

З підвищенням **дисперсності**, зазвичай, інтенсивність і відбілювальна здатність збільшуються. Інтенсивність зразка ультрамарину з переважною фракцією 1 мкм у 5 разів вище, ніж зразка з переважною фракцією 7 мкм (180 і 35 % відповідно).

Інтенсивність – величина відносна, яку одержують при порівнянні випробовуваного пігменту з еталонним пігментом. Одиницями виміру інтенсивності є відсотки.

Інтенсивність пігментів визначають за їхньою кількістю, яку потрібно додати до вагової одиниці ахроматичного пігменту для одержання суміші певного відтінку. Ця характеристика бути може оцінена як візуальним методом, так і за допомогою фотоелектричних приладів. Візуальний метод оцінки інтенсивності полягає в зрівнянні кольору еталонного й випробовуваного зразків хроматичного пігменту в суміші з білим пігментом. Інтенсивність еталонного пігменту приймається за 100 %.

Величину інтенсивності  $I$  (у %) розраховують за формулою (6.10);

$$I = (\text{Мет.}/\text{Мвипр.}) \times 100 \quad (6.10)$$

де  $M_{\text{ет.}}$  і  $M_{\text{випр.}}$  – наважки еталонного й випробуваного пігментів у пастах з однаковою інтенсивністю фарбування.

Точність цього методу не перевищує  $\pm 15\%$  і великою мірою залежить від досвідченості випробувача.

Крім того, можуть бути використані й інші варіанти цих методик. Так, якщо відтінки випробуваного зразка й еталона точно збігаються, можна скористатися виміром не колірною розходження, а яскравості, або коефіцієнта відбиття  $p$ . У цьому разі також користуються каліброваним графіком, але застосовують порівняно прості прилади, наприклад фотоелектричний блискомір ФБ-2. Для готування пігментних паст придатні в цьому методі касторова й інші світлі олії.

**Оцінка відбілювальної здатності.** Розбілюючу здатність визначають або у відсотках, або в ум. од. Рейнольдса. Для визначення розбілюючої здатності пігменту в умовних одиницях Рейнольдса потрібно використовувати еталон із відомою розбілювальною здатністю в умовних одиницях Рейнольдса. Так для діоксиду титану ця величина дорівнює 1 800 ум. од.

Як еталони для визначення відбілювальної здатності застосовують суміші ультрамарину із затвердженим зразком білого пігменту в співвідношенні 1:10 і 1:50. Розбіл ультрамарину у випробуваному білому пігменті наготовлюють у співвідношенні 1:10. Суміші готують сухим змішанням у ступці, а потім диспергують на мармуровій плиті за допомогою куранта при додаванні до 5 г пігментної суміші 3 см<sup>3</sup> гліцерину. Отриману пігментну пасту розміщують між скляними фотопластинами й вимірюють коефіцієнт яскравості за допомогою фотоелектричного фотоблискоміра ФБ-2. Калібровану криву будують у напівлогарифмічних координатах – залежність коефіцієнта відбиття (яскравості) від логарифма концентрації білого пігменту в суміші з еталонним пігментом у відсотках. Цією величиною й виражається відбілювальна здатність.

Інтенсивність  $I$  у відсотках може бути визначена при використанні функції ГKM (Гуревича–Кубелки–Мунка):

$$I = ((K/S)_{\text{випр.}} / (K/S)_{\text{етал.}}) \cdot 100,$$

Для того ж коефіцієнт відбиття для розрахунку функції ГKM вимірюють у максимумі поглинання пігменту. Отже, при інструментальному визначенні інтенсивності пігментів потрібно лише зняти два спектри дифузного відбиття та розрахувати значення функції ГKM для еталонного та випробуваного пігментів.

## 6.4 Білизна, фактори, які її обумовлюють. Методи вимірювання

**Білизна** матеріалу називається ступінь наближення його кольору до ідеально білого, обумовлена на підставі зорового відчуття. Білизна є важливою технічною характеристикою білих пігментів і наповнювачів, що визначає їх декоративність у світлих фарбах і емалях.

Об'єктивні методи оцінки білизни пов'язані з використанням оптичних приладів і засновані на вимірі або коефіцієнта відбиття, або колірних характеристик. Ці методи не завжди дають гарний збіг з візуальною оцінкою, оскільки оптичні характеристики промислових зразків того самого пігменту можуть коливатися в широких межах. Так, коефіцієнт відбиття промислових зразків двоокису титану становить 0,85–0,965, а колірний тон коливається в ще більш широких межах (490–700 нм). Зрозуміло, насиченість колірному тону, як і у всіх білих пігментів, невелика, однак вона істотно позначається на візуальному сприйнятті білизни.

Метод виміру коефіцієнтів відбиття заснований на припущенні, що білизна визначається світловим потоком, відбитим від поверхні, тобто коефіцієнтом відбиття  $p$ . Така оцінка білизни є точною лише в тому разі, якщо рівняються зразки однакової кольоровості. Зразки різної кольоровості з однаковим значенням коефіцієнта відбиття можуть істотно розрізнятися по білизні. Для збігу результатів з візуальною оцінкою необхідно, щоб приймач світла мав чутливість, близьку до чутливості ока.

Зв'язок між білизнаю матеріалу та його коефіцієнтів відбиття в окремих ділянках спектра  $p$ , вибір яких певною мірою довільний, установлюють спектрофотометрично. Найбільше поширення одержали формули (6.11) та (6.12) для обчислення білизни по різниці коефіцієнтів відбиття у двох ділянках спектра:

$$W = p_{430} - (p_{670} - p_{430}) = 2p_{430} - p_{670}, \quad (6.11)$$

$$W = 100 - (p_{670} - p_{430}), \quad (6.12)$$

де  $W$  – білизна;  $p_{430}$  – коефіцієнт відбиття для довжини хвилі = 430 нм;  $p_{670}$  – коефіцієнт відбиття для довжини хвилі = 670 нм;  $(p_{670} - p_{430})$  – жовтизна поверхні, близької до білого.

Перша формула дає кращий збіг із візуальною оцінкою, однак загалом спектрофотометричні методи з візуальною оцінкою погодяться недостатньо точно.

Часто (див. формулу (6.13)) для визначення білизни білих пігментів використовується значення колірних розходжень  $E$  між досліджуваним пігментом і прийнятим еталоном:

$$W = 100 - E. \quad (6.13)$$

## 6.5 Фотохімічна активність, фактори, які її обумовлюють.

### Методи вимірювання

Деякі пігменти, що є солями або оксидами каталітично активних металів, під дією світлового опромінення прискорюють процес деструкції плівкоутворювача. Наслідком цього є так зване крейдування покриття, що виникає через інтенсивне руйнування поверхневих шарів плівкоутворювача й оголення пігментних часток на поверхні покриття, а також прискорене «старіння» покриття загалом.

Здатність деяких пігментів фотохімічно сенсibiliзувати окиснювально-відновні процеси, викликаючи руйнування плівкоутворювача, називається фотохімічною активністю. У олії, що містить двоокис титану анатазної форми, при дії ультрафіолетових променів утвориться набагато більше перекісних з'єднань, чим під час відсутності пігменту. До фотохімічно активних пігментів належать цинкові білила, двоокис титану (анатаз), титанати свинцю, оксиди свинцю, сульфід кадмію й деякі інші.

Величина фотохімічної активності непостійна для різних зразків навіть того самого пігменту. Найбільшою мірою вона залежить від наступних факторів:

1. Кристалічної структури пігменту.
2. Форми часток пігменту.
3. Наявності домішок у пігменті.

Зокрема, двоокис титану анатазної форми має високу фотохімічну активність, тоді як рутильна форма діоксиду титану практично фотохімічно неактивна. Цинкові білила, що складаються із зернистих частинок, фотохімічно активні, а ті, що складаються з голчастих частинок – неактивні. Величину фотохімічної активності пігменту звичайно відносять до питомої поверхні (так звана фотохімічна активність одиниці поверхні).

Зазвичай, висока фотохімічна активність пігменту небажана, оскільки вона скорочує термін служби покриття внаслідок окисної деструкції плівкоутворювача за участю кисню повітря. Однак крейдування в окремих випадках корисне; зокрема, його використовують у самоочисних оздоблювальних будівельних покриттях, які одержують із фарб із анатазною модифікацією діоксиду титану. Після миття такі покриття начебто оновлюють свою поверхню внаслідок видалення з пігментних частинок тонкого шару плівкоутворювача, що зруйнувався. При цьому одночасно видаляються й забруднення, і покриття здобуває первісний зовнішній вигляд.

При експлуатації пігментированої плівки в атмосферних умовах деструкція плівкоутворювача відбувається переважно внаслідок дії променів із

короткохвильової частини сонячного спектра. Максимальне руйнування плівкоутворювача спостерігається при опроміненні світлом із такимизначеннями довжин хвиль і енергій, що відповідають їм, які переносяться до молекул квантами світла та наведені в таблиці 6.3.

Таблиця 6.3 – Довжина хвилі та енергія руйнуючого випромінювання для полімерів

Назва полімеру	Довжина хвилі, нм	E, кал/моль
Поліетилен	300	100
Поліпропілен	370	75
Нітрат целюлози	310	96
Поліестерна смола	325	91

Як відомо, енергія розриву валентних зв'язків типу С-С, С-Н і С-О в органічних сполуках становить зазвичай 80–90 кал/моль. Однак у помірному кліматичному поясі інтенсивність частини сонячного випромінювання при 370 нм невелика, а промені з довжиною хвилі більше 400 нм істотно не впливають на стійкість полімерних плівкоутворювачів (сонячна радіація при 300 нм взагалі не досягає землі в цьому поясі). «Небезпечні» для плівкоутворювача кванти світла виникають переважно завдяки відповідним електронним переходам при перетворенні більш довгохвильового світла у короткохвильове, що протікають у кристалічних ґратах фотохімічно активних пігментів.

Відповідно до цього механізму домішки металів у кристалічних ґратах напівпровідника збільшують його фотохімічну активність; саме тому, зокрема, потрібно добиватися мінімального вмісту металевого цинку в цинкових білилах. З іншого боку, адсорбовані на поверхні кристалів іони важких металів знижують фотохімічну активність; цим явищем користуються для одержання фотохімічно неактивної рутильної модифікації двоокису титану.

Для кількісної оцінки фотохімічної активності пігментів застосовують переважно метод фотохімічного відновлюваного знебарвлення барвників, що полягає в осадженні барвника з розчину на поверхні пігменту й опроміненні зразка сонячним світлом або стандартним джерелом зі спектральною характеристикою, близькою до сонячної радіації. Як барвник найчастіше використовують метиленовий блакитний, що внаслідок фотохімічного відновлення втрачає фарбування.



## 6.6 Світлостійкість пігментів, фактори, які її обумовлюють.

### Методи вимірювання

Пігменти, що виконують декоративні функції в покриттях, піддаються більш-менш сильному світловому опроміненню, здебільшого дії сонячного світла. Здатність пігменту під дією світла зберігати сталість оптичних характеристик (кольору, яскравості тощо) і складу називається **світлостійкістю**.

На відміну від фотохімічної активності пігментів (стосовно плівкоутворювача), під світлостійкістю розуміється стійкість до фотохімічної деградації (руйнуванню) самого пігменту. Світлостійкість пігментів і покриттів на основі пігментованих матеріалів доводиться враховувати при декоративному фарбуванні в будівництві (особливо поза приміщеннями), на транспорті, у живописі й деяких інших сферах застосування пігментів (у виробництві полімерних плівок, паперу тощо). Важливе значення надається цьому показнику у світлотехнічних покриттях і космічній техніці.

Практично всі пігменти під дією сонячної радіації зазнають, хоча й різною мірою, тих або інших змін: потемніння, зміна відтінку й навіть кольору, зниження насиченості кольору тощо. Серед всіх цих змін можна виокремити два найбільш характерних: знебарвлення пігменту, а також потемніння й зміна його відтінку.

**Знебарвлення (вицвітання)** проявляється в зменшенні насиченості кольору й особливо характерно для органічних пігментів, здатних переходити в безбарвну лейкоформу внаслідок фотохімічних реакцій окиснення – відновлення.

Процеси потемніння й зміни відтінку властиві багатьом неорганічним пігментам (свинцевим кронам, кіноварам тощо) і також пов'язані з фотохімічними окиснювально-відновними реакціями. Об'єктами цих реакцій є іони металів змінної валентності ( $Pb^{n+}$ ,  $Hg^{n+}$  і ін.) і аніони ( $CrO_4^{2-}$ ); крім того, у них часто беруть участь кисень повітря й плівкоутворювальні речовини, особливо олієвмісні.

Зміни, що відбуваються в пігментах під дією світла, можуть бути необоротними або оборотними. Оборотні зміни, що відбуваються під дією світлового опромінення, називаються фототропними, а саме явище оборотної зміни й відновлення властивостей під дією опромінення – фототропією. Наприклад, Літопон, що стемнів на світлі внаслідок фотохімічного розкладання й відновлення  $Zn^{2+}$  до металевого цинку, у темряві знову здобуває первісний білий колір, оскільки під час відсутності обпромінення рівновага цієї реакції зрушується у зворотньому напрямку.

Для оцінки світлостійкості пігментів можуть бути використані два варіанти методики, що розрізняються джерелом обпромінення.

Визначення світлостійкості в умовах природного (сонячного) обпромінення. Пігмент диспергують у водяному розчині, що містить 1% желатину й 2% гліцерину, і наносять рівномірним шаром, що вкриває, на смужку щільного паперу. Накраску розрізають навпіл; одну половину зберігають у темряві, а другу розміщують на станції у вітрині на даху, звернену на південь під кутом 45° до обрїю й захищену склом. Тривалість експозиції 6 місяців (квітень–вересень). Після такого обпромінення на електронному компараторі кольору вимірюють коефіцієнти відбиття й колірне розходження між опроміненою накрускою й накрускою, що зберігалася в темряві.

Визначення світлостійкості при штучному висвітленні (прискорені випробування). Цей варіант відрізняється тільки тим, що випробувану накруску опромінюють ртутно-кварцевою лампою ПРК-2, розміщуючи її на відстані 400 мм від джерела на 4, 8 або 24 год (для найбільш світлостійких пігментів). Іноді обпроміненню піддають половину накруски, а другу прикривають чорним папером. Оскільки спектральний склад сонячного світла й штучних джерел обпромінення, зокрема лампи ПРК-2, розрізняється, величини, світлостійкості пігментів, оцінені різними методами, можуть виявитися непорівнянними. Для порівняння дії на пігмент штучного й сонячного світла прийнято користуватися так званою сонячною шкалою. Для одержання шкали барвник «вікторія» блакитний адсорбують на каоліні й виготовляють клейові (на гуміарабіку) накруски на папері. При висвітленні сонячним світлом щопівгодини накруски вицвітають; обрїзають усе більше знебарвлену смужку й одержують сонячну шкалу «колір – час». Так само можна провести обпромінення будь-яким іншим джерелом і, порівнюючи смужки, установити відповідність між ним і сонячним світлом.

#### **Світлостійкість залежить від таких факторів:**

1. Відбивної здатності пігменту (сажа відбиває УФ, оксиди цинку, титану поглинають УФ-випромінювання).

2. Хімічної будови.

3. Типу кристалічної структури (темні жовті свинцеві крони, помаранчевий свинцево-молібдатний крон, що кристалізуються в тетрагональній модифікації, більш світлостійкі, ніж лимонні та світло жовті свинцеві крони, які кристалізуються у ромбічній та моноклінній модифікаціях. Діоксид титану рутильної модифікації більш світлостійкий, ніж діоксид титану в анатазній модифікації).

4. Дисперсності.

5. Типу плівкоутворювача.

## 6.7 Колір пігментів. метрологія кольору

Для вимірювання кольору застосовують спектрофотометричний і колориметричний способи.

Колір – властивість матеріальних об'єктів, що сприймається як усвідомлене зорове відчуття. Той або інший колір людина «привласнює» об'єкту в процесі зорового сприйняття цього об'єкта. Зазвичай колірне відчуття виникає в результаті впливу на рецептори ока потоків видимого випромінювання – електромагнітного випромінювання з довжинами хвиль від 360 нм до 760 нм.

Загалом колір предмета обумовлений наступними факторами:

1. Забарвленням предмета та властивостями його поверхні;
2. Оптичними властивостями джерела світла й середовища, через яке світло поширюється.
3. Властивостями зорового аналізатора людського мозку й особливостями ще недостатньо вивченого психофізіологічного процесу переробки зорових вражень у мозкових центрах.

Сприйняття й характеристики кольору предмета змінюються залежно від складу падаючого на них випромінювання. Тому Міжнародною комісією з освітлення (МКО або СІ) рекомендовані стандартизовані джерела світла А, С і D.

Джерело А являє собою повний випромінювач при температурі  $T = 2\ 856\ \text{K}$ .

Джерело С призначене для відтворення фази денного світла з корельованою колірною температурою  $T = 6\ 770\ \text{K}$ .

Джерело D (додаткове) являє собою фазу денного світла з корельованою колірною температурою  $T = 6\ 500\ \text{K}$ .

Вважають, що джерело С імітує спектральний розподіл денного світла північної півкулі неба, А – лампу накалювання, D подібний до С, але більше відповідає денному світлу в ультрафіолетовій області спектра. Для визначення координат кольору зазвичай використовують дані про джерела випромінювання С, А, D.

Кольори випромінювань (див. табл. 6.4), довжини хвиль яких розташовані в діапазоні видимого світла в певних інтервалах поблизу довжини хвилі якогось монохроматичного випромінювання, називають спектральними кольорами.

Таблиця 6.4 – Монохроматичні випромінювання у видимій частині спектра та спектральний колір

Довжини хвиль, нм	Спектральний колір
від 380 нм до 470 нм	фіолетовий і синій
від 470 нм до 500 нм	синьо-зелений
від 500 нм до 560 нм	зелений
від 560 нм до 590 нм	жовто-жовтогарячий
від 590 нм до 760 нм	червоний

Здатність до відчуття кольору людиною забезпечена спеціальною системою колірного зору, що включає в себе два типи світлочутливих фоторецепторів:

1) так завдяки колбочки, що перебувають переважно у центральній частині сітківки ока й мають максимум спектральної чутливості в трьох різних спектральних ділянках (червоному, зеленому й синьому);

2) розташовані зазвичай по периферії сітківки так звані палички, що не володіють переважною чутливістю до якого-небудь кольору й грають основну роль у створенні ахроматичних зорових образів.

Передбачувана раніше зведення всіх відчуттів кольору до сполучень різних роздратувань тільки колбочок стали основою для розробки способів кількісного вираження кольору у вигляді набору трьох чисел. Наука про вимір кольору називається колориметрією. Колориметрія розглядає методи виміру й кількісного вираження кольору й колірних розходжень. У колориметрії створені системи, у яких колір кількісно вимірюють і виражають за допомогою еталонних випромінювань, що змішують у певних пропорціях.

Характеристика кольору в колориметрії тривимірна, тобто колір кількісно виражають трьома взаємозамінними параметрами або трикомпонентним вектором у лінійному (неметричному) просторі. Кольори трьох випромінювань, якими задають певне випромінювання, називають основними кольорами.

Основними можуть бути будь-які три кольори, кожний з яких не відтворюється двома іншими. Таких тріад кольорів, що утворюють колірні координатні системи, багато. Найширше використовують систему RGB із червоного (red, R), зеленого (green, G) і синього (blue, B) основних кольорів, із суміші яких можуть бути отримані майже всі реальні кольори, що зустрічаються.

Будь-який вимірюваний колір можна зобразити графічно в тривимірному колірному просторі координатами  $R_0$ ,  $G_0$  і  $B_0$  (так званими коефіцієнтами кольору) на відповідних координатних осях з одиничними векторами R, G і B.

Візуальна тотожність вимірюваного кольору  $S$  і аддитивної суміші трьох основних кольорів виражають векторним колірним рівнянням (6.4), яке й визначає цей колір:

$$\vec{S} = R_0 \vec{R} + G_0 \vec{G} + B_0 \vec{B}, \quad (6.14)$$

Одиничними кількостями прийнято вважати такі потоки трьох основних кольорів, суміш яких утворить нейтральний ахроматичний (білий) колір. Розташування координатних осей колірному простору досить довільно, але із практичних міркувань часто застосовують таке розташування й масштаб, щоб вектор білого кольору перетинав би одиничну площину

$$R_0 + G_0 + B_0 = 1 \quad (6.15)$$

У центральній крапці трикутника, утвореного вершинами одиничних векторів  $R$ ,  $G$ ,  $B$ . Будь-який колірний вектор  $S$  (або його продовження) перетинає одиничну площину в крапці  $S$ , що визначає кольоровість характеризуемого випромінювання.

Ділянка одиничної площини, ув'язнена усередині трикутника, називається графіком кольоровості або колірним трикутником. Положення крапки  $S$  у колірному трикутнику задають координатами кольоровості  $r$ ,  $g$ ,  $b$ , які визначають як відношення координат кольору до їхньої суми:

$$\begin{aligned} r &= R / (R+G+B); \\ g &= G / (R+G+B); \\ b &= B / (R+G+B). \end{aligned} \quad (6.16)$$

Оскільки координати кольоровості зв'язані співвідношенням (6.17):

$$r + g + b = 1, \quad (6.17)$$

тобто лінійно залежні, то для повної характеристики кольору  $S$  використовують третю координату, рівну сумі коефіцієнтів кольору. Таким чином, два коефіцієнти кольоровості в сукупності із сумою координат кольору дають кількісну характеристику кольору.

Однак у системі RGB не всі реальні кольори можна одержати відомістю трьох основних кольорів, оскільки в деякому спектральному діапазоні питомі координати кольору  $r$ ,  $g$ ,  $b$  виражаються негативними числами.

Наявність негативних координат для реальних квітів у системі RGB незручно в обчислювальній роботі, тому МКО стандартизувала систему XYZ із прямокутним колірним графіком, у якій основні кольори не є реально існуючі й криві додавання (спектральні залежності питомих координат) не мають ділянок з негативними значеннями.

Основні кольори обрані в такий спосіб, що крива  $y(x)$  подібна кривій відносної спектральної ефективності ока. У цій системі всі реальні кольори попадають усередину колірної трикутника.

Колірне рівняння в системі XYZ записують у вигляді:

$$S = X_0 X + Y_0 Y + Z_0 Z, \quad (6.18)$$

де  $X, Y, Z$  – координати кольору, а  $X_0, Y_0, Z_0$  – одиничні вектори основних кольорів.

Координати кольоровості в системі XYZ визначають аналогічно їхньому визначенню в системі RGB:

$$\begin{aligned} x &= X / (X+Y+Z); \\ y &= Y / (X+Y+Z); \\ z &= Z / (X+Y+Z). \end{aligned} \quad (6.19)$$

$$\text{Умова:} \quad x + y + z = 1 \quad (6.20)$$

дозволяє графічно зображувати кольоровість у декартових координатах  $x, y$  на колірному графіку.

На колірному графіку нанесені лінії спектрально-чистих кольорів, постійного колірної тону й рівної чистоти кольору. Лінія спектрально-чистих кольорів являє собою криву від 380 нм до 700 нм. Відрізок прямої, що з'єднує крапки 380 нм і 700 нм, відповідає пурпурним тонам, які відсутні в спектрі. Крапка білого кольору з координатами кольоровості 0,310 1 і 0,316 3 позначена буквою С.

Лінії постійного колірної тону проходять від крапки С до крапок спектрально-чистих кольорів. Лінії рівної чистоти кольору зображені на графіку у вигляді замкнутих кривих. Різниця значень чистоти кольору двох сусідніх кривих становить 10. Отже, якщо відомий спектр відбиття матеріалу, відомий спектральний розподіл енергії джерела світла й функції додавання кольорів для «стандартного» спостерігача, стає можливим визначення координат кольору й кольоровості, які однозначно визначають колір предмета при заданих умовах спостереження.

Крім розглянутих двох можливостей визначення кольору за координатами кольору  $X, Y, Z$  і координатам кольоровості  $x, y, z$  у сукупності з координатою кольору  $Y$ , існує можливість визначення кольору за колірним тоном  $H$ , чистотою кольору  $P$  і яскравістю  $Y$ .

Колірний тон характеризують переважальною довжиною хвилі  $H$ , тобто довжиною хвилі, що відповідає максимуму відбиття на спектрі відбиття зразка.  $H$  може бути визначена на колірному графіку, по заданим координатам кольоровості  $(x, y)$  даного зразка (крапка F). Для цього крапку білого кольору С у центрі графіка кольоровості з'єднують прямою лінією із крапкою F  $(x, y)$ ,

потім цю пряму продовжують до лінії спектральночистих кольорів. Отримана крапка перетинання відповідає домінуючій довжині хвилі або колірному тону даного зразка.

Чистоту кольору  $P$  визначають відношенням фотометричної яскравості монохроматичного випромінювання й загальної яскравості випромінювання. На колірному графіку величину чистоти кольору  $P$  визначають із відношення відстані від крапки  $C$  до крапки з координатами кольоровості даного зразка до довжини відрізка, проведеного через крапку  $C$  и крапку  $F$  до лінії спектрально-чистих кольорів. Яскравість або світлота  $L$  характеризує кількість відбитого зразком світла й чисельно дорівнює значенню координати кольору  $Y$ , тобто  $L = Y$ .

Більшість пігментованих систем являють собою непрозорі, сильнорозсіюючі середовища, тому основною вихідною інформацією при кількісному вимірі кольору пігментованих матеріалів є їхні спектри дифузійного відбиття.

Спектральні залежності коефіцієнтів дифузійного відбиття аналізованих пігментів можуть бути отримані за допомогою спектрофотометрів для дослідження в оптичному діапазоні довжин хвиль 400–750 нм типу СФ-10, СФ-14, СФ-18, СФ-26, Specord M40, N S800. Завданням експериментального кількісного визначення кольору пігментів є розрахунок координат кольору, координат кольоровості, колірного тону, чистоти кольору та яскравості в стандартній колориметричній системі XYZ.

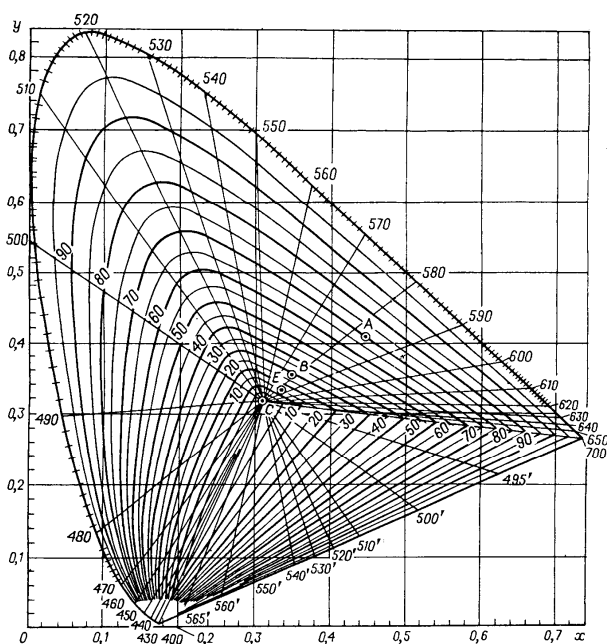


Рисунок 6.1 – Графік кольору в системі XYZ

## 7 ОСНОВНІ МЕТОДИ СИНТЕЗУ Й ОБРОБКИ ПІГМЕНТІВ

Специфіка пігментних виробництв полягає в тому, що для одержання якісного пігменту недостатньо витримати тільки хімічний склад продукту. Пігмент повинен мати строго певну будову кристалів (аж до заздалегідь обумовленого ступеня дефектності), певною формою частинок і дисперсним складом, а також певною структурою й характером поверхні частинок. Умовно можна виокремити три основних способи одержання пігментів.

1. Осадження з водяних розчинів. Для формування нерозчинного продукту застосовуються обмінні й окислювально-відновні реакції, реакції гідролізу й комплексоутворення.

2. Спосіб прокалювання. Використають різні реакції у твердій фазі або на границі роздязнула тверде тіло – газ. Одержують пігменти конденсацією з газової фази після окислювання або гідролізу.

3. Осадково-прокалювальний спосіб. Використовують реакції в розчинах і у твердій фазі. Часто при осадженні утворюється пігмент тільки необхідного хімічного складу, тому для одержання кристалів із заданою структурою застосовують прокалювання (літопон). У деяких випадках при прокалюванні формується й склад, і структура кристалів (титан (IV) оксид).

Спосіб осадження характеризується порівняно низкою енергоємністю, але більшими обсягами хімічно забруднених стічних вод. Спосіб прокалочний має високу енергоємність, але дає менша кількість стоків. Осадочно-прокалочний спосіб синтезу пігментів має недоліки попередніх способів, але в деяких випадках виявляється єдино можливим. Апаратурне оформлення цього способу найскладніше. Іноді як окремий спосіб виокремлюють термічні методи, що примикають до прокалочного методу. Багато пігментів одержують шляхом окислювання в рідкій (залізна лазур, жовтий залізно-оксидний пігмент) або разовий (цинкові білила) фазах. Залежно від характеру реакційного середовища (водяний розчин або газова фаза) ці методи включаються в прокалочний спосіб або осадження.

### 7.1 Процеси кристалізації пігментів

У всіх методів одержання пігментів є деякі загальні риси, зокрема фазові переходи. Істотну роль у будь-якому методі грає кристалізація. Незважаючи на значні розходження в кінетиці процесів, основні закономірності кристалізації з розчинів дотримуються, як і при кристалізації з розплаву або з газової фази.



Необхідна умова осадження – перевищення концентраціями реагуючих іонів добутку розчинності продукту реакції; починається процес утворення в розчині (розплаві) агрегатів молекул продукту (агрегація). Агрегати є зародками нової фази. Молекули в їхньому складі розташовані хаотично, що термодинамічно не вигідно. Через це відбувається мимовільна орієнтація молекул і з'являється далекий порядок у їхньому розміщенні, що перетворює первинний агрегат у кристал.

Форма частинок продукту й ступінь його кристалічності залежать від співвідношення швидкостей процесів агрегації та орієнтації. Швидкість агрегації залежить здебільшого від пересичення  $\Pi$  й визначається як відношення перевищення розчинності речовини до його розчинності:

$$\Pi = (C - C_s)/C_s, \quad (7.1)$$

де  $C$  – концентрація речовини;  $C_s$  – розчинність. Частіше використовують величину ступеня пересичення  $Q$ :

$$Q = C/C_s, \text{ так що } Q - 1 = (C - C_s)/C_s \quad (7.2)$$

Зі збільшенням пересиченості росте швидкість агрегації, що залежить від природи пігменту й насамперед від полярності молекул. Чим остання вище, тим більше швидкість орієнтації. Розмір кристалів, що утворюються, пропорційний пересиченню й в'язкості розчину:

$$R = k\eta\mu (Q - 1) \quad (7.3)$$

де  $R$  – розмір кристалів;

$k$  – константа;

$\eta$  – в'язкість розчину.

Докладний аналіз термодинаміки кристалізації приводить до наступного рівняння (для кристалів кубічної форми):

$$R_k = (4 \sigma M)/\rho (\mu_2 - \mu_1) \quad (7.4)$$

де  $R_k$  – критичний розмір кристалів;

$\sigma$  – поверхневий натяг на межі розподілу фаз;

$M$  – молярна маса речовини, що кристалізується;

$\mu_2, \mu_1$  – хімічні потенціали речовин у розчині й твердій фазі;

$\rho$  – щільність твердої фази.

Якщо  $R > R_k$ , відбувається процес росту кристалів, якщо  $R < R_k$ , кристали розчиняються. При підставленні значень хімічних потенціалів для насиченого розчину за даного з відомого співвідношення  $\mu = \mu_2 + RT \cdot \ln a$ ,

де  $\mu$  – стандартний хімічний потенціал;  $R$  – газова постійна;  $T$  – температура,  $a$  – активність речовини одержуємо

$$\mu_R - \mu_0 = -RT \cdot \ln a; \quad (7.5)$$

$$\mu_S - \mu_0 = -RT \cdot \ln a; \quad (7.6)$$

$$\mu_2 - \mu_1 = \mu_R - \mu_S = RT \cdot \ln(a_R/a_S); \quad (7.7)$$

$$R_k = (4 \sigma M) / \rho RT \cdot \ln(a_R/a_S), \quad (7.8)$$

де індекси  $R$  і  $S$  ставляться до заданого й насиченого розчинів.

За допомогою отриманого рівняння можна інтерпретувати деякі спостережувані на практиці особливості кристалізації.

Відомо, що при визріванні опадів пігментів відбувається зменшення їхньої полідисперсності. Імовірно, що при цьому кристали з  $R < R_k$  розчиняються, унаслідок чого збільшується пересичення й відбувається ріст кристалів із  $R > R_k$ . Наявність кінцевого значення  $R_k$  пояснює нерідко спостережувану стабільність пересичених розчинів і ефективність застосування зародків, що грають роль центрів кристалізації. Зародками кристалізації можуть бути частинки сторонньої речовини й неоднорідності стінок посудини.

У зворотній залежності розмірів кристалів від температури обґрунтовується емпіричне правило, що говорить, що зі збільшенням температури дисперсність осаду підвищується. З рівняння виходить, що між розмірами кристалів і поверхневим натягом існує прямий зв'язок. Дійсно, якщо при осадженні можливе утворення аморфної форми речовини з низьким значенням  $\sigma$ , то осадки виходять надзвичайно малодисперсними (синтез жовтого залізооксидного пігменту, осадження метатитанової кислоти). Для попередження утворення аморфних осадів процес осадження ведуть у присутності заздалегідь приготовлених зародків.

## 7.2 Регулювання дисперсності й форми частинок

При синтезі пігментів за допомогою осадження можна регулювати форму й розмір частинок шляхом зміни концентрацій і порядку змішання розчинів вихідних речовин, зміни температури, а також введенням зародків і ПАР. Механізм дії ПАР при кристалізації полягає у їхній адсорбції на поверхні кристалів, що зменшує швидкість росту останніх. При незмінній швидкості агрегації це веде до збільшення дисперсності осаду. В окремих випадках додавання домішок ПАР, особливо іоногенних, навпаки, веде до укрупнення кристалів. Це пояснюється утворенням на поверхні кристалів хемосорбційних шарів ПАР, що зменшують розчинність кристалів і, внаслідок цього, ступеня пересиченості розчину. Тому для регулювання розміру частинок пігментів під

час синтезу переважно використовують ПАР, не здатні до хемосорбції, переважно неіоногенні. Концентрація ПАР повинна бути трохи вище критичної концентрації мицелоутворення. Додавання ПАР дає змогу синтезі дозволяють не тільки регулювати дисперсність пігменту, але й істотно полегшувати подальші операції фільтрації й сушіння пігментів за рахунок зменшення гідрофільності їхньої поверхні.

Раніше вказувалося на прогресивність застосування фляшингу при одержанні пігментованих матеріалів. Одна з головних переваг фляшингу – виключення процесу сушіння. Крім великої витрати енергії (сушіння, поряд із прогартовуванням – найбільш енергоємні процеси в технології пігментів); при сушінні нерідко відбувається укрупнення кристалів. Це пов'язано з тим, що вологий осад пігменту принципово не відрізняється за фазовим станом від суспензії пігменту в пересиченому розчині, з тією лише різницею, що обсяг кристалічної фази вище обсягу розчину. Під час сушіння відбувається подальший ріст кристалів, завдяки різкій перевазі процесу росту над агрегацією. Дисперсність пігменту при сушінні зменшується й завдяки утворенню агрегатів кристалів. Якщо пігмент піддається не тільки сушінню, але й прокалюванню, імовірність агрегації збільшується. До того ж при прокалюванні можливе зрощення кристалів з утворенням міцних полікристалітів. Особливо характерно це для червоного оксиду заліза. Наявність більших агрегатів і зрослих кристалів сильно утрудняє подальше здрібнювання пігментів.

Інтенсифікація сушіння шляхом використання апаратів із киплячим і фонтанувальним шаром дозволяє зменшити час сушіння, а іноді й температуру сушіння, що, зі свого боку, зменшує ступінь агрегації й розміри агрегатів, полегшує здрібнювання й диспергування пігментів.

Стадія здрібнювання (розмолу) має особливе значення при виробництві природних пігментів (охри, суріку, мумії, природних наповнювачів). Ці пігменти одержують шляхом розмелення природної сировини, тому при синтезі немає можливості регулювати розміри часток. Багато показників покриттів (захисні й декоративні) поліпшуються при мікронізації пігментів і наповнювачів. У випадку синтетичних пігментів, особливо отриманих шляхом осадження, необхідності в надтонкому здрібнюванні немає. Зазвичай синтетичні пігменти містять не більше 0,1–0,5 % часток (або їхніх агрегатів) розмірами більше 40 мкм і 98–100 % часток розміром не більше 1–2 мкм. Зазвичай природні пігменти включають у свій склад усього 50–80 % частинок розмірами менш 10 мкм. Мікронізовані природні пігменти містять 98–100 % часток розмірами до 5 мкм. Застосування мікронізованих наповнювачів

дозволяє в значній мірі замінити ними більш дорогі пігменти в складі лакофарбових композицій.

Мікронізація природних пігментів і наповнювачів вимагає застосування двоступінчастих схем здрібнювання, що полягають у тонкому мливі на кульовому або роликовому млині, найчастіше в замкнутому циклі із сепарацією, з подальшим надтонким здрібнюванням на струминному млині. У процесі мікронізації часто застосовують ПАР як для полегшення здрібнювання завдяки розклинувальній дії ПАР, так і для модифікації поверхні пігменту. Досить прогресивним методом модифікації поверхні пігменту є механохімічне щеплення полімерних ланцюгів до поверхні пігменту, що може бути проведена в процесі мікроздрібнювання.

Для підвищення продуктивності млинів обов'язкова сепарація продуктів розмолу з поверненням на повторний розмол грубодисперсної фракції. Сепарацію частинок здійснюють у різних повітряних і гідравлічних сепараторах, зазвичай циклонного типу.

Пігменти мають низку випускних форм: водні пасти, компактні шматки, порошкоподібні. Останні бувають звичайні й мікронізовані. Для виключення пилоутворення при використанні через високу токсичність свинцеві білила роблять у вигляді водної пасти. Порівняно легко диспергуючі пігменти, наприклад, свинцеві крони, поставляють у вигляді компактної пасти (шматків). Очевидно, у майбутньому варто очікувати збільшення частки пігментів, що поставляють у вигляді водних паст, для використання під час фляшингу, а також частки мікронізованих пігментів.

### **7.3 Екологічні аспекти виробництва пігментів**

У виробництвах неорганічних пігментів широко використовують з'єднання важких металів, що володіють високою токсичністю. Крім того, пил більшості пігментів здатен викликати легеневі захворювання типу пневмоконіозів. Тому необхідно здійснювати повну герметизацію трубо-проводів і апаратів у виробництві пігментів. Варто прагнути (якщо це можливо) до проведення процесів під невеликим вакуумом, для запобігання витоків з апаратів. Повинні бути зведені до мінімуму неавтоматизовані процеси завантаження й розфасовки пило утворюючих речовин. Усі місця роботи людей, де можливе виділення токсичних газів, пар і аерозолів, повинні бути постачені місцевою вентиляцією. Припливна й витяжна вентиляція повинні забезпечувати достатню кратність повітрообміну у виробничих приміщеннях, для того щоб концентрація отруйних пар, газів і аерозолів не перевищувала припустимих норм.

Крім загальних заходів щодо створення безпечних умов праці, велике значення має розробка нових технологічних прийомів, що усувають можливе виникнення шкідливих для людини впливів. Наприклад, при виробництві кронів як сировина застосовують натрій та калій біхромати. При завантаженні їх у бак для готування розчину можливе утворення пилу, що викликає отруєння організму й робить руйнівну дію на хрящі (вуха, ніс). Для попередження профзахворювань застосовують вимивання біхроматів із тари (барабанів) струменем води, що дає змогу виключити пилоутворення й оздоровлює умови праці робітників. Зазначене однаково стосується не тільки виробництва, але й застосування пігментів. Наприклад, пил свинцевих кронів у разі влучення в шлунок викликає отруєння. Способи боротьби із цим видом отруєння такі: поліпшення вентиляції в цехах по застосуванню пігментів, установка місцевих отсосов, удосконалювання спецодягу, засобів захисту органів подиху й шкіри, перехід на виробництво кронів у вигляді водних паст для фляшингу. Останній спосіб найефективніший, оскільки ефективна, тому що виключає утворення токсичного пилу в місцях застосування пігментів. Використання керованого синтезу свинцевих кронів дає змогу одержувати пігменти, не утримуючу або маловмісні найбільш дисперсну фракцію свинцевого крона, добре розчинну в шлунковому соку. Тому промислове впровадження малотоксичних свинцевих кронів - радикальний засіб поліпшення праці на місцях застосування пігментів.

Зазначене положення стосується не тільки до охорони праці, але й до охорони навколишнього середовища. У процесі проектування нових і експлуатації існуючих підприємств повинні враховуватися питання охорони праці й навколишнього середовища. Усі підприємства необхідно постачити очисними спорудженнями.

У зв'язку прийняттям протоколу Європейського парламенту REACH в Україні посилені вимоги до екологічної безпеки лакофарбових матеріалів як з точки зору заборони виробництва матеріалів з високим вмістом легколетких органічних сполук, так і вмісту у лакофарбових матеріалах свинцю.

## **8 ХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ. ГРУПА ЖОВТИХ ПІГМЕНТІВ**

Група жовтих, помаранчевих, червоних та коричневих пігментів представлена переважно двома класами хімічних сполук – хроматами металів і оксидами заліза з різним ступенем гидратованості.

Хромати різних металів (свинцю, цинку, стронцію тощо), відомі під загальною назвою крона, і залізооксидні пігменти (природні й синтетичні) є найпоширенішими хроматичними пігментами. Це обумовлено їх високими

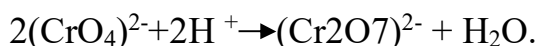
пігментними властивостями, достатньою відпрацьованістю технології одержання, порівняно невисокою вартістю більшості з них.

Останніми роками спостерігається загальна тенденція до ширшого використання в лакофарбовій технології синтетичних залізооксидних пігментів. Це пояснюється їхньою нетоксичністю й можливістю одержання з недефіцитної сировини пігментів широкої гами кольорів. Проводяться роботи з їхнього модифікування з метою додання їм протикорозійних властивостей.

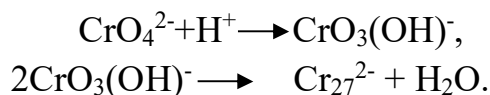
### 8.1 Крони. Загальна характеристика

Нерозчинні або погано розчинні у воді солі, у кристалічних решітках яких утримуються іони  $\text{CrO}_4^{2-}$ , що обумовлюють їхній колір, одержали надзвичайне поширення як неорганічні пігменти. Залежно від катіона, що входить до складу з'єднання, розрізняють свинцеві, цинкові, стронцієві, барієві, кальцієві, калій-барієві й інші крони. Найширше поширення в промисловості одержали свинцеві й цинкові крона.

Колір всіх хроматів, що визначається широкою смугою поглинання хромат-іона в короткохвильовій області видимої області спектра, змінюється від лимонно-жовтого до червоного. На колір хроматів впливає катіон, що входить у їхній склад, і кристалічна структура. Це дає можливість одержувати крони з надзвичайно різноманітними відтінками. Незалежно від методу одержання й використовуваної сировини, хром до складу кронів входить тільки у вигляді хромату-іона, хоча у водному розчині й спостерігається рівновага, що залежить від рН:



Ця реакція є результатом процесів, що перебігають послідовно: протонювання хромат-іонів і з такою димеризацією:



Оскільки добуток розчинності хроматів таких металів, як свинець, стронцій, барій, менше, ніж відповідних біхроматів, в осад випадають саме хромати.

Свинцеві й цинкові крони – токсичні продукти. Особливу небезпеку представляє наявність пилу у виробничих приміщеннях. ПДК свинцю в повітрі робочої зони  $0,01 \text{ мг/м}^3$ . Ретельного очищення вимагають і стічні води, зміст  $\text{Cr}^{6+}$  у яких не повинен перевищувати  $0,1 \text{ мг/л}$ . Основним способом очищення стічних вод від іонів  $\text{CrO}_4^{2-}$  є відновлення  $\text{Cr}^{6+}$  до  $\text{Cr}^{3+}$  із подальшим осадженням хрому у вигляді гідроксиду.

## 8.2 Залізооксидні пігменти. Загальна характеристика

До групи залізооксидних пігментів належать оксид заліза (III) різного ступеня гидратованості, синтетичного або природнього походження.

Жовтий, червоний або коричневий колір оксиду або гидроксидів заліза (III) обумовлений інтенсивною смугою поглинання з коротко хвильової частини видимої області спектра, викликаной Пз-переходом. Розширення смуги поглинання на всю видиму область спектра спостерігається для чорного залізооксидного пігменту. Розширення смуги поглинання світла обумовлено переходом електрона з катіона більше низького ступеня окиснювання на катіон більше високого ступеня окиснювання.

## 8.3 Крони свинцеві. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, хімічні основи синтезу та технологія виробництва пігментів

### 8.3.1 Хімічний склад

Свинцевими кронами називають хромати або сульфохромати свинцю загального складу  $PbCrO_4 - nPbSO_4$  або оксихромат складу  $PbCrO_4 - PbO$ . Відповідно для лимонних кронів  $n = 0,2-1,0$ , для жовтих  $n = 0,4-0,1$ .

### 8.3.2 Кристалічна структура

Хромат свинцю, що входить до складу свинцевих кронів, може кристалізуватися в трьох кристалічних поліморфних модифікаціях – ромбічній, що має лимонний колір, моноклінній – жовтого кольору – і тетрагональній червоного кольору. Значна відмінність кольору тетрагональної модифікації від ромбічної та моноклінної пояснюється тим, що дві останні модифікації належать до нижчої категорії симетрії, а тетрагональна – до середнього типу та й властивий батохромний зсув поглинання у видимій області спектра.

Ромбічна модифікація хромату свинцю метастабільна при нормальних умовах. Для її стабілізації хромат свинцю соосаждують із сульфатом. Ізоstrukturні сульфат і хромат свинцю внаслідок явища ізоморфізму, при осадженні утворюють змішані кристали. Сульфат свинцю, як і його хромат, кристалізується в моноклінній і ромбічній модифікаціях, до того ж ромбічна модифікація стабільна. При змісті сульфату свинцю 20 % (ваг.) і більше крон кристалізується (в разі дотримання відповідних умов) у стабільній ромбічній модифікації лимонного кольору. Відповідно до цього для лимонних кронів  $n = 0,2-1,0$ , для жовтих  $n = 0,4-0,1$ .

### 8.3.3 Властивості

Вплив хімічного складу свинцевих кронів на їхній колір ілюструється даними таблиці 8.1.

Хімічний склад	X	Y	Z	x	y	l, нм	P, %
2PbCrO <sub>4</sub> ·PbSO <sub>4</sub>	70,46	74,26	13,69	0,444	0,468	576	83,5 85,1
4PbCrO <sub>4</sub> ·PbSO <sub>4</sub>	69,07	70,93	11,19	0,456	0,469	577	86,5 90,2
13PbCrO <sub>4</sub> ·PbSO <sub>4</sub>	66,20	62,26	9,41	0,480	0,451	580	
PbCrO <sub>4</sub> ·PbO	37,83	22,69	9,58	0,497	0,376	593	

Недоліком свинцевих кронів є їх здатність змінювати колір під дією світла. Фотохімічні процеси в хроматі свинцю, що викликають зміну його світлоти, характеризуються нерівномірною у часі зміною коефіцієнтів відбиття на різних ділянках видимої області спектра: спочатку в діапазоні довжин хвиль 640–700 нм відбувається зменшення коефіцієнта відбиття, потім переважає його зменшення в діапазоні довжин хвиль 520–640 нм, потім знову переважають зміни в довгохвильовій області. Це висвітлюється й у зміні координат кольоровості. Для жовтого свинцевого крона, що містить сульфат свинцю, зміна коефіцієнта відбиття в діапазоні довжин хвиль 500–640 нм менш яскраво виражена. Подібні зміни оптичних властивостей пігменту пояснюються перебіганням низки процесів. Насамперед, це окиснювально-відновний процес, унаслідок якого в поверхневих шарах кристалічних ґрат відбувається нагромадження іонів Cr<sup>3+</sup> і Pb<sup>4+</sup>. Цей процес супроводжується батохромним ефектом, оскільки, якщо колір хромату обумовлений електронним переходом із переносом заряду, тобто переходом електрона з ліганду на іон металу в іоні CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, та поява іонів Cr<sup>3+</sup>, що мають неспарені 3d<sup>3</sup> електрони, дає можливість здійснення d-d-переходів. Унаслідок розщеплення основного стану на три рівні. Більша частина з'єднань Cr<sup>3+</sup> має смугу поглинання в діапазоні 500–700 нм, що й викликає при опроміненні зсув відтінків хроматів свинцю від жовтого через червоний до зеленого. На зміну кольору пігменту впливає також поява іонів свинцю різного ступеня окиснення й частковий перехід деякої кількості ромбічної модифікації хромату свинцю в моноклінну, ніж викликане й деяке розходження в зміні кольору чистого хромату й сульфурхромату свинцю.

Ступінь зміни кольору кронів під дією атмосферних чинників залежить від застосовуваної плівкоутворювальної речовини й збільшується з ростом здатності останньої до окиснення. Найбільша зміна кольору кронів при опроміненні спостерігається в середовищі алкидних і олійних плівкоутворювачів.



Для підвищення світлостійкості рекомендується модифікувати свинцеві крона з'єднаннями алюмінію, титану, кремнію, барію, олова, стронцію, сурми, марганцю, вісмуту, гафнію, торію, ніобію, танталу, впроваджуючи їх у кристалічні ґрати або осаджуючи на поверхні у вигляді гідроксидів. З'єднання кремнію рекомендується наносити на поверхню пігменту у вигляді аморфного оксиду. Це, поряд із підвищенням світлостійкості, збільшує термічну й хімічну стійкість пігменту. Свинцеві крони змінюють колір під дією сірчистого газу й сірководню. Для підвищення стійкості кронів до цих газів теж застосовують різні методи модифікування. Основні фізико-технічні властивості свинцевих кронів наведені в таблиці 8.2.

Таблиця 8.2 – Основні фізико-технічні властивості свинцевих кронів

Показники	2PbCrO <sub>4</sub> -PbSO <sub>4</sub>	4PbCrO <sub>4</sub> -PbSO <sub>4</sub>	13PbCrO <sub>4</sub> -PbSO <sub>4</sub>	PbCrC <sub>4</sub> PbO
Щільність кг/м <sup>3</sup>	6 000	6 000	6 000	6 000
Насипний об'єм, м <sup>3</sup> /кг	1,81-10 <sup>3</sup>	3,2-12 <sup>3</sup>	0,76-10 <sup>3</sup>	0,93-10 <sup>3</sup>
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	–	9,4-15	–	–
pH водної витяжки	5,0-7,5	5,0-7,5	5,0-7,5	8,5
Олієємкість, г/100 г	10-25	10-25	10-25	6-12
Укривісткість, г/м <sup>2</sup>	60	60	40-60	45
Термостійкість, °С	300	250	150	150

#### 8.3.4 Застосування

Жовті й лимонні свинцеві крони використовують для одержання емалей, ґрунтівок і фарб як холодного, так і гарячого твердіння. Вони застосовуються також для виробництва поліграфічних фарб, фарбування пластмас і шкіри. Жовтогарячий свинцевий крон використовується переважно для одержання протикорозійних ґрунтівок і емалей.

#### 8.3.5 Одержання

Основний метод одержання свинцевих кронів – осадження пігментів з водних розчинів або водних суспензій реакційноздатних з'єднань. Свинець вмісними вихідними розчинами слугують розчини нітрату, основного нітрату, основного нітрату-нітриту, ацетату й основних ацетатів свинцю різної основності. Можна використати також суспензії високоосновного ацетату,

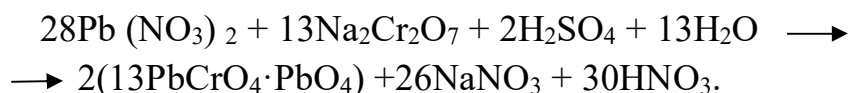
хлороксиду й високодисперсного свинець (II) оксиду. Осадження здійснюється розчинами біхромату або хромату натрію. Для одержання сульфохроматів свинцю до складу розчину вводять також сірчану кислоту або сульфат натрію.

Свинцеві крони одержують також шляхом диспергування свинець (II) оксиду у воді з подальшим введенням у цю суспензію хромового ангідриду, азотної кислоти й сульфату натрію або сірчаної кислоти. Відомий і електрохімічний спосіб одержання з використанням як осаджувача хромового ангідриду й сірчаної кислоти, а як джерела іонів свинцю – свинцевого анода, що розчиняється.

Оскільки при синтезі лимонних і жовтих свинцевих кронів у розчині втримується значно більше біхроматів-іонів, ніж сульфат-іонів, при осадженні утвориться продукт, кристалічні грати якого внаслідок ізоморфізму відповідають змішаним кристалам двох ізоструктурних речовин, що мають загальний катіон і аніони із близькими іонними радіусами. Рівновага реакцій хромату-іона з утворенням сульфохромат-іона дуже сильно залежать від рН і концентрації, навіть незначна зміна кислотності й вмісту сульфат-іонів у розчині викликає сильну зміну кольору й низки інших фізико-технічних властивостей пігменту.

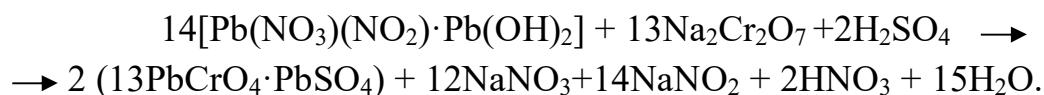
Процеси одержання свинцевих кронів описуються такими сумарними реакціями:

1. Одержання жовтого свинцевого крона із середнього нітрату свинцю:



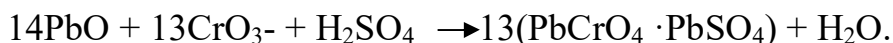
Азотна кислота, що утворюється при перебіганні реакції, зв'язується карбонатом кальцію. Оптимальна кислотність при осадженні  $p = 5,5-6,0$ , температура  $20-30^\circ\text{C}$ , надлишок солі свинцю.

2. Одержання жовтого свинцевого крона з основного нітрат-нітриду свинцю:



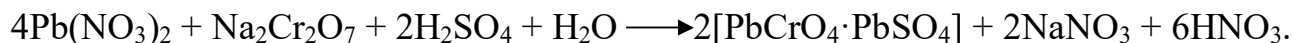
Температура при осадженні  $60-70^\circ\text{C}$ . Оптимальна кислотність при осадженні  $p = 5,5-6,0$ , надлишок солі свинцю.

3. Одержання жовтого свинцевого крона з оксиду свинцю (II) і хромового ангідриду:

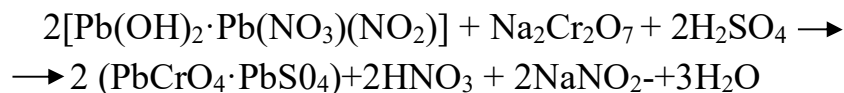


Для активації оксиду свинцю додається невелика кількість азотної кислоти.

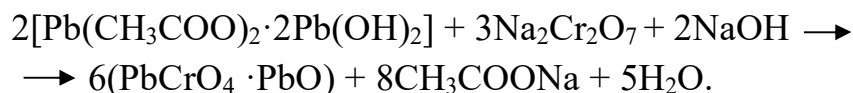
4. Одержання лимонного крона із середнього нітрату свинцю:



5. Одержання лимонного крона з основного нітрат-нітриту свинцю:



6. Одержання жовтогарячого крона із двухосновного ацетату свинцю:



Незалежно від основности ацетату, одержання жовтогарячого свинцевого крона, що є оксихроматом свинцю, який кристалізується в тетрагональній модифікації, можливо лише при  $\text{pH} > 9$ . Процес осадження проводять при температурі 80–90 °С.

### 8.3.6 Свинцево-молібдатний крон

Свинцево-молібдатний крон за хімічним складом є ізоморфною сумішшю хромату, сульфату й молібдату свинцю. Червоний або жовтогарячий колір свинцево-молібдатного крона обумовлений наявністю в його складі хромату свинцю в тетрагональній кристалічній модифікації. Найчастіше одержують червоний свинцево-молібдатний крон складу



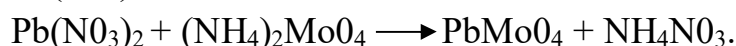
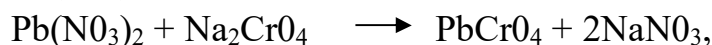
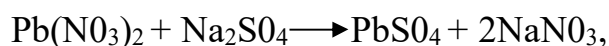
Нижче у таблиці 8.3 наведені фізико-технічні властивості свинцево-молібдатного крона.

Таблиця 8.3 – Фізико-технічні властивості свинцево-молібдатного крона

Показник	Значення	Показник	Значення
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	5 500–5 600	X	32,75
Насипний обсяг, м <sup>3</sup> /кг	1,2–10 <sup>3</sup>	Y	24,07
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г	12,4	Z	6,81
		x	0,543
рН водної витяжки	6,6–7,5	y	0,356
		λ, нм	601
Олієємність, г/100 г	20-23	P, %	74,8
Укривистість, г/м <sup>2</sup>	20		

Свинцево-молібдатний крон – єдиний неорганічний пігмент, що володіє чистим червоним кольором, і широко застосовується для одержання різних емалей, типографських фарб і для фарбування пластмас.

Свинцево-молібдатний крон одержують спільним осадженням хромату, сульфату й молібдату свинцю:



Соосаження із сульфатом використовується для виключення утворення в процесі синтезу стійкої моноклінної модифікації. Соосаження з молібдатом необхідно для здійснення поліморфного перетворення первинної ромбічної модифікації, що утвориться, в метастабільну, лимонного кольору, а потім у червону тетрагональну.

### 8.3.7 Цинкові крони

Цинкові крона містять калій і за складом відповідають формулі:  $4\text{ZnO} \cdot x \text{CrO}_3 \cdot 0,25 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , де  $x = 4-2,5$ . Цинкові крони, застосовувані для протикорозійних ґрунтовок по чорним і кольоровим металам, є основними хроматами цинку. Найбільш застосовуються триосновний і чотириосновний хромати цинку.

Цинкові крони одержують обробкою попередньо диспергованого у воді оксиду цинку розчином біхромату калію.

У цей час найбільше значення мають ґрунтувальні цинкові крони (триоксі- й тетраоксіхромати цинку). Хромат цинку й калію складу  $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  характеризується фізико-технічними властивостями, наведеними в таблиці 8.4.

Таблиця 8.4 – Фізико-технічні властивості  $4\text{ZnO} \cdot 4\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Показник	Значення	Показник	Значення
Щільність, кг/м <sup>3</sup>	3 500	X	67,13
Насипний обсяг, м <sup>3</sup> /кг	1,6–10~3	Y	73,04
pH водної витяжки	6,5	Z	14,56
Олієємність, г/100 м	20–30	$\lambda$ , нм	574

Хромати цинку й калію застосовуються для виготовлення емалей і художніх фарб.

Цинкові крони не можна застосовувати для одержання водорозчинних та воднодисперсійних лакофарбових матеріалів через їхню помітну розчинність у воді й високу реакційну здатність. При введенні у водорозчинні матеріали цинкові крони викликають їхню желатинізацію.

#### **8.4 Природні залізооксидні пігменти. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, технологія виробництва пігментів**

Мінерали й породи, колір яких обумовлений наявністю в їхньому складі оксиду заліза (III), здавна застосовуються як пігменти. Колір природних пігментів і інших фізико-технічних показників обумовлені ступенем гідратованості оксиду, кристалічною структурою, наявністю тих або інших домішок. Унаслідок мінливості складу, а отже, і властивостей ці пігменти поступово замінюють синтетичними. Однак невисока вартість природних залізооксидних пігментів, їх атмосферо- та світлостійкість, хімічна інертність і нетоксичність обумовлюють їх широке використання для одержання пігментованих лакофарбових матеріалів.

Природні залізооксидні пігменти можна використовувати для одержання пігментованих лакофарбових матеріалів на основі будь-яких плівкоутворювачів. Вони застосовуються для художніх і типографських фарб, фарбування пластмас, будівельних лицювальних і деревно-стружковий матеріалів. Нижче розглядаються найважливіші природні залізооксидні пігменти.

**1. Залізний сурик** – це оксид заліза (III) (75–87 %) з домішками силікату алюмінію й кварцу. Пігмент темно-червоного кольору, одержують тонким розмеленням червоних залізняків або прокалюванням гідрогематитів, бурих залізняків або болотних руд, багатих залізом, із подальшим здрібнюванням.

**2. Мумія** – пігмент червоно-коричневого кольору. Світлі сорти містять 20–35 %  $Fe_2O_3$ , темні – 35–70 %  $Fe_2O_3$ . До складу мумій входять алюмосилікати. Мумії одержують випалом болотних руд, високозалізистих бокситів і гідрогематитів з подальшим розмеленням і сепарацією.

**3. Вохра** – пігмент, що має колір від світло- до темно-жовтого; лесеє. Вохри за хімічною природою являють собою каолін, пофарбований гідратованими оксидами заліза. У світлих вохрах утримується 18–21 %  $Fe_2O_3$ , у середніх- 19–27 %, у золотисто-жовтих та темних – 40–85 %. На колір охри значний вплив мають розмір часток і кількість домішок, таких як CaO й MgO.

При прожарюванні вохри при 500–700 °С відбувається дегідратація й руйнування каолінових ґраток. Пігмент здобуває червоний колір.

**4. Сієна** – пігмент, по властивостях близький до вохри. Має більше виражений коричневий відтінок. На відміну від охри, у сієні присутні колоїдна кремнієва кислота й оксид марганцю. Оксид заліза (III) у її складі має більший ступінь гідратованості. Лесуюча здатність у сієни яскравіше виражена, ніж у вохри. Прожарена при 500–700 °С сієна називається «сієна палена» й має червоний колір. Сієна застосовується у складі художніх фарб.

**5. Умбра** – коричневий пігмент, близький за складом до вохри. Коричневий колір обумовлений наявністю в складі умбри від 6 % до 16 % МпО. Умбру застосовують для художніх і типографських фарб.

Для художніх і типографських фарб використовується також марганцева коричнева, що є здрібненою й збагаченою марганцевою рудою зі змістом 10–20 % МгО, і касельська коричнева, що представляє собою буре вугілля, що становить оксиди заліза.

**6. Залізна слюдка** – протикорозійний пігмент із частинками у вигляді пластинок сірого кольору із дзеркально-слюдяним блиском. Утримується у відходах магнітного збагачення залізних руд. У складі залізної слюдки більше 96 %  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Пластинки завтовшки до 5 мкм і завдовжки до 60 мкм утворюють у плівці черепичне перекривання, армують плівку, відбивають промені й затримують проникнення газів і води. При тонкішому здрібнюванні залізна слюдка переходить у червоний сурик.

### **8.5 Синтетичні залізооксидні пігменти. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, технологія виробництва пігментів**

Жовтий залізооксидний пігмент за хімічною природою є гідратом оксиду заліза складу FeO(OH). Моногідрат оксиду заліза (III) може кристалізуватися в трьох кристалічних модифікаціях:  $\alpha$ -FeO(OH) (гетит), метастабільна  $\beta$ -FeO(OH) і  $\gamma$ -FeO(OH) (лепідокрокит). Як пігмент застосовується, насамперед гетит.

Моногідрат оксиду заліза (III) не розчиняється у воді й оцтовій кислоті. Маючи амфотерні властивості, легко розчиняється в неорганічних кислотах і помітно розчиняється в гарячих концентрованих розчинах КОН або NaOH, утворюючи при цьому ферати калію й натрію – KFeO<sub>2</sub> і NaFeO<sub>2</sub>. Дегідратація пігменту відбувається при 200 °С, при цьому змінюються його оптичні властивості. При 220 °С різко підсилюється червоний відтінок.

Жовтий залізооксидний пігмент має високі пігментні властивості. Він відрізняється високою укривістістю й красячою здатністю, атмосферостійкістю та світлостійкістю. Може застосовуватися для емалей і фарб на основі будь-яких плівкоутворювачів, призначених для одержання покриттів, експлуатованих як усередині приміщень, так і в атмосферних умовах. Крім того пігмент використовується в гумовій промисловості, а також як сировина для синтезу червоного залізооксидного пігменту.

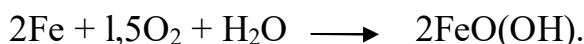
Зазвичай випускається кілька марок жовтого залізооксидного пігменту, що розрізняються за кольором, змістом основної речовини й за дисперсністю. Пігмент містить до 1–1,5 %  $\text{SO}_3$  і його водна витяжка із цієї причини має  $\text{pH} < 7$ . Наявність  $\text{SO}_3$  обмежує застосування пігменту у лакофарбових матеріалах на основі води. Жовтий залізооксидний пігмент одержують унаслідок гідролізу іонів  $\text{Fe}^{3+}$  у кислому середовищі, які утворюються в розчині при окиснюванні іонів  $\text{Fe}^{2+}$  киснем повітря. Іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  у водяних розчинах гідролізовані.

Безпосереднім осадженням гідрату оксиду заліза (III) з розчинів  $\text{Fe}^{3+}$  одержати продукт, що володіє пігментними властивостями не вдається, тому що він неминуче утвориться у вигляді колоїдного осаду, тому процес проводять у розчині солей заліза (II), здійснюючи гідроліз іонів  $\text{Fe}^{3+}$ , що виходять при окиснюванні киснем повітря іонів  $\text{Fe}^{2+}$ :



При підвищенні  $\text{pH}$  швидкість окиснювання збільшується, незважаючи на те, що потенціал окисної реакції стає більше негативним. Це пояснюють чисто кінетичними причинами, оскільки іони  $\text{Fe}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  перебувають у розчині у вигляді комплексів із водою й іоном  $\text{OH}^-$ , а також проміжними процесами утворення пероксидних і гідропероксидних іонів; кінетика процесу визначається проміжними реакціями.

Регулювання при осадженні  $\text{pH}$ , від значення якого залежать багато властивостей одержуваного пігменту, проводиться шляхом введення нейтралізувального агента, яким є аміак або, найчастіше, залізо у вигляді металевого лома. У цьому разі сумарна реакція утворення жовтого залізооксидного пігменту відповідає такому рівнянню:



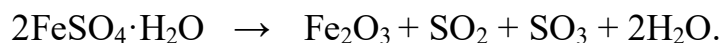
Для виключення утворення колоїдного гідроксиду заліза синтез проводять у присутності зародків, якими слугують частинки гідроксиду заліза (III), отримані окиснюванням гідроксиду заліза (II), осаджуваного звичайним аміаком.

Колір жовтих залізооксидних пігментів залежить від розміру частинок. Пігмент із частинками менше 0,2 мкм має блякло-жовтий колір із зеленуватим відтінком, із частинками 0,3–0,4 мкм – яскраво-жовтий, із частинками 0,5–0,8 мкм – жовтий, що володіє найвищою барвною здатністю. Пігмент із частинками більше 2 мкм має темно-жовтий колір із червонуватим відтінком. Для одержання пігменту із частинками оптимального розміру (0,4–0,6 мкм) уводять зародки в кількості 8–10 % від маси пігменту, які осаджують при температурі не вище 20 °С.

Зародки готують в окремих реакторах або в реакторах синтезу пігменту, куди потім занурюють залізні стружки або обрізки і заливають розчин сульфату заліза (II). Через реакційну масу продувають повітря протягом 2–3 діб. Розчин сульфату заліза, у середовищі якого відбувається синтез пігменту, практично не витрачається, але забруднюється домішками, наявними в залізі, і іонами амонію, що вводять із суспензією зародків. Тому весь розчин або його частина обновлюється в кожному циклі періодично здійснюваного процесу синтезу. Розчин сульфату заліза, відділений фільтруванням від отриманого пігменту, окиснюють киснем повітря при температурі 60–70 °С і нейтралізують до рН = 7,5. Висаджений темно-жовтий осад також використовується як пігмент.

Промивні води звільняються від іонів заліза й сульфат-іонів нейтралізацією гідроксидом кальцію з одночасною продувкою повітрям з утворенням гіпсу, пофарбованого гідроксидом заліза (III), для будівельних матеріалів.

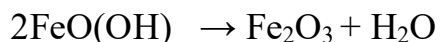
Червоний залізооксидний пігмент. За хімічним складом червоний залізооксидний пігмент – це оксид заліза (III) Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гексагональної системи (гематит). Пігмент світлостійкий і атмосферостійкий. Застосовується для одержання ґрунтівок, емалей і фарб на основі будь-яких плівкоутворювачів. Використається для фарбування гуми, пластмас, деревностружечних матеріалів. Колір пігменту залежно від розміру часток змінюється від оранжево-червоного до пурпурного. Розмір часток оранжево-червоного пігменту 0,2–0,4 мкм, червоного – 0,4–0,6 мкм, малиново-червоного – 1–1,5 мкм, пурпурного – 2–3 мкм. Червоний залізооксидний пігмент одержують найчастіше термічним розкладанням залізного купоросу з попередньою його дегідратацією до одноводного сульфату для уникнення спікання кінцевого продукту:



При температурі 700–725 °С виходить червоно-жовтогарячий пігмент, при температурі 730–780 °С – червоний, при температурі 850 °С –



пурпурно-фіолетовий. Одержують червоний залізооксидний пігмент і дегідратацією жовтого при 700–800°C:



Використовується для одержання червоного залізооксидного пігменту й осадовий спосіб, аналогічний способу одержання жовтого. Головна відмінність полягає в методі синтезу зародків, які одержують при  $\text{pH} > 11$ . Синтез пігменту проводиться в присутності солей алюмінію й цинку. Призначення цих солей – запобігання взаємодії гідроксидів заліза в різних ступенях окиснювання й утворення чорного змішаного оксиду заліза  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

### 8.6 Кадмієві пігменти. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, технологія виробництва пігментів

Кадмієві пігменти відомі також як сульфід/селенідні пігменти, через їхній хімічний склад. Усі вони містять сульфід кадмію й при кристалізації утворюють гексагональні кристалічні ґрати вюртциту. Вони характеризуються особливо яскравими тонами, високою укривістістю, гарною інтенсивністю кольору, термостійкістю й абсолютною стійкістю до міграції. Інші властивості наведені в таблиці 8.5.

Таблиця 8.5 – Властивості кадмієвих пігментів

Назва	Колір	Формула	С.І.	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Розмір часток, мкм
Кадмій жовтий	Жовтий із зеленим відтінком	(Cd,Zn)S	P.Y35	Від 4,3 до 5,3	Від 0,3 до 0,1
Теж	Жовтий с червоним відтінком	Cd S	P.Y37		
Кадмій Жовтогарячий	жовтогарячий	Cd(S,Se), Se < 10 %	P.O.20		
Кадмій червоний	Червоний	Cd(S,Se), Se > 10 %	PR.108		

Застосування кадмієвих пігментів обмежено внаслідок токсичності кадмію. Незважаючи на це, а також на їх порівняно високу вартість, їх довгий час застосовували в певних секторах лакофарбової промисловості, наприклад,

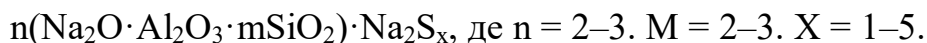
для термостійких покриттів, лакофарбових матеріалів для покриттів гарячого тверднення, у порошкових фарбах і в матеріалах для фарбування рулонного й листового металу, де їхня заміна складними комбінаціями органічних і неорганічних пігментів може бути досягнута тільки внаслідок втрати деяких колористичних властивостей. Кадмієві пігменти можна застосовувати тільки тоді, коли неможлива їхня адекватна заміна.

## 9 ХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ. ГРУПА СИНІХ ПІГМЕНТІВ

Групу пігментів холодних тонів, до яких належать сині пігменти, утворюють:

1. Залізна блакить – змішаний фероціанід заліза та калію, загальна формула  $K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$ , де  $x = 1-2,5$ ;  $y = 2,5-3,2$ ;  $z = 3,4-3,9$ ;  $n = 1-9$ .

2. Ультрамарин – комплекс алюмосилікату натрію з полісульфідом натрія:



3. Марганцева блакитна – ізоморфна суміш гіпоманганату та сульфату барію:  $Ba_3(MnO_4)_2 \cdot n BaSO_4 \cdot BaO$ .

4. Марганцева фіолетова – подвійна сіль пірофосфату  $Mn^{3+}$  та амонію:



5. Кобальтові пігменти:

– Синій кобальт, синь Тенара – алюмінат кобальту:  $CoO \cdot Al_2O_3$ .

– Кобальт небесно-блакитний, церулеум – станат кобальту:  $2CoO \cdot SnO_2$ .

– Кобальт фіолетовий темний – фосфат кобальту:  $Co_3(PO_4)_2$ .

– Кобальт фіолетовий світлий – подвійна сіль фосфату кобальту та амонію:  $CoNH_4PO_4 \cdot H_2O$ .

Найбільше промислове значення мають залізна блакить та ультрамарин. Неорганічні сині пігменти поступово витісняються органічним фталоціаніновим блакитним пігментом.

Кристалічна структура, сингонія:

$K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$  – кубічна;

$n(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2) \cdot Na_2S_x$  – структура цеоліту;

$CoO \cdot Al_2O_3$  – кубічна.

Колір:  $K_xFe_y[Fe(CN)_6]_z \cdot nH_2O$  – синій, залежно від хімічного складу коливається від темно-синього майже чорного до блакитного. Відтінки – червоний з мідним блиском, червоний без мідного блиску та зеленуватий. Колір обумовлений d-d – та ПЗ – електронними переходами.

$n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_x$  – синій, найкращі показники кольору має багатокремністий та багатосерністий ультрамарин. Колір обумовлений наявністю дефектів кристалічної решітки алюмосилікату (дефекти Френкеля).

Малярно-технічні властивості синіх пігментів наведені у таблиці 9.1.

Таблиця 9.1 – Фізіо-технічні властивості синіх пігментів

Показники	Ультрам.	ж. лазу	Син. коба	Марг. гол	Марг. фіол
$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	2 350	1 850	4 300	4 400	2 600
pH вод. вит.	7–7,5	4–6		8,5	
n	1,52	1,6			
d, мкм	0,5–5	0,02–0,1			1–2
M <sub>I</sub> , г/100г	35–45	40–60	50–70	15–17	20–25
Укр., г/м <sup>2</sup>	120	10	75–80		34–45
Y, %	8–13	1,2–1,4		30–37	18–20
p, %	28–34	52–54		20–26	10–12
$\lambda$ , нм	469	460		485	460
ПДК, мг/м <sup>3</sup>	10	6			
T	500–600	160–240			

Хімічні властивості пігментів:

1.  $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Пігмент стійкий до води, до слабких кислот та кислот середньої сили. Концентрована сірчана кислота руйнує лазур до СО та амонійних солей. Соляна кислота розчиняє залізну блакить, але при розведенні розчина пігмент випадає у вигляді осаду. Пігмент втрачає колір навіть при дії слабких луг. Світлостійкість висока, але в сумішах з іншими пігментами (цинковими білилами) здатна до фотохімічного відновлення з появою зеленого відтінка. Найвища світлостійкість в покриттях гарячого тверднення. Пігмент малотоксичний.

2.  $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_x$ . Пігмент стійкий до води, луг та безводних кислот. Термо та світлостійкий, але фотоактивний та може викликати крейдування й тому не використовується для атмосферостійких матеріалів. Лугостійкий, але руйнується кислотами з виділенням сірководню. Нетоксичний.

3.  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n \text{BaSO}_4 \cdot \text{BaO}$  – термо-, світло-, хімічно- та атмосферостійкий. Нерозчинний у кислотах та розчинах слабких лугів.

$\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – світло-, хімічно- та атмосферостійкий.

$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – термо-, світло-, хімічно- та атмосферостійкий. Нерозчинний у кислотах та розчинах слабких лугів.

$2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$  – термо-, світло-, хімічно- та атмосферостійкий.

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  – термо-, світло-, хімічно- та атмосферостійкий. Термо- (800), світло-, хім- та атмосферостійкий.

$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – світло-, хімічно- та атмосферостійкий.

Галузі застосування:

1.  $\text{K}_x\text{Fe}_y[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$  – у виробництві фарб та емалей, копіювального паперу, олівців, змішаних зеленей. Не використовують у силікатних та вапняних і казеїнових фарбах.

2.  $n(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_x$ . – для відбілювання цукру, для виготовлення художніх фарб, клейових, силікатних та вапняних фарб, для відбілювання паперу, для усунення жовтуватого відтінку білих пігментів, підсинювання білизни, виготовлення фарб та емалей.

3.  $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n \text{BaSO}_4 \cdot \text{BaO}$  – для художніх фарб.

$\text{MnNH}_4\text{P}_2\text{O}_7$  – термо- (100), світло- нижче, ніж у темного, хімічно- та атмосферостійкий. Для художніх фарб.

$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  – для фарбування кераміки, скла, пластмас, художніх фарб, термостійких емалей.

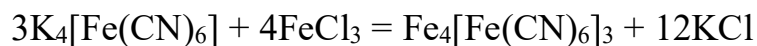
$2\text{CoO} \cdot \text{SnO}_2$  – для фарбування фарфору, кераміки, скла, пластмас, художніх фарб, термостійких емалей.

$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$  – для фарбування пластмас, художніх фарб.

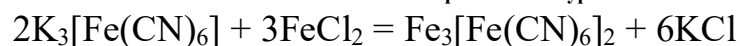
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – для художніх фарб.

## 9.1 Хімічні основи синтезу та технологія виробництва залізної блакиті

Сировиною для виготовлення залізної блакиті є синькалі, залізний купорос та бертолетова сіль чи натрій хромат як окиснювачі. Для контролю процесу виготовлення залізної блакиті використовують якісні реакції на присутність у розчинах дво- та тривалентного заліза:



Берлінська лазур



Турбулева синь

Процес виготовлення залізної лазури складається з таких операцій: готування розчину залізного купоросу; готування розчину синькалі (або синьнатра); осадження «білого тіста», його промивання, нагрівання й

кип'ятіння; окиснювання «білого тіста»; промивання пігменту та його фільтрування; сушіння й розмел пігменту.

Установка для одержання залізної лазури складається з реактора, баків для розчинення сировини й апаратури для промивання пігменту, його фільтрування, сушіння й розмелу. Реактор і баки (сталеві футеровані) постачені мішалками й нагрівальними пристроями.

Процес починається з розчинення сировини. Залізний купорос розчиняють при 50–60 °С у невеликій кількості води, потім додають воду з розрахунку одержання розчину, що містить 150–200 г/л  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ; після цього розчин звільняють від механічних домішок відстоюванням або фільтруванням.

Синькалі (або синьнатр) розчиняють також у невеликій кількості води й розбавляють до одержання розчину, що містить 200 г/л солі. Бертолетову сіль зберігати в цеху в сухому виді не дозволяється через її пожежонебезпеку. Тому при надходженні бертолетової солі в цех її зважують, завантажують у бак і заливають холодною водою.

«Біле тісто» осаджують у реакторі, куди спочатку заливають залізний купорос, потім розводять його водою вдвічі й доливають при енергійному перемішуванні розчин синькалі. Осад, що випав, при перемішуванні витримують протягом 1 год, після чого відбирають пробу для визначення надлишку залізного купоросу, що повинен становити 1–2 г/л. При відсутності надлишку купоросу його додають; при надлишку, що перевищує 2 г/л, додають синькалі. При великому надлишку залізного купоросу в розчині зміст групи  $\text{Fe}(\text{CN})_6$  у готовій лазурі знижується.

Надлишок синькалі після осадження «білого тіста» неприпустимий, оскільки іон  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ , що володіє дуже високим зарядом, стабілізує залізну лазур, утворює міцний неосідаючий золь, який гальмує процес фільтрації пігменту.

Після закінчення осадження «білого тіста» його або окиснюють відразу, або піддають необхідній обробці, тобто промиванню, нагріванню й кип'ятінню. Для промивання «біле тісто» розбавляють приблизно вдвічі водою, дають відстоятися протягом 20–24 год, після чого висвітлений шар (~50 % загального обсягу) зливають із осаду, а замість нього доливають воду (декантація) із домішками високомолекулярних водорозчинних флокулянтів, наприклад, поліакриламідних полімерів, які впливають при вмісті їх 0,01–0,05 ваг. % відносно вихідного пігменту. Осідання лазури прискорюється також при сильному розведенні суспензії, наприклад у 5–8 разів замість 2, що, однак, не вигідно.

Сильне прискорення промивання (приблизно в 3–5 разів) може бути досягнуте шляхом репульпації. При репульпації суспензію окисненої лазурі фільтрують без попереднього відстоювання, після чого пасту вивантажують у бак, наповнений водою, репульпують, удруге фільтрують і знову репульпують. Після третього фільтрування лазур майже не містить водорозчинних солей.

Лазур промивають нагрітою водою, оскільки з підвищенням температури суспензії швидкість фільтрування прискорюється.

Після промивання суспензію лазурі фільтрують і одержану пасту, що містить ~55 % води, сушать при 60–70 °С, а потім розмелюють.

Лазур фільтрують на фільтр-пресах і листових вакуум-фільтрах. Обертові барабанні вакуум-фільтри для цієї цілі непридатні, оскільки на барабані утворюється дуже тонкий шар осаду, який неможливо зняти звичайними знімними пристосуваннями.

Для сушіння можуть застосовуватися гребкові вакуум-сушарки.

Технологічна схема виробництва залізної лазурі. Синькалі, залізний купорос і бертолетова сіль розчиняються в апаратах. Розчини залізного купоросу для очищення від забруднень фільтрують на рамних фільтрах. Чисті розчини залізного купоросу й синькалі надходять у реактор, де синтезується «біле тісто». Після розведення, перемішування, відстою, декантації, нагрівання й кип'ятіння «біле тісто» піддається окиснюванню розчином бертолетової солі або натрій хромату у кислому середовищі в присутності соляної або сірчаної кислоти при підвищеній температурі.

Після закінчення синтезу лазур промивають репульпацією із застосуванням листових вакуум-фільтрів. Потім відфільтровану пасту завантажують у гребкову вакуум-сушарку і висушують під вакуумом. Висушена лазур транспортується із сушарки шнеком і елеватором на розмельну установку, що складається з бункера з живильником і млина. Розмелену лазур упаковують у тару й вивозять на склад.

Лазур, що захоплюється при сушінні парами води, уловлюється спочатку в сухому уловлювачі, а потім у мокрій пастці, з якої суспензія вертається в репульпатор. Вакуум для фільтрування й сушіння лазурі створюється вакуум-насосами. Пари води, що видаляють при сушінні лазурі під вакуумом, надходять у барометричний конденсатор, зрошуваний водою, і через гідравлічний затвор виводяться в каналізацію. Обігрів сушарки в першій стадії сушіння здійснюється паром, в останній стадії - гарячою водою з бойлера, щоб уникнути перегріву.

ГОСТ 10960 передбачає випуск залізної лазурі двох марок: Л-1, лазур залізна загального призначення, і Л-2, лазур залізна небронзяча,

які розрізняються змістом екстраадикального заліза: для марки Л-1 – 18 %, а Л-2 – 16 %. Колір і відтінок повинен відповідати еталону.

Нижче у таблиці 9.3 наведені основні технічні вимоги до залізної лазури.

Таблиця 9.3 – Основні технічні вимоги до залізної лазури

Показники	Значення
Зміст водорозчинних солей, %, не більше	2
Інтенсивність стосовно еталона, %, не менш	95
Залишок після мокрого просіювання на ситі із сіткою № 0056, %, не більше	0,1

## 9.2 Хімічні основи та технологія одержання ультрамарину

Ультрамарин належить до групи алюмосилікатів натрію, що містять різні продукти приєднання загального складу  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_m \cdot \text{X}$ . Подібні алюмосилікати зустрічаються в природі у вигляді мінералів нозеан, содаліт, канкриніт. Продуктами приєднання X у них є  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , а  $m = 3$ , наприклад, склад нозеану  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2)_3 \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

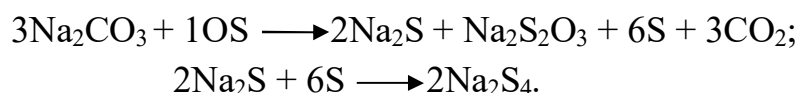
Процес виробництва ультрамарину складається із двох основних операцій: випал ультрамаринової шихти, при якому утворюється складний сірковмісний алюмосилікат натрію – так званий зелений напівфабрикат, і окиснювання зеленого напівфабрикату, при якому утворюється продукт яскравого синього кольору з усіма властивостями пігменту.

Найважливіший процес випалу, оскільки він здебільшого, визначає якість одержуваного пігменту.

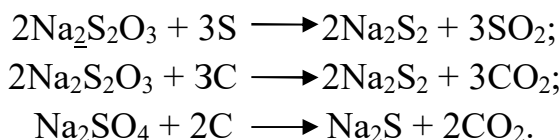
Шихта для одержання ультрамарину складається із суміші силікату алюмінію, сірки й соди з домішкою кремнезему й відновника. Як силікат алюмінію застосовують каолін  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , тонкодисперсну пластичну породу, що відрізняється невеликим змістом домішок і низкою вартістю. Вода в каоліні має гідратний характер і віддаляється при температурі розпаду кристалічних ґрат 500–600 °С. Роль каоліну при випалі полягає ще тому, що він виділяє пари води, необхідні для перебігу проміжних реакцій. Склад ультрамаринової шихти коливається в невеликих межах, у середньому можна

прийняти такий (у ваг. %): каоліну 30, соди 30, сірки 30, кремнезему 5, відновника 5, що відповідає мольному співвідношенню 1:2,4:8:0,8.

Основними процесами, що перебігають при випалі шихти є утворення полісульфіду натрію, алюмосилікату натрію й продукту приєднання, тобто ультрамарину. Полісульфід натрію утворюється у результаті взаємодії соди й сірки; реакція протікає при низькій температурі (200–400 °С) і може бути представлена рівняннями:



Тіосульфат натрію при нагріванні нестійкий; він розкладається при  $T = 300\text{ °C}$  на сульфід  $\text{Na}_2\text{S}$  і сірку, а при  $400\text{ °C}$  – на сульфат і полісульфід. У присутності сірки й пеку (С) відбувається відновлення тіосульфату й сульфату натрію:



Однак поряд із цим, очевидно, сульфід і полісульфід натрію окиснюються киснем повітря, що надходить із сировиною й через нещільності печі, унаслідок чого співвідношення між  $\text{Na}_2\text{S}$  і  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  зберігається й при більше високих температурах.

Полісульфід натрію відіграє важливу роль у всіх стадіях процесу: створює відбудовне середовище, бере участь в утворенні алюмосилікату натрію й виконує свою основну функцію продукту приєднання. Можна також припустити, що завдяки низькій температурі плавлення (200–250 °С) він сприяє деякій цементації маси, що особливо корисно при безперервному процесі синтезу ультрамарину.

Утворення алюмосилікату натрію починається при температурі зневоднювання й розпаду кристалічних ґрат каоліну, проходить досить інтенсивно й майже повністю закінчується при  $T=500\text{ °C}$ . Реакція, цілком імовірно, перебігає під дією їдкого натру, що утворюється внаслідок результату розкладання полісульфіду натрію парами води, які виділяються при зневоднюванні каоліну:



З їдким натром реагує продукт розкладання каоліну:



У каоліні, як і в алюмосилікаті натрію, що утворюється на його основі, мольне співвідношення  $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$  становить 2:1, а силікатний модуль – 1,18. Підвищений вміст кремнезему в шихті сприяє її слабкому спіканню, що



корисно для перебігання реакцій у твердій фазі. Для підвищення кремністості ультрамарину до складу шихти вводять кремнезем, зазвичай у найбільш реакційноспроможній формі діатоміту або інфузорної землі. При цьому варто мати на увазі, що значне збільшення кількості кремнезему призводить до сильного спікання маси, погіршенню (потемнінню) кольору й зниженню інтенсивності пігмента. Останнє пов'язано з його інгібуванням процесу кристалізації. Приєднання полісульфіду натрію до алюмосилікату натрію відбувається в інтервалі температур  $T = 670\text{--}730\text{ }^{\circ}\text{C}$  зі зростаючою швидкістю: 30 % при  $670\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 70 % при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  і повністю при  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$ . При цьому зростає вміст натрію та сірки. Остання стадія, тобто завершення процесу утворення ультрамарину, відбувається в досить вузькому температурному інтервалі ( $730\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і вимагає витримки протягом певного часу ( $\sim 3\text{--}4$  год), що, імовірно, пов'язане з необхідністю підвищення кристалічності й одержання продукту певного дисперсного складу.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що в продуктах випалу до температури  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  спостерігаються інтерференційні лінії каоліну, при  $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$  і  $T = 600\text{ }^{\circ}\text{C}$  лише кварцу, при  $T = 670\text{ }^{\circ}\text{C}$  – суміші кристобаліту, нефеліна й ультрамарину ( $\sim 30\%$  кожного компонента), при  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  – суміші ультрамарину ( $\sim 75\%$ ) і нефеліна ( $\sim 25\%$ ), при  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$  – ультрамарину з невеликою домішкою кварцу, після витримки при  $730\text{ }^{\circ}\text{C}$  – ультрамарину. Інтерференційних ліній алюмосилікату до  $670\text{ }^{\circ}\text{C}$  не спостерігається.

Основні процеси, що перебігають при випалі, можуть бути представлені в такому виді: утворення полісульфіду натрію ( $200\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), зневоднювання й розпад каоліну ( $450\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), утворення алюмосилікату натрію ( $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), взаємодія його з полісульфідом натрію й підвищення кремністості алюмосилікату ( $650\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), приєднання полісульфіду натрію, поступове утворення ультрамарину ( $670\text{--}730\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і різка кристалізація його ( $730\text{--}750\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Гарними пігментними властивостями (насиченим кольором, високою інтенсивністю) володіють лише продукти з високим вмістом сірки ( $\sim 11\%$ ), у яких приєднання полісульфіду натрію пройшло досить глибоко.

Отже, процес одержання ультрамарину полягає в приєднанні полісульфіду натрію до аморфного алюмосилікату натрію та кристалізації продукту приєднання.

Чистий алюмосилікат натрію, отриманий з розчинів алюмінату й силікату натрію складу  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2,9\text{SiO}_2$ , тобто приблизно такого самого, як при синтезі ультрамарину, аморфний і переходить у кристалічний стан лише при високих температурах ( $\sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і тривалому нагріванні. Прискоренню процесу кристалізації сприяє наявність великого надлишку полісульфіду натрію, сильнолужне середовище й певний температурний режим, тобто ті

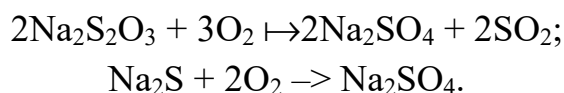
самі фактори, що й при утворенні аналогічних мінералів (нозєяну й ін.). Кристалізація, однак, не повинна бути передчасною, оскільки, очевидно, кристалічний алюмосилікат натрію досить стійкий і не здатний до реакцій приєднання й до перекристалізації. І дійсно, численні спроби одержання ультрамарину на основі природнього кристалічного нефеліну не мати успіх. Рекомендується наприкінці випалу підтримувати слабоокиснювальне середовище. Це пов'язане із частковим окиснюванням полісульфіду, завдяки чому полегшується його приєднання до алюмосилікату натрію. Не з'ясована повністю роль пеку в шихті. Вважають, що пік відновлює тіосульфат до сульфідну натрію. Однак у разі відсутності пеку ультрамарин узагалі не утворюється, що навряд чи пов'язане з малим вмістом у реакційній масі сульфідну натрію. Роль пеку полягає також у відновленні сірчистого ангідриду, що утворюється при відновленні тіосульфату, а також окисненого продукту приєднання, можливо, продукту складу  $(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2)_3\text{Na}_2\text{SiO}_3$ .

Ультрамарин можна одержувати не тільки з каоліну, але також з інших аналогічних з'єднань, наприклад аморфного алюмосилікату натрію, суміші алюмінату натрію й кремнезему, суміші аморфних оксидів алюмінію та кремнію.

Маса, одержувана після випалу, являє собою суміш зеленого, ультрамарину (~60 %), тіосульфату натрію (~17 %), сульфідну натрію (3–4 %), вільної та полісульфідної сірки (3–4 %).

Зелений ультрамарин не має постійного складу, приблизно він може бути представлений формулою  $(\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 - 2,8\text{SiO}_2)_x\text{Na}_4\text{S}$ , де  $x = 3,0-3,4$ ,  $p = 4-5$ ; колір його також непостійний; крім того, він нестійкий і на повітрі поступово змінюється. Кристалічні ґратки зеленого ультрамарину такі смаї, як у синього, розмір елементарного осередку ~9,04 Å.

Друга стадія процесу одержання ультрамарину полягає в обробці зеленого напівфабрикату сумішшю сірчистого ангідриду з киснем або одним лише киснем повітря, оскільки в масі втримується вільна полісульфідна сірка, що згоряє при окиснюванні в  $\text{SO}_2$ . Насамперед окиснюються водорозчинні солі, тобто тіосульфат і сульфід натрію:



Зелений ультрамарин під дією суміші  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  перетворюється: зміст моноссульфідної сірки знижується з 5,1–5,7 % до 2,2–3,2 % і відповідно збільшується вміст полісульфідної сірки (значення  $p$  у  $\text{Na}_2\text{S}$  змінюється від 1,5–2,5 до 3–5), вміст натрію знижується з 18,17–17,3 % до 16,6–15,9 %. Зменшення вмісту натрію та моноссульфідної сірки відбувається паралельно.

Вміст загальної сірки в алюмосилікатній частини при обробці сумішшю  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  практично залишається незмінним.

Реакція, що перебігає при цьому, може бути подана в такому вигляді відбувається відщеплення частини натрію, пов'язаного із сіркою:



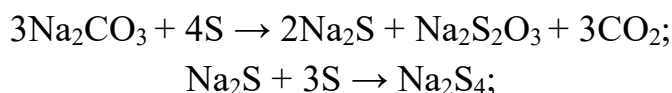
Окиснювання здійснюється при  $T = 400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$  при тривалості окиснювання 4–6 год.

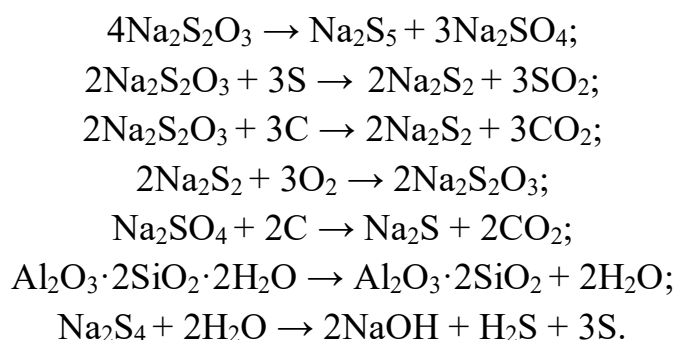
При окиснюванні кисень повітря використовується майже повністю, тому для завершення процесу досить 120–150 % від розрахункової кількості повітря. Процес можна контролювати за вмістом кисню в газовій фазі: на початку процесу воно низьке (0,0–0,6 %), до кінця підвищується до 17–18 %. Газові викиди містять 1,5–4 %  $\text{SO}_2$  і  $\text{H}_2\text{S}$ , іноді кількість цих газів підвищується до 5–8 %, вміст  $\text{H}_2\text{S}$  коливається від 1,5 до 3,0 %. Умови окиснювання не впливають помітним чином на склад газових викидів. Процес окиснювання перебігає швидко лише у разі високого вмісту сірки в зеленому ультрамарині (~10–11 %); продукти з меншим вмістом сірки окиснюються значно повільніше.

Колір ультрамарину внаслідок окиснювання стає яскраво-синім, насиченим. Найчистіші й найгарніші тони виходять при значенні  $n$  у полісульфіді 4–5; при підвищенні  $n$  до 6–7 з'являється темний відтінок. Розмір елементарного осередку при окиснюванні збільшується від 9,020–9,040 до 9,050–9,060 Å.

Фіолетовий ультрамарин одержують із синього нагріванням його із хлоридом амонію, що заміщає натрій, або витягом частини натрію шляхом обробки сумішшю  $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$  при 250–260  $^\circ\text{C}$ . Червоний ультрамарин одержують із фіолетового також обробкою сумішшю  $\text{Cl}_2 + \text{HCl}$  при більш низькій температурі (130–135  $^\circ\text{C}$ ). Можна також проводити обробку парами азотної кислоти.

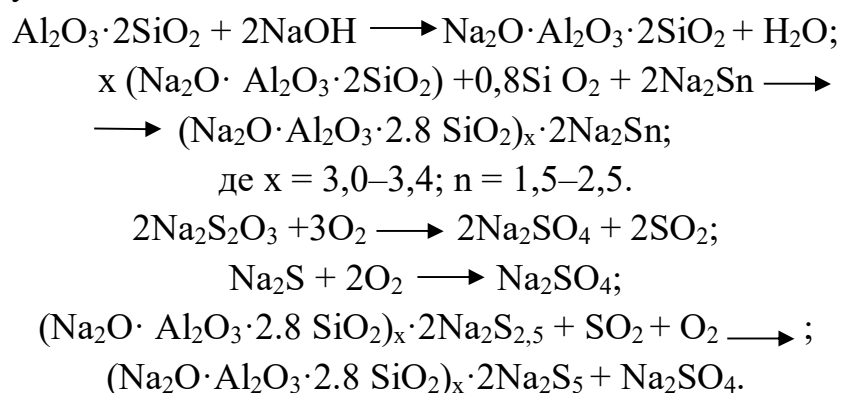
Відомий двостадійний метод синтезу ультрамарину методом прогартування, що реалізується як у тиглях, так і у стаціонарних печах. Як сировину застосовують каолін  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , сірку, карбонат натрію, оксид кремнію (1У) у співвідношенні 6:6:6:1. Прогартування ведуть при температурі до 700  $^\circ\text{C}$  у присутності відновлювача (кам'яновугільний пек, деревне вугілля, каніфоль). При цьому перебігають реакції утворення полісульфіду натрію, алюмосилікату натрію й продукту їх взаємодії, (ультрамарину):





Для отримання ультрамарину для малярських робіт напівфабрикат сушать у барабанній сушарці 15, розмелюють у трубчастій.

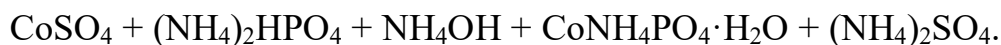
Випал і окислювання можуть бути проведені послідовно в одну стадію або роздільно у дві стадії.



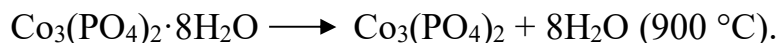
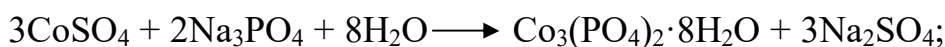
Зелений ультрамарин окиснюють повітрям в окисній печі при температурі 450–470 °С. Печ обігривають через стінку для забезпечення можливості роздільного регулювання подачі повітря й температури в печі. Синій ультрамарин містить 20–30 % сульфату натрію, що відмивають репульпацией. Осад сушать у барабанній сушарці (температура димових газів на виході із сушарки не більше 200 °С) і розмелюють у кульовому млині. При одержанні ультрамарину для художніх фарб (особливо високої якості) роблять мокрий розмел із класифікацією.

### 9.3 Хімічні основи та технологія одержання кобальтових пігментів

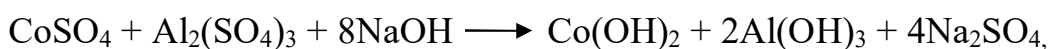
**Кобальтові пігменти** одержують методами прогартування та осадження й прогартування. Виняток становить лише **кобальт фіолетовий світлий**, котрий одержують методом осадження:



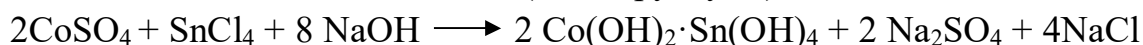
Через низьку термостійкість пігменту його сушать при 40–50 °С **Кобальт фіолетовий темний** одержують прогартуванням кристалогідрату, синтезованого за реакцією:



При одержанні методом прогартування та осадження синього й небесно-блакитного кобальту роль осадження зводиться до утворення суміші реакційноздатних легко дисоціюючих при високих температурах з'єднань (гидроксидів, карбонатів):



або (для церулеума):



Пігменти утворюються після прогартування: Нерідко стадію осадження виключають і пігмент синтезують безпосередньо прогартуванням легкодисоціюючих з'єднань металів:



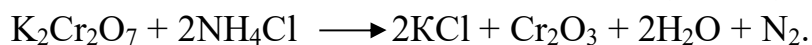
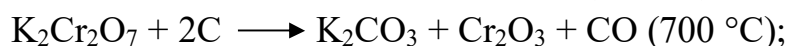
Якість одержуваних за цим методом пігментів нижче.

Зелений кобальт (єдиний з кобальтових пігментів) одержують тільки методом прогартування:



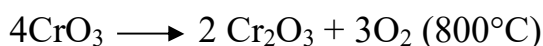
Через те, що кобальтові пігменти одержують у малих кількостях всі процеси періодичні. Змішання шихти здійснюється в кульових млинах, осадження – у ємностях із мішалками, прогартування – у тигельні або в муфельних печах. Незалежно від виду пігменту після прогартування впливають відмивання від водорозчинних речовин, сушіння й розмелення.

Хромові пігменти найчастіше одержують прокалочним методом на основі з'єднань хрому (II) – біхроматів або хроматів. У ролі відновників використовують вугілля, сірку, солі амонію:

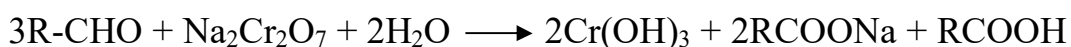


Реакція відновлення перебігає вже при підпалюванні суміші, але прогартування при 700 °С необхідна для поліпшення властивостей пігменту. При прогартуванні можливо часткове окислювання оксиду хрому (III)  $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CrO}_3$ , у зв'язку із чим необхідне промивання пігменту від оксиду хрому (VI).

Розроблено технологію одержання оксиду хрому (III) термічним розкладанням оксиду хрому (VI):

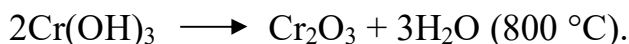


або відновленням біхроматів органічними речовинами (мелясою) у водяному розчині під тиском:



де R-CHO – моносахариди.

Отриманий гідроксид хрому (III) прожарюють:



Процес одержання оксиду хрому (III) прогартуванням складається з таких операцій: готування шихти, випал і розмел, промивання напівфабрикату, прокалка оксиду хрому (III), промивання, сушіння й розмел.

Змішані зелені, які належать до групи хроматичних пігментів зеленого кольору одержують механічним змішуванням свинцевого крона або хромату цинку й калію із синім пігментом, найчастіше, із залізною блакиттю. Колір змішаних зелених (від яскраво- до темно-зеленого) залежить від співвідношення крона та залізної блакиті, що становить 19/1-3/1. Коли до складу зелені входить жовтий свинцевий крон, колір пігменту має маслиновий відтінок. Для зелених застосовують світлі, найбільш високодисперсні марки залізної блакиті. Змішані зелені мають високу укривістість: 12–17 г/м<sup>2</sup> для свинцевої та 23–28 г/м<sup>2</sup> для цинкової зелені. Фарбувальна здатність зелених – висока. Світлостійкість свинцевих зелених – середня, а цинкових – висока. Термостійкість – низька (до 100 °С). Хімічна стійкість невисока, зелені розкладаються кислотами й слабкими лугами. Недоліком змішаних зелених є здатність матеріалів на їхній основі розшаровуватися при зберіганні й навіть у покриттях через різну щільність складових (верхній шар – синій, нижній – жовтий). Лугостійкість змішаних зелених може бути поліпшена заміною залізної лазурі на пігмент блакитний фталоціаніновий, однак при цьому зростає вартість. Найперспективніше одержання змішаних зелених за типом оболонкових пігментів. Керн (ядро) часток таких пігментів становить лимонний свинцевий крон, а оболонка складається з пігменту блакитного фталоціанінового. Такі пігменти не розшаровуються, вартість їх нижче через

менший вміст фталоціанінового пігменту. Одержують змішані зелені як механічним змішанням (спільним розмеленням) компонентів, так і спільним осадженням. Змішані зелені широко застосовують у лакофарбових матеріалах усіх типів.

## 10 АХРОМАТИЧНІ ПІГМЕНТИ

Ахроматичні пігменти білі, сірі та чорні широко застосовуються у складі лакофарбових матеріалів, виробництві косметичних засобів, паперу, резинових шин, електроізоляційних та струмопровідних матеріалів, харчових продуктів.

### 10.1 Білі пігменти

За масштабами виробництва та застосування у лакофарбових матеріалах білі пігменти займають 65–70 % всього обсягу пігментів. Білі пігменти входять до складу не лише білих лакофарбових матеріалів, але й всіх кольорових матеріалів, особливо пастельних тонів. Білі пігменти використовують при виробництві керамічних виробів, паперу, гуми, пластмас та високомолекулярних волокон, полімерних плівок, косметичних засобів, харчових продуктів, поліграфічних фарб, будівельних матеріалів, неорганічних скломатеріалів, емалей.

#### 10.1.1 Титан (IV) оксид. Пігментний діоксид титану

Найбільш значущим білим пігментом для лакофарбових покриттів є діоксид титану. Світове виробництво оксиду титану (IV) становить 2,3 млн т у рік і постійно збільшується (60 % від загального споживання пігментів).



Рисунок 10.1 – Диоксид титану

Відомі три кристалічні модифікації цієї речовини, але тільки рутил і анатаз використовують у промислових масштабах, «брукіт» не є значущим для комерційного використання. Здатність діоксиду титану до заломлення світла перевершує аналогічний показник усіх інших білих пігментів через високий коефіцієнт заломлення цієї речовини (у рутилу  $n = 2,80$ ; у анатаза  $n = 2,55$ ). Тому пігментовані покриття, які містять рутил, володіють прекрасною криючою здатністю. Диоксид титану має найбільшу розбілюючу здатність

серед усіх білих пігментів, одержуваних в промислових умовах при змішуванні з кольоровими пігментами. Завдяки своїм унікальним оптичним властивостям, токсикологічній безпеці та хімічній стійкості діоксид титану використовується набагато частіше, ніж усі інші білі пігменти.

Поверхнева обробка пігменту оксидами або гідроксидами металів зменшує фотокаталітичну деструкцію полімеру, що спричиняється діоксидом титану особливо анатазної модифікації. Оскільки анатаз зазвичай більш фотоактивний, ніж рутил, то для зовнішніх робіт (через вплив сонячного опромінення) краще використовувати попередньо оброблені анатазні пігменти або рутил зі стабілізованою кристалічною решіткою.

Як приклади виробників діоксиду титану, що серійно випускають різні марки діоксиду титану можна вказати: Bayertitan (виробник Bayer), Kemira (виробник Kemira Pigments Oy), Nombitan (виробник Sachtleben), Kronos (виробник Kronos Titan), Tibras (виробник Titanio do Brasil), Tiona (виробник Millenium Chem. Inc.), Tioxide (виробник Tioxide Group), Tiraque (виробник Ishihara S. K), Tioxide (виробник Du Pont), Tronox (виробник Kerr McGee) і Rhoditan (виробник Rhone-Poulenc).

Іншими важливими з історичної точки зору, але менш важливими з економічної точки зору білими пігментами є сульфід цинку, Літопон (суміш  $ZnS$  і  $BaSO_4$ , обсяг світового виробництва якого в 1995 році становив приблизно 200 тис. т), оксид цинку/цинкові білила (оксид цинку  $ZnO$  одержують із металевого цинку шляхом окиснювання пари металу; обсяг виробництва – близько 35 тис. т) і, нарешті, свинцеві білила (основний карбонат свинцю  $2PbCO_3 - Pb(OH)_2$ ). Завдяки специфічним властивостям у деяких областях ці пігменти можуть конкурувати із діоксидом титану. Специфічними властивостями сульфиду цинку й літопону є їх низька поглинальна здатність в УФ-діапазоні світла. Їх можна використати для виробництва кольорових матеріалів, які тверднуть під дією УФ-випромінювання. Пігментовані Літопоном шпатлівки можна легко шліфувати, крім того, вони мають гарні реологічні властивості. Завдяки своєму глянцю літопон застосовується для поліпшення покриттів шпалер. Сульфід цинку й свинцеві білила іноді використовуються в покривних матеріалах через їхні фунгіцидні властивості, а їхня здатність нейтралізувати кислоту використовується для додання покриттям антикорозійних властивостей. Також може мати значення їхня менша абразивність порівняно з пігментним діоксидом титану.

Титан (IV) оксид (титанове білило, пігментний діоксид титану) виробляється в промисловому масштабі з 1918 р. (Норвегія) у вигляді змішаних пігментів, що містять сульфат барію, а з 1924 р. застосовується самостійно.



До складу титанового білила, крім оксиду титану (IV), входять 3–8 % з'єднань цинку, алюмінію, кремнію – у вигляді оксидів або фосфатів. Роль домішок, здебільшого, зводиться до модифікації поверхні частинок. Іноді до складу титанового білила вводять органічні модифікатори (для поліпшення здатності до змочування та диспергування) і флуоресцентні барвники для оптичного відбілювання. Основна кількість домішок перебуває на поверхні частинок пігменту.

Титанові білила являють собою білий тонкодисперсний порошок. Форма частинок близька до сферичної. Середній розмір часток 0,3–0,4 мкм.

Сингонія кристалів оксиду титану (IV) – тетрагональна. Роблять пігменти двох алотропних форм – анатаз і рутил, що розрізняються розмірами елементарної решітки. Рутил більше щільноупакований (розмір елементарної ґратки менше), що обумовлює більш високі щільність, твердість, діелектричну проникність і показник переломлення, а також меншу фотохімічну активність.

Основні властивості пігментів на основі анатазу й рутилу наведені в таблиці 10.1.

Таблиця 10.1 – Властивості білих пігментів

Пігменти	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Показник переломлення світла, n	M <sub>1</sub> , г/100 г	Укр. г/м <sup>2</sup>	Розб. Здат. Ум. Од.
Анатаз	3 800	2,55	20	45	1200
Рутил	4 200	2,75	18	40	1800
Оксид цинку	5 500	2,05	12–16	110–140	200
Літопон	4 300	1,84	11–15	110–140	300
Свинцеві білила	6 600	1,94–2,09	9–12	160–200	220

Анатаз має більшу білизну, ніж рутил. Домішки (0,000 15–0,01 %) оксидів хрому, кобальту, міді, заліза, марганцю, свинцю й інших металів здатні надавати пігменту відтінки від сіро-блакитного до коричневого. Зміст оксидів цих металів у менших кількостях обумовлює фототропію оксиду титану (IV) – зворотнє змінення кольору пігментів унаслідок окисно-відновних реакцій. На світлі при 1 000 °С колір змінюється до коричневого, а в темряві й при охолодженні відбувається відновлення вихідного кольору.

Температура плавлення оксиду титану (IV) 1 840 °С, температура кипіння – 2 227 °С (із розкладанням). Термостійкість (в інертній атмосфері спостерігається до 1 100 °С, потім відбувається часткове відщеплення кисню та

відновлення титану й колір із білого переходить у синій. Оксид титану (IV) досить стійкий в агресивних середовищах; не розчиняється у воді, кислотах і розведених лугах, розчиняється при кип'ятінні в концентрованій сульфатній або плавиковій кислотах, концентрованих розчинах лугів (при нагріванні під тиском), розплавах фосфатів, бури, оксиду кремнію (IV), відновлюється воднем при температурі вище 1 000 °С сірководень і окиснювачі не діють на діоксид титану (IV).

Титан (IV) оксид – негорючий, невибухонебезпечний і не токсичний пігмент. При тривалому влученні пилу  $TiO_2$  в органи дихання розвивається захворювання пневмоконіоз. Гранічно-допустима концентрація (ГДК) шкідливої речовини в повітрі виробничих приміщень 10 мг/м<sup>3</sup>.

Титанові білила хімічно не взаємодіють із плівкоутворювачами, однак здатні (подібно технічному вуглецю або природнім пігментам) адсорбувати сикативи, особливо при тривалому зберіганні, викликаючи вповільнене висихання лакофарбових матеріалів.

Недоліком оксиду титану (IV) є фотохімічна активність, що робить неможливим застосування титанових білил анатазної модифікації в матеріалах для зовнішніх робіт. Фотохімічна активність зменшується при заміні анатазу на рутил і особливо на рутил, підданий поверхневій обробці гідратованими оксидами алюмінію, кремнію або цинку. У відомій мірі недоліком може бути й переваги оксиду титану (IV) – його висока відбілювальна здатність. Витрата кольорових пігментів при одержанні фарб, що містять титанові білила, більше, ніж у випадку інших білих пігментів. Цей недолік усувають умілим застосуванням наповнювачів.

Титанові білила – універсальний пігмент, який можна додавати до складу будь-яких лакофарбових матеріалів. Пігментний діоксид титану (IV) також широко використовують у виробництві гуми, пластмас, будматеріалів, штучних шкір, паперу, матування штучних і синтетичних волокон. Відповідно до призначення випускають різні марки діоксиду титану (IV): анатазної модифікації А-І, А-О2 і рутильної – Р-І, Р-02, Р-03, Р-04, Р-05. Крім титанового білила, роблять кілька марок непігментного діоксиду титану (IV). Для них характерна висока ступінь чистоти (зміст діоксиду титану (IV) становить 98–99,5 %) і відсутність вимог по пігментних властивостях (кольору, укривістості, відбілювальній здатності). Непігментний діоксид титану (IV) використовують у виробництві силікатних емалей (марка ТС3), електродів (марка Т-3), спеціальних стекол (марка А-Н), а також сплавів (марки «спеціальна» та «лігатурна»).

Діоксид титану залежно від складу сировини виробляють сульфатним чи хлоридним методами.

### 10.1.2 Виробництво Титан (IV) оксиду сульфатним методом

Сульфатний метод виробництва оксиду титану (IV) полягає в розкладанні титанвмісних мінералів сульфатною кислотою з одержанням розчинів сульфату титану (IV) і подальшим їхнім очищенням від домішок за реакцією гідролізу. Основні стадії виробництва включають: одержання розчинів сульфату титану; одержання продукту гідролізу; прокалювання продукту гідролізу; поверхневу обробку оксиду титану (IV).

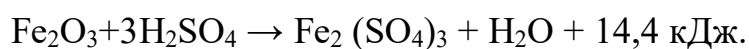
Сировиною для сульфатного методу виробництва титанового білила зазвичай є мінерал ільменіт, основу якого становить титанат заліза (II) – криптонит  $\text{FeTiO}_3$  чи  $\text{FeO} \cdot \text{TiO}_2$  (36,8 % Fe, 31,6 % O, 31,6 % Ti). У чистому вигляді криптонит практично не зустрічається. До складу ільменітів, крім  $\text{FeTiO}_3$  входить  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  або  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , відповідно гематоільменіт й титаномagnetит. Вивітрювання ільменітів супроводжується окисненням  $\text{Fe}^{2+}$  у  $\text{Fe}^{3+}$  і гідролізом. Унаслідок результату вимивання заліза відбувається збільшення вмісту титану в мінералі. Цей процес називають лейкоксенізацією. При цьому змінюється колір мінералу (від чорного до коричневого або навіть жовтого), збільшується зміст  $\text{TiO}_2$  до 65 % і більше (криптонін містить 52,75 %  $\text{TiO}_2$ ). Лейкоксенізація ільменіту погіршує його вскриваємість – здатність розкладатися сульфатною кислотою.

Титанові руди зустрічаються у вигляді корінних і розсипних родовищ (титанових піщаників) і запаси їх дуже великі. Корінні родовища ільменітів, гематоильменітів або титаномagnetитів – це Південний Урал, Канада, Норвегія, Бразилія й інші країни. Розсипні родовища зустрічаються частіше, до них можна віднести родовища Австралії, Індії, Сенегалу, Єгипту, вітчизняні – Ірша, Лемна. У цей час на Україні розробляють тільки розсипні родовища. Концентрати вітчизняних родовищ містять; оксиду титану (IV) – 42–55 %; оксиду заліза (II) – 19–31 %; оксиду заліза (III) – 8–23 %; кремнезему – 0,7–4 %; оксиду алюмінію – до 3 %. Реакційна здатність ільменітових концентратів зв'язана зі ступенем лейкоксенізації ільменіту: чим менше в ільменіті оксиду заліза III, тим суужніше він розкладається сірчаною кислотою.

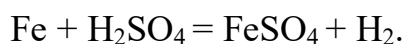
Порівняно новим видом сировини для сірчанокислотного способу виробництва  $\text{TiO}_2$  є титаністі шлаки, одержувані при відновленні ільменітів (титаномagnetитів) в електропечах. Із залізотитанової руди (з вихідним змістом  $\text{TiO}_2$  – 35 %) одержують шлаки, що містить окисли титану (IV) і високоякісний чавун. На відміну від лейкоксенізованих ільменітів з таким же змістом  $\text{TiO}_2$  шлаки легко розкладаються сірчаною кислотою.

У цей час у Канаді працює завод, що використовує цей метод збагачення титанових руд, незважаючи на те, що вартість високовідсоткових шлаків приблизно в 1,5 рази вище, ніж ільменітових концентратів. Використання шлаків економічно вигідніше, через спрощення технології виробництва.

Принципова схема виробництва оксиду титану (IV) сульфатним методом складається з одержання розчинів сульфату титану (IV) розкладанням ільменіту, найчастіше твердофазним способом, у реакторі з конічним днищем, футерованном кислототривкою плиткою. Перемішування в реакторі здійснюють барботажем стисненого повітря, що подають знизу. У реактор завантажують 92–94 %-ю сульфатну кислоту й при перемішуванні додають тонкоподрібнений ільменіт. Масове відношення  $\text{H}_2\text{SO}_4$  / ільменіт становить 1,4–1,6. Потім у реактор додають розраховану кількість води для зниження концентрації  $\text{H}_2\text{SO}_4$  до 80–85 %. Температура реакційної маси самовільно підвищується до 90–100 °С, і починається процес розкладання ільменіту по екзотермічних реакціях:



Це приводить до того, що через кілька хвилин температура реакційної маси підвищується до 180–220 °С. Виділяється велика кількість водяної пари й газів, які по спеціальному трубопроводу викидаються в атмосферу. Реакційна маса застигає у вигляді пористого плаву. Пористість плаву забезпечується безперервною подачею повітря в реактор до застигання плаву. Ступінь розкладання («розкриття») ільменіту до застигання плаву – 85–87 °С. Плав залишають у реакторі на кілька годин для охолодження. У цей період ступінь розкриття збільшується ще на 8–9 %. Остиглий до 80–90 °С плав вилужують водою (при перемішуванні повітрям). Вилужування проводять при температурі розчину 65–70 °С. Залежно від складу ільменіту, розчин після вилужування містить деяку кількість сульфату заліза (III). Наявність у розчині іонів  $\text{Fe}^{3+}$  викликає забруднення кінцевого продукту оксидом заліза (III), тому першою операцією по очищенню розчину є відновлення іонів  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$ . Відновлення проводять металевим залізом (стружка, обрізки листової жерсті), які занурюють у реактор у кошику з нержавіючої сталі. Реакція перебігає за схемою:



Відновлення ведуть до повного переходу  $\text{Fe}^{3+}$  у  $\text{Fe}^{2+}$  і частково  $\text{Ti}^{4+}$  у  $\text{Ti}^{3+}$  ( $[\text{Ti}^{3+}] = 3\text{--}5$  моль/л). При цьому розчин здобуває зеленуватий колір (результат субстрактивного змішення синьо-фіолетового кольору, обумовленого наявністю у розчині іонів  $\text{Ti}^{3+}$ , з жовтим кольором розчину). Наявність незначних кількостей іонів  $\text{Ti}^{3+}$  захищає  $\text{F}^{2+}$  у розчині від окиснювання киснем повітря протягом подальших операцій. Синьо-фіолетовий колір розчину свідчить про відсутність іонів  $\text{F}^{3+}$ .

Склад розчинів після вилужування й відновлення залежно від типу сировини коливається в широких межах. При роботі з ільменітовим концентратом розчини містять 120–130 г/л сульфатів титану (у перерахуванні на  $\text{TiO}_2$ ), сульфату заліза й сірчану кислоту. Розчини сульфатів титану нестабільні при зберіганні, внаслідок реакції гідролізу, що перебігає поступово. Розчини сульфатів титану мають підвищену корозійну активність, яка обумовлена високою концентрацією  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і наявністю сильного відновника ( $\text{Ti}^{3+}$ ), що руйнує пасивні плівки на поверхні різних марок неіржавної сталі. Основними формами титанвмісних речовин у розчині є сульфометатитанова кислота й сульфоортотитанова кислота, а також її асоціати.

Після відновлення розчини фільтрують («чорна фільтрація») на барабанних вакуум-фільтрах із наливним шаром з деревного борошна. Осад з фільтрів направляють у відвал. Наступна стадія процесу – вакуумна кристалізація залізного купоросу. Вакуумна кристалізація залізного купоросу здійснюється у безперервно діючих вакуум-кристалізаторах при температурі не вище 60 °С. При більш високих температурах у системі можливий гідроліз залізного купоросу з наступними окисненням  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Для запобігання перебіганню небажаних реакцій гідролізу та окиснення процес проводять у кислому середовищі при температурах, не вищих 60 °С. Унаслідок випару води під вакуумом розчин охолоджується до 10–15 °С. Кристали залізного купоросу відокремлюють на центрифугах або на фільтрах. Залізний купорос є відходом виробництва.

Розчин титан (IV) сульфату після випарення направляють у реактор гідролізу, що становить собою ємнісної апарат зі змішувиком і мішалкою, футерований діабазовою плиткою. Розчин підігрівають (за допомогою змішувика) до 60 °С і додають зародки (10 % від гідролізного розчину). Зародки, що представляють золь гідратованого оксиду титану (IV), готують в окремому реакторі нейтралізацією розчину сульфату титану (IV) ( $[\text{TiO}_2] = 40\text{--}50$  г/л) 5%-м розчином КОН до рН = 3. Реакційну суміш нагрівають до 60 °С протягом декількох годин. Середній розмір частинок зародків 0,03–0,08 мкм. Розмір кристалів анатазу в зародках ~0,002 мкм.

Після внесення зародків розчин нагрівають до кипіння ( $T = 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і витримують кілька годин для осадження гідратованного оксиду титану (IV) (ГДТ). Для зсуву рівноваги процесу вправо після досягнення ступеня гідролізу 70–75 % у реактор додають воду (35–40 % вихідного обсягу розчину) і продовжують кип'ятіння, що припиняють при досягненні ступеня гідролізу 95–97.

Суспензію ГДТ охолоджують до 70–75  $^{\circ}\text{C}$  і фільтрують («біла фільтрація»). Фільтрат являє собою сильно забруднену 20–25 % гідролізною кислотою, що є відходом виробництва.

Осад ГДТ багаторазово промивають методом репульпації і вибілюють за допомогою розведеної хімічно чистої (5–10 %) сульфатної кислоти і металевого цинку. Критерій повноти вибілювання – перехід невеликої кількості (0,5 г/л) титану в розчин у вигляді  $\text{Ti}^{3+}$ . Після промивання суспензію продукту гідролізу з концентрацією 300 г/л піддають солеобробці. Реагенти для солеобробки визначаються формою пігменту, яку необхідно одержати. При одержанні анатаза обробку ведуть розчинами сульфату калію або карбонату калію й фосфорної кислоти. Ці домішки («мінералізатори») прискорюють перекристалізацію  $\text{TiO}_2$  при прогартуванні, стабілізують анатазну структуру кристалів. При одержанні рутильної структури вводять: ГДТ без сульфогруп і солі цинку. Рутили-затори полегшують формування рутильної форми кристалів.

Кількість «рутилізаторів» і «мінералізаторів» зазвичай становить – 0,5–4 %  $\text{TiO}_2$ . Осад, отриманий фільтруванням після обробки, направляють у піч для прогартування.

Прогартування ГДТ здійснюють в обертовій трубчастій печі, що обігривають продуктами згорання природного газу або мазуту. Температура прогартування: для анатазу – 900  $^{\circ}\text{C}$ , для рутилу – 800–850  $^{\circ}\text{C}$ . Час перебування  $\text{TiO}_2$  у печі 8–15 годин. У процесі прогартування продукт гідролізу втрачає воду й відбувається перекристалізація оксиду титану (IV). Розміри кристалів зростають від 0,002 мкм до 0,06–0,1 мкм, але розміри часток пігменту змінюються незначно (від 0,4 до 0,5 мкм).

Продукт прокалювання являє собою оксид титану (IV). Для нижчих марок пігменту (Р-І, А-І) процес виробництва завершується розмеленням на роликотильцевому млині й упакуванням. Більшість марок  $\text{TiO}_2$  після розмелення направляється на поверхневу обробку.

На стадії поверхневої обробки роблять багаторазове мокре розмелення пігменту в замкнутому циклі із класифікацією в присутності пептизаторів

лужного характеру. На поверхні частинок осаджуються гідроксиди або силікати цинку й алюмінію після додавання 10 % розчинів сульфатів алюмінію й цинку до суспензії  $\text{TiO}_2$ .

Після фільтрації та сушіння пігмент подрібнюють на струминному млині. У процесі мікродрібнювання поверхня пігменту може бути модифікована ПАР (для поліпшення змочування та диспергування). Останньою операцією одержання  $\text{TiO}_2$  є пакування готового продукту.

При сульфатному виробництві  $\text{TiO}_2$  утворюється велика кількість відходів виробництва практично на кожній стадії процесу. Розглянемо склади й утилізацію багатотоннажних відходів.

Шлам, відокремлений на стадії «чорної фільтрації», складається з ільменіту, що не розклався, кремнієвої кислоти й деревного борошна. На 1 т  $\text{TiO}_2$  одержують 0,2–0,4 т шламу. Шлам після промивання не утилізується, а вивозиться у відвал.

На стадії готування розчинів сульфату титану (IV) одержують залізний купорос у кількості 3,5–4,5 т/т товарної  $\text{TiO}_2$ , який використовується у виробництві жовтого й червоного залізооксидного пігменту.

Гідролізна кислота з концентрацією кислоти 18–23 % утворюється при «білій фільтрації» у кількості – 9–10 т/т  $\text{TiO}_2$ . У гідролізній кислоті також містяться невеликі кількості сульфатів магнію, марганцю, ванадію, хрому. Проблема знешкодження або утилізації гідролізної кислоти є однією із центральних у сульфатному методі виробництва оксиду титану (IV). Відносно безпечним в екологічному плані способом сховища відходів не дуже давно вважали скидання гідролізної кислоти в гірко-солені мертві озера (безстічні), відгороджені дамбою ділянки морських заток і лиманів, а також підземні порожнечі (карсти). На сьогодні подібні сховища гідролізної кислоти не вважають надійними через потрапляння відходів у ґрунтові води. На вітчизняних виробництвах для утилізації гідролізної кислоти використовують метод випарювання води. Випарену гідролізну кислоту застосовують у виробництві екстракційної фосфорної кислоти та добрив на її основі. Перспективне повернення гідролізної кислоти в цикл виробництва, зокрема для розкладання ільменіту (замість частини води при вилужуванні плаву) і на стадії розкладання.

### 10.1.3 Хлорний метод виробництва титан (IV) оксиду

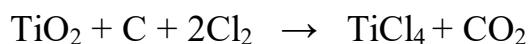
Уперше одержання титан (IV) оксиду хлорним методом було реалізовано в промисловому масштабі в 1954 р. фірмою «Дюпон». Обсяги виробництва

пігменту цим методом постійно збільшується. Хлорний метод дозволяє одержувати титан (IV) оксид високої якості при меншій кількості відходів.

Основна сировина для хлорного методу – мінерал рутил, на 95–98 % складається з  $\text{TiO}_2$ . Родовища рутилу менш поширені, чим ільменіту. Останнім часом вони розробляються в Австралії й Африці (Сьєрра-Леоне). Використають також лейкоксенізовані ільменіти й титановмісні піщаники. У зв'язку з дефіцитом природнього рутилу запропоновано одержання штучного рутилу термічним відновленням ільменіту з подальшим вилужуванням оксиду заліза (II) соляною або вугільною кислотами під тиском. Можливе застосування в хлорному методі високовідсоткових титаністих шлаків, що одержують відновленням ільменіту в електропечах.

Виробництво  $\text{TiO}_2$  хлорним методом складається зі стадії одержання  $\text{TiCl}_4$ , його очищення й одержання пігменту.

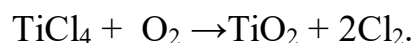
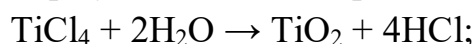
Перші дві стадії добре освоєні на підприємствах кольорової металургії, що одержують металевий титан на основі тетрахлориду титану.  $\text{TiCl}_4$  одержують хлоруванням рутилу в присутності відновлювачів (нафтовий кокс, напівкокс) при 900–1 000 °С:



Хлорування здійснюють трьома методами: у шахтних електропечах; у розплаві солей відпрацьованих електролітів магнієвих ванн. Продуктами реакції є суміш хлоридів титану, заліза, алюмінію, кремнію, ванадію тощо. Очищення  $\text{TiO}_2$ , полягає в обробці суміші продуктів реакції металевим натрієм (або міддю) і водою для виділення ванадію й алюмінію з подальшою подвійною ректифікацією для відділення від тетрахлориду кремнію.

Тетрахлорид титану – малополярна рідина ( $T_{\text{кип.}} = 136$  °С), димить на повітрі, розчинна у воді й органічних розчинниках, має високу корозійну активність

Оксид титану (IV) одержують із  $\text{TiCl}_4$  гідролізом або окиснюванням:



У промисловості поширений спосіб окиснювання парів  $\text{TiCl}_4$  через можливість повернення хлору в цикл. Соляну кислоту, що утворюється при гідролізі, важко утилізувати.

Апаратурне оформлення процесу окислювання  $\text{TiCl}_4$  досить складне, оскільки необхідно нагрівання  $\text{TiCl}_4$  і кисню до високих температур. Процес значно спрощується при використанні плазмових пальників (плазмотронів): дугових (з аргоною плазмою) і високочастотних індукційних (з кисневою плазмою). Останні мають низку переваг. Для спалювання  $\text{TiCl}_4$  використовують



тільки кисень, застосування кисню повітря неприпустимо через збільшення вмісту домішок у циркуляційному хлорі. При роботі із плазмотронами пігмент одержують у рутильній формі. Подальша його переробка зводиться до видалення адсорбованого хлору (0,1–0,3 % маси пігменту), обробки пігменту відновниками (гидроксиламіном), мокрого помолу із класифікацією й поверхневою обробкою, аналогічною з сульфатним методом. Якість пігменту, особливо показника білизни, отриманого хлорним методом, значно вище, ніж іншими методами. Перевагою методу є відсутність технологічних відходів, які важко утилізувати.

#### 10.1.4 Перспективи розвитку виробництва титан (IV) оксиду

Хімічна стійкість і високі пігментні властивості титан (IV) оксиду високо оцінені споживачами, внаслідок чого виробництво інших білих пігментів (цинкового білила, свинцевого білила, Літопона) поступово знижується. На сьогодні близько 70 % світового споживання білих пігментів доводиться на титанові білила.

Складніше складається справа з вибором найперспективні технології. Ще на початку 70-х років перевага хлорного методу була безперечною завдяки безвідходності й високій якості пігменту, і істотне зниження сумарної потужності по сульфатному методу здавалося питанням часу. Однак дефіцит природного рутилу й, як наслідок, підвищення цін на сировину для хлорного методу призвело до стабілізації співвідношення між кількістю титанового білила, що випускають по хлорному й сульфатному методах (у США це співвідношення дорівнює 0,4). Остаточні перспективи розвитку сернокислотного методу будуть визначені після винайдення простого й дешевого способу одержання штучного рутилу, а також спрощення технології хлорного методу виробництва.

У нашій країні важливим є освоєння хлорного методу одержання титан (IV) оксиду, опираючись на досвід інших країн із використанням власної сировинної бази. Такою сировиною можуть бути титанові пісчаники й високовідсоткові титанисті шлаки. Робота на високовідсоткових шлаках дозволить не тільки поліпшити якість продукції, але й підвищити ефективну потужність виробництв шляхом зменшення змісту сульфату заліза (II) та інших домішок у робочих розчинах. Це завдання є актуальним, оскільки потреба господарства в титанових білилах забезпечується поки тільки на 76 %. У процесі задоволення потреби господарства в білих пігментах за допомогою титан (IV) оксиду з'явиться можливість скоротити витрату дорогих і

дефіцитних кольорових металів (цинку й свинцю) на виробництво білих пігментів.

#### 10.1.5 Цинкові білила. Хімічний склад, кристалічна будова, властивості, хімічні основи одержання, технологія виробництва та галузі застосування ZnO

Цинкові білила (цинк оксид) почали виробляти в промисловому масштабі з 1849 р. у Франції. Залежно від вихідної сировини склад цинкових білил різний. Білила, отримані на основі металевого цинку, містять 98–99,7 % цинк оксиду, а із цинквмісних руд і шлаків – 91–95 %. Крім оксиду цинку, до складу білил входять оксид свинцю (II) – основна домішка, оксид кадмію, металевий цинк і солі цинку. Домішки оксидів свинцю й кадмію погіршують колір цинк оксиду.

Цинк оксид являє собою білий тонкодисперсний порошок. Форма частинок білил, отриманих з металевого цинку, сферична, а білил із цинквмісних руд (шлаків) – голчаста.



Рисунок 10.2 – Цинкові білила

Розмір часток – 0,2–0,9 мкм. Сингонія кристалів оксиду цинку – гексагональна. Властивості цинкового білила наведені в таблиці 10.1. Термостійкість цинкового білила становить 600 °С, при більш високих температурах цинк оксид зворотньо жовтіє. Оксид цинку розчиняється у кислотах і лугах, реагує з  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  (повільно) з утворенням відповідних солей цинку, незначно розчинний у воді й здатний коагулювати різні колоїди, зокрема водну дисперсію полівінілацетату. Цинкові білила реагують із жирними кислотами й продуктами плівкоутворення рослинних олій і алкідів з

утворенням цинкових мил, які каналізують процеси оксиполімеризації, тобто є сикативами. Цим пояснюють зростання швидкості висихання, твердості й блиску покриттів при введенні цинк оксиду до складу олійних, алкідних матеріалів. Для поліпшення властивостей матеріалів рекомендується додавати в олійні фарби на основі літопону або титан (IV) оксиду 5–10 % цинкового білила. Цинк оксид легко диспергується в плівкотвірних, негорючий, невибухонебезпечний, токсичний, гостре отруєння перебігає у формі респіраторного захворювання – «ливарної лихоманки». ГДК = 0,5 мг/м<sup>3</sup>.

До недоліків цинк оксиду належить його фотохімічна активність (більш висока, ніж у рутильної форми TiO<sub>2</sub>) і здатність каталізувати потемніння на світлі деяких кольорових пігментів (свинцевих і цинкових кронів, ультрамарину).

Цинкові білила застосовують для одержання емалей і олійних фарб як силікатизатор у складі силікатних фарб. Приблизно чверть усього виробленого оксиду цинку споживається гумовотехнічним виробництвом. Оксид цинку застосовується й у медицині.

Білила з металевого цинку одержують муфельним або грубним способом. Муфельний спосіб виробництва полягає у випаровуванні металевого цинку, його окиснюванні та уловлюванні оксиду цинку. Випаровування цинку проводять у муфелях у безкисневому середовищі, а окиснювання парів цинку – киснем повітря в окисному колодязі (рис. 10.3).

Муфель – це порожній циліндр із вогнетривкого матеріалу (довжина 1 600 мм, внутрішній діаметр 220–250 мм, товщина стінки 20 мм), що має в торці напівкруглий отвір для завантаження металевого цинку й виходу його парів. У печі звичайно встановлюють 18–26 муфелів. Температура в муфелі – 850 °С, в окисному колодязі – 1 200 °С. Білила, що утворилися, уловлюють в осаджувальних камерах і рукавних фільтрах. У процесі роботи в муфелі відбувається поступове нагромадження кадмію й свинцю, що містяться в металевому цинку, тому муфель періодично чистять.

Перевага муфельного способу одержання цинкових білил полягає у високій якості готового продукту. Недоліками муфельного способу можна вважати трудомісткість і важкість керування процесом, застосування сировини тільки високої якості, малий термін служби муфеля (менше 20 днів) і низький тепловий КПД.

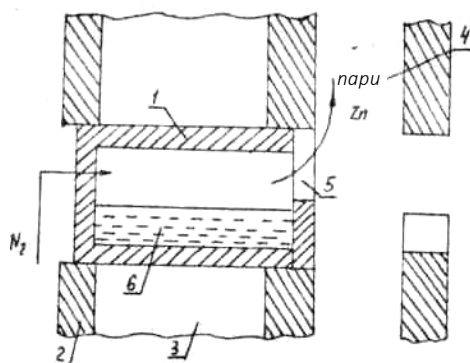


Рисунок 10.3 – Принципова схема пристрою муфельної печі для одержання муфельних білил:  
 1 – муфель; 2 – стінка печі; 3 – топковий простір;  
 4 – окисний колодязь; 5 – завантажувальний отвір; 6 – розплав цинку

Грубний спосіб одержання цинкових білил відрізняється від муфельного застосуванням обертової печі (рис. 10.4) (завдяки чому постійно оновлюється дзеркало випару цинку) і способом обігріву шляхом безпосереднього контакту димових газів із цинком, а не обігріву через стінку, як у муфельній печі). Окиснення парів цинку відбувається в окисному колодязі, а уловлювання пігменту – в осаджувальних камерах і рукавних фільтрах. Безпосередній контакт цинку із димовими газами збільшує тепловий КПД печі, але погіршує якість білила. Відновлення поверхні випару цинка унаслідок обертання печі дозволяє використати сировину гіршої якості й рідше чистити обладнання порівняно з муфельним способом. Серйозною перевагою грубого способу є можливість автоматизації процесу. Якість пігменту нижче, ніж при одержанні муфельним способом, але стабільніша.

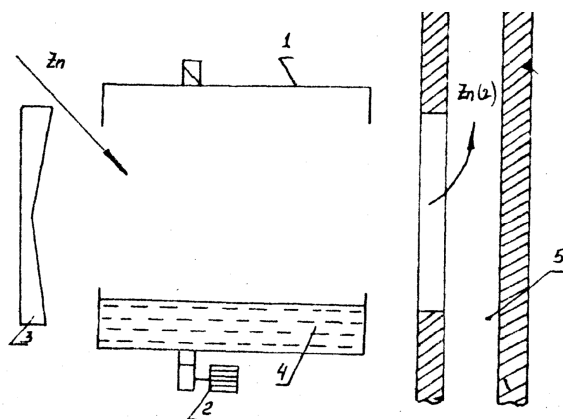
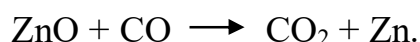
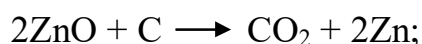


Рисунок 10.4 – Принципова схема обертової печі для одержання цинкових білил:  
 1 – обертова піч; 2 – привід; 3 – топкова камера; 4 – розплавлений цинк;  
 5 – окисний колодязь

Одержання білил із цинковмісної сировини роблять у шахтних електропечах або за способом Вітеріля в печах із колосниковими ґратами, що рухаються. Спосіб Вітеріля вигідно відрізняється від муфельного й грубого способів одержання цинкового білила використанням як сировини цинкових руд (карбонату цинку) або цинковмісних відходів. Цинкову руду розмелюють і змішують із вугіллям (4:1). Шихту брикетують і подають на рухливі колосникові ґрати (рис. 10.5). Через горіння вугілля у відбудовній камері підтримують температуру 1100 °С, при якій оксид цинку відновлюється вугіллям або оксидом вуглецю (II) до металевого цинку:



Пари цинку й димові гази виходять із печі в окисний колодязь, де відбувається утворення цинкових білил. Цинкові білила уловлюють в осаджувальних камерах і рукавних фільтрах.

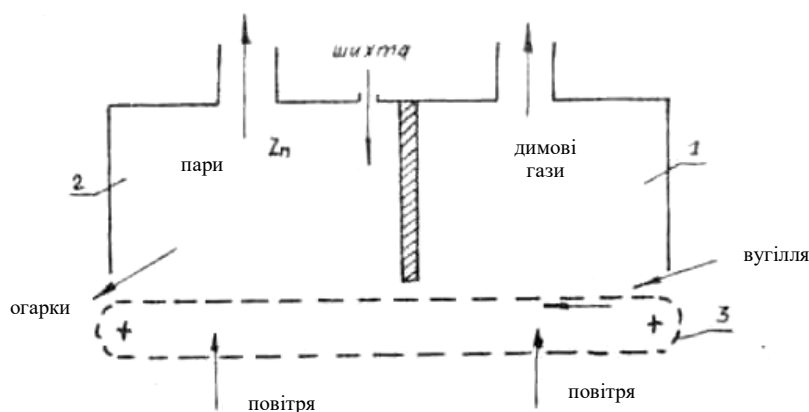


Рисунок 10.5 – Принципова схема пристрою печі для одержання цинкового білила за способом Вітеріля:

1 – камера розжигу; 2 – відновна камера; 3 – рухливі колосникові ґрати

Спосіб Вітеріля характеризується дуже високим тепловим КПД, дає змогу використати дешеву сировину, легко механізується. Однак якість одержуваного пігменту низька. Вітерільні білила – грубодисперсні. Атмосферостійкість їх вище, ніж у муфельного й грубого білила, але застосовують їх тільки в олійних фарбах. Варто зазначити, що вітерільні білила ще більшою мірою, ніж грубні, забруднені солями цинку. Якість пігменту залежить від вмісту в сировині з'єднань свинцю й кадмію. Чим більше домішок, тим нижче якість цинк оксиду.

Дефіцитність і більша вартість металевого цинку у сполученні з високим вмістом цинку (80 %) у цинкових білилах приведе, вочевидь, до поступового витиснення цинк оксиду іншими білими пігментами.

#### 10.1.6 Літопон. Хімічний склад, кристалічна будова, властивості, хімічні основи одержання, технологія виробництва та галузі застосування

Літопон виробляється в промисловому масштабі з 1874 р. Літопон являє собою суміш  $ZnS$  і  $BaSO_4$ . Літопон має змінний склад. «Нормальний» літопон містить 29,4 % сульфїду цинку, що відповідає формулі  $ZnS \cdot BaSO_4$ . При більшому або меншому вмісті сульфїду цинку Літопон відносять відповідно до високовідсоткових або низьковідсоткових. У складі літопону пігментом є сульфїд цинку, а  $BaSO_4$  відіграє роль наповнювача, тому пігментні властивості літопону визначаються вмістом  $ZnS$ . Оксид цинку у складі літопону погіршує світлостійкість пігменту.

Літопон являє собою тонкодисперсний білий порошок.

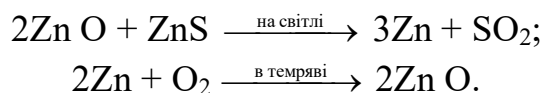


Рисунок 10.6 – Зовнішній вигляд літопону

Середній розмір частинок 0,5–1 мкм. Сингонія кристалів сульфїду цинку - гексагональна (вюртцит), сульфату барію – ромбічна. Властивості «нормального» літопону наведена в таблиці 10.1. Літопон стійкий до дії лугів, органічних кислот і кислих газів. Мінеральні кислоти розкладають сульфїд цинку з виділенням сірководню. Літопон може застосовуватися в полівинилацетатних та інших воднодисперсних системах і сильнополімеризованих оліях для виробництва лінолеуму, чим він вигідно відрізняється від цинк оксидних пігментів.

Літопон малотоксичний пігмент через низьку розчинність сульфїду цинку, ПДК визначається наявністю барій сульфату й становить 6 мг/м<sup>3</sup>. Подібно до титану (IV) оксиду, літопон не здатний до хімічної взаємодії із продуктами деструкції плівкотвірних речовин. Олійні фарби, пігментовані Літопоном, довше висихають, ніж фарби на цинкових білилах.

Літопон має низьку світлостійкість, зумовлену домішкою цинкоксиду:



При зберіганні цинк оксиду на світлі завдяки утворенню відновленого високодисперсного металевого цинку покриття темніє, у темряві в результаті окиснення металевого цинку до цинк оксиду колір пігмента відновлюється. Таке оборотне змінення кольору пігментів за участі електромагнітного випромінювання у видимій області спектру називають фототропією, а пігменти – фототропними. Для збільшення світлостійкості кращі сорти літопону («лаковий літопон») при синтезі піддають промиванню розведеною соляною кислотою з метою видалення оксиду цинку. Деякі домішки (солі кобальту) також збільшують світлостійкість пігменту. Проте літопон можна рекомендувати для застосування тільки в лакофарбових матеріалах для внутрішніх робіт.

Літопон також застосовується у водоемульсійних фарбах, емалях для внутрішніх робіт, виробництві пластмас, лінолеуму, паперу, кольорової гуми й тощо. Перевага літопону перед цинковими білилами – в чотири рази менший вміст цинку.

Літопон не може конкурувати з сумішами титанових білил із мікронізованими наповнювачами.

Літопон одержують методом осадження й прогартування. Сировиною для одержання пігменту слугує природній барій сульфат (барит) і різні цинковмісні відходи кольорової металургії. Процес одержання літопону складається з таких операцій: готування розчинів барій сульфід, цинк сульфату; очищення розчину цинк сульфату; осадження пігменту; прогартування; розмелення і сушіння (рис. 10.7).

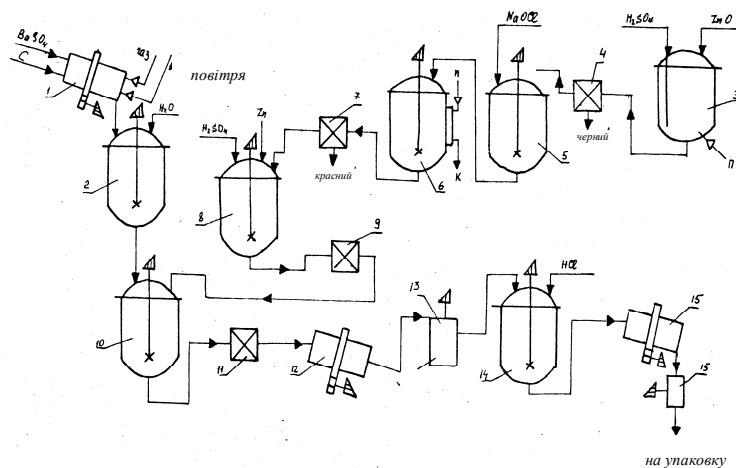


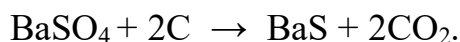
Рисунок 10.7 – Технологічна схема виробництва літопону

1 – апарат для відновлення барита; 2 – апарат для розчину барій сульфіду;

3 – апарат для розчину цинк сульфату; 4, 7, 9 – фільтр;

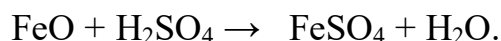
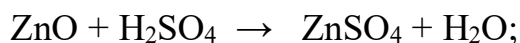
5 – апарат окиснення; 6 – апарат гідролізу; 8 – апарат вибілювання

Для одержання розчину барій сульфіду здійснюють відновлення бариту подрібненим коксом при 1 000 °С в обертовій барабанній печі відповідно до хімічної реакції:



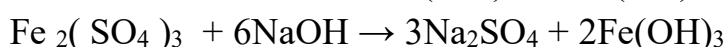
Розчинення отриманого барій сульфіду проводять вилужуванням плаву водою при 80 °С із подальшою фільтрацією.

Цинковий купорос одержують кип'ятінням цинковмісної сировини (цинкові концентрати, відходи цинкового білила, вельц-оксид цинку) і 12–18 % сірчаної кислоти:



Фільтрацією на фільтр-пресах видаляють нерозчинні в сірчаній кислоті з'єднання свинцю, олова, силікати. Осад, що утворюється, називають «чорним пеком», який після промивання й сушіння направляють на витяг кольорових металів.

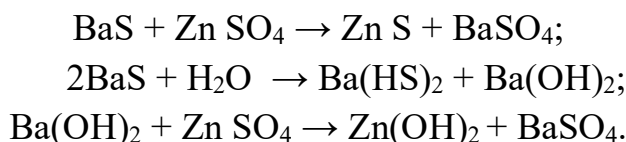
Окиснення солей заліза (II) лужним гіпохлоритом натрію:



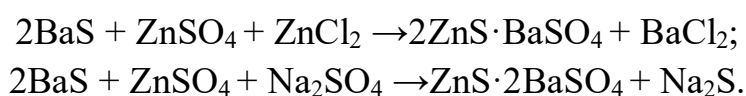
дозволяє фільтрацією на фільтр-пресах у вигляді так званого «червоного пека» видалити гідроксиди заліза (III). Розчин вибілюють відновленням цинком і сірчаною кислотою. При цьому відновлюються солі кадмію, нікелю, міді до



вільних металів, які відокремлюють фільтрацією. Синтез літопону здійснюють змішуванням 14–15 % розчину барій сульфід у й 30–35 % розчину цинк сульфату при рН 7,5–8,3 і температурі 25–30 °С. Підвищення температури реакції призводить до часткового осадження цинк гідроксиду й погіршенню якості пігменту:



Для одержання високовідсоткового літопону частину цинк сульфату замінюють хлоридом, низьковідсоткового – сульфатом натрію:



При первинному осадженні сульфід цинку кристалізується в кубічній сингонії. Кубічний ZnS (сфалерит) – світлостійкий, але на відміну від вюртциту не володіє укривістістю або фарбувальною здатністю. Для перекристалізації однієї поліморфної модифікації цинк сульфід у іншу поліморфну модифікацію цинк сульфід з гексагональною кристалічною структурою – вюртцит, на виробництві застосовують «гасіння» продукту холодною водою. Суспензію літопону фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах, осад сушать у стрічкових сушарках. Прокалювання в обертовій барабанній печі при 700–750 °С веде до переходу кубічного цинк сульфід у гексагональний (вюртцит). Для прискорення переходу у вюртцит і підвищення світлостійкості пігменту літопон повинен містити 0,005–0,018 % кобальт сульфату у перерахунку на металевий цинк. Продукт прокалювання «гасять» холодною водою для запобігання зворотнього переходу вюртцита в сфалерит при повільному охолодженні. Мокрий розмел із класифікацією здійснюють у системі, що складається з кульових млинів і гідроциклонів. Для видалення домішок цинк оксиду, що зменшують світлостійкість, проводять промивання літопону розведеною соляною кислотою. Після промивання суспензію фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах. Сушіння пасти літопону з подальшим розмеленням на дезінтеграторі ведуть до одержання товарного продукту. Літопон випускається двох марок – ЛП для виробництва емалей, пластмас, олійних, водно дисперсійних та інших пігментованих лакофарбових матеріалів, КР – для виробництва лінолеума, полімерної плівки, гуми, штучної шкіри.

### 10.1.7 Свинцеві білила

Свинцеві білила відомі із глибокої давнини. До XI століття були основним білим пігментом. Хімічний склад свинцевих білил  $2 \text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ . Пігментні властивості свинцевих білил залежать від змісту свинець карбонату. Свинцеві карбонатні білила – білий тонкодисперсний порошок, розмір часток 0,5–1,25 мкм. Сингонія кристалів основного карбонату свинцю – гексагональна. Властивості пігменту наведені в таблиці 10.1.

Термостійкість свинцевого білила невелика: уже при 80 °С вони незворотно жовтіють. Основний карбонат свинцю розкладається лугами, розчиняється або розкладається кислотами як мінеральними, так і органічними. Під дією сірководню пігмент темніє внаслідок утворення сульфідів свинцю чорного кольору. Свинцеві білила здатні реагувати навіть із пігментами, що містять сульфідні металів (літопон, сульфід кадмію), з утворенням сульфідів свинцю. Реагують із вільними жирними кислотами й кислими продуктами окисної деструкції рослинних олій і модифікованих оліями алкидів з утворенням відповідних свинцевих мил. Свинцеві мила є сикативами й здатні прискорювати висихання матеріалів, збільшувати еластичність і водостійкість покриттів. Саме цим обумовлена висока атмосферостійкість покриттів, що містять свинцеві білила.

Основний карбонат свинцю має високу токсичність і легко розчинний у шлунковому соці й тканинних рідинах. ПДК = 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Через токсичність свинцевих білил у деяких країнах вони взагалі не виробляються. У нашій країні свинцеві білила застосовують обмежено, тільки у вигляді воднодисперсійних лакофарбових матеріалів, з яких одержують шляхом відбиття води (оліфою) – фляшингом. На основі свинцевого білила виробляють матеріали для фарбування морських суден, металевих елементів мостів та інших споруджень. Низька відбілювальна здатність свинцевих білил дозволяє використовувати їх для одержання кольорових фарб дуже яскравих відтінків.

Одержання свинцевих білил повинне здійснюватися при максимальній герметизації устаткування й виключенні пилоутворення з метою запобігання можливих отруєнь. У нашій країні свинцеві білила виробляють за способом Шпитальського. Процес перебігає у дві стадії. На першій стадії одержують основний ацетат свинцю, з якого на другій стадії осаджують основний карбонат свинцю. Свинцеві білила випускають у вигляді водної пасти, що містить 25–30 % води за вагою.

### 10.1.8 Інші білі пігменти

**Сульфопон** – еквімолярна суміш  $ZnO$  і  $CaSO_4$ . Зміст цинк сульфід (41,9 %) у сульфопоне більше, ніж у літопоні, тому пігментні властивості кращі. У зв'язку з помітною розчинністю кальцій сульфату у воді й незважаючи на більш високу, ніж у літопоні світлостійкість, сульфопон застосовують тільки в матеріалах для внутрішніх робіт.

**Змішані титано-кальцієві пігменти** містять оксид (IV) титану (30–50 %) і кальцій сульфат, виробляються переважно в США; є дешевим замінником оксид (IV) титану; незастосовні у водоемульсійних і водорозчинних матеріалах через часткову розчинність кальцій сульфату у воді; у майбутньому з розширенням виробництва мікронізованих наповнювачів остаточно втраять своє значення.

**Сульфатні свинцеві білила (суперайт)** – основний сульфат свинцю  $2PbSO_4 \cdot Pb(OH)_2$ . Ці пігменти близькі за пігментними властивостями до карбонатних свинцевих білил, але трохи дешевше їх застосовуються, здебільшого для виробництва акумуляторів.

**Основні силікатні свинцеві білила** – керновий пігмент на основі кремнію ( $SiO_2$ ), частинки якого покриті оболонкою з одноосновного сульфату свинцю й основного силікату свинцю; за атмосферостійкістю не поступаються свинцевим білилам, але значно дешевші за них.

**Сульфід цинку** – аналог літопону, але не містить барій сульфату; має високі пігментні властивості й більш високу світлостійкість, ніж літопон, але значно дорожче літопону, уступає за властивостями оксид (IV) титану.

**Алюмінат цинку** –  $ZnO \cdot Al_2O_3$ . Пігмент має високу білизну та яскравість (коефіцієнт дифузного відбиття світла – 97 %), гарну укривістість і атмосферостійкість; застосовується при виготовленні світлотехнічних емалей. Пігмент одержують як осадочно-прокалочним, так і прокалочним методом.

**Титанати магнію, кальцію, барію** – термостійкі білі пігменти, що володіють сегнетоелектричними властивостями. Їх одержують методом прогартування з оксид (IV) титану й відповідних оксидів або карбонатів металів. За пігментними властивостями поступаються оксид (IV) титану. Застосовуються в радіотехніці.

**Вісмутові білила** –  $Bi(OH)_2NO_3$ . Пігмент, що має високу світлостійкість і низьку термостійкість; застосовують у лакофарбових матеріалах і косметичних матеріалах; одержують гідролізом вісмут (III)нітрату.

**Сурм'яні білила** – складаються з сурми (III) оксиду, є самим білим із всіх відомих пігментів (найрівномірніше дифузне відбиття по всьому діапазоні видимого спектра), у минулому використалися для збільшення

атмосферостійкості (зменшення крейдування) білих будівельних фарб. З появою рутильного титан (IV) оксидом сурм'яні білила стали застосовуватися значно рідше.

**Цирконієві білила** – цирконій (IV) оксид. Показник переломлення світла для цього пігменту – 2,4. Пігмент володіє винятковою світло- й атмосферостійкістю. Має високу термостійкість, застосовується у виробництві порцеляни, термостійких і силікатних емалей; є одним із деяких білих пігментів, здатних конкурувати з титан (IV) оксидом.

Перспективи розвитку виробництва окремих білих пігментів визначаються наявністю сировинної бази і якістю пігментів. У зв'язку з дефіцитом кольорових металів (цинку, свинцю), широкою сировинною базою для титан (IV) оксиду і більше високою якістю титанового білила порівняно з іншими білими пігментами частка титанового білила у виробництві білих пігментів буде зростати.

## 10.2 Чорні пігменти

До чорних пігментів належать: технічний вуглець (сажа), чорні, змішаний оксид заліза (II) і (III)  $Fe_3O_4$ , а також органічні пігменти - чорний анілін, нігрозин та індуліни.

### 10.2.1 Чорний залізооксидний пігмент. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, хімічні основи синтезу та технологія виробництва

Чорні залізооксидні пігменти являють собою оксид заліза з різними ступенями окиснення: Fe (II) і Fe (III) із загальною формулою  $Fe_3O_4$ . Звичайно в складі пігменту є домішка оксиду заліза (III).

Хімічний склад. Чорний залізооксидний пігмент природнього походження – це природній мінерал магнетит  $FeO \cdot Fe_2O_3$ , що містить домішки оксидів титану (до 6 %), Ni, Si, Mg та інших металів; здрібнений мінерал збагачують магнітною сепарацією й застосовують у протикорозійних покриттях.

Кристалічна структура. Сингонія кристалів чорного залізооксидного пігменту – кубічна. Синтетичний чорний залізооксидний пігмент являє собою тонкодисперсний порошок синювато-чорного кольору. У природнього пігменту колір чорно-сірий.

Пігменту властиві феромагнітні властивості. Синтетичний чорний залізооксидний пігмент відрізняється від природнього магнетиту більше високою дисперсністю (розмір його часток 0,25–0,50 мкм). Фізико-технічні властивості синтетичного чорного залізооксидного пігменту наведені в таблиці 10.2.

Таблиця 10.2 – Фізико-технічні властивості синтетичного чорного залізооксидного пігменту

Пігмент	Вміст основної речовини, %	pH водної витяжки	Розмір частинок, нм	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Олієємність, г/100 г	Укривістість, г/м <sup>2</sup>
чорний залізо-кисний пігмент Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	94–99	7	250–500	4 730	28	10

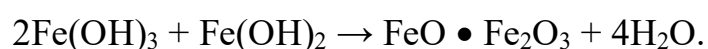
Чорний залізооксидний пігмент володіє високою укривістостью й інтенсивністю, світло та атмосферостійкістю. Хімічна стійкість невелика, розчинний в органічних і мінеральних кислотах. При прожарюванні на повітрі чорний залізооксидний пігмент перетворюється в оксид заліза (III). Пігмент негорючий, невибухонебезпечний і нетоксичний;

Чорний залізооксидний пігмент знаходить застосування у водоемульсійних, вапняних, клейових фарбах, у яких технічний вуглець спливає. Чорний залізооксидний пігмент збільшує механічну міцність покриттів і у зв'язку із цим застосовується в ґрунтівках і емалях, коли потрібна підвищена міцність покриттів і тому особливо рекомендується для покриттів, експлуатованих в умовах абразивних або кавітаційних впливів.

Хімічні основи одержання. Чорний залізооксидний пігмент одержують трьома методами. За першим методом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> одержують прожарюванням синтетичного жовтого залізооксидного пігменту при 450 °С, при якій гетит переходить у гематит α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> з подальшим відновленням воднем під тиском з утворенням Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

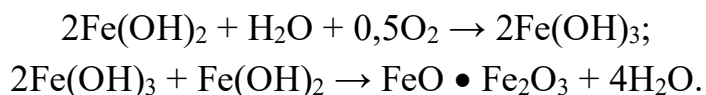
За другим методом Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> синтезують осадженням Fe<sup>2+</sup> у вигляді гідроксиду з подальшим окиснюванням киснем повітря при 80–90 °С у присутності ZnCl<sub>2</sub> або NaOCl. Третій метод одержання Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> пов'язаний з окиснюванням заліза ароматичними нітросполуками. Отриманий пігмент промивають, сушать і розмелюють.

Одержання чорного залізооксидного пігменту мокрими способами засновано на здатності гідратів окису заліза (II) і (III) вступати між собою у взаємодію з утворенням Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> за такою схемою:

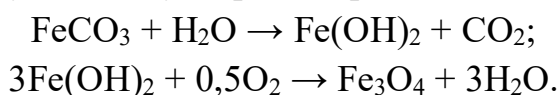


Перебігання цієї реакції обумовлено кислотним характером гідрату оксиду заліза (III) і основним характером гідрата заліза (II).

Механізм утворення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окиснюванням заліза (II) киснем повітря в гідрооксид заліза (III) може бути пояснений з кінетичної точки зору. Дійсно, при гетегенному процесі окиснювання  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  у системі одночасно існують як молекули  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , так і  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Взаємодія гідроксидів призводить до утворення змішаного окислу заліза:

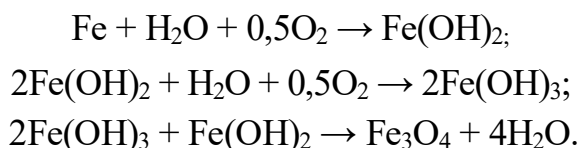


Замість гідрооксиду заліза (II) можна застосовувати карбонат заліза (II), що при нагріванні гідролізується та утворює гідрооксид заліза (II):



$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , який одержують за цим методом, володіє високою стійкістю, він не окиснюється киснем повітря і відрізняється високими пігментними властивостями.

Одержання  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  окиснюванням металевого заліза ароматичними нітросполуками в розчині електроліта починається з утворення гідрооксиду заліза (II), який окиснюється в гідрооксид заліза (III):



Утворення  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  при окиснюванні металевого заліза відбувається, як уже було зазначено, тільки в середовищі електролітів, які не гідролізуються у присутності заліза. Умови реакції мають дуже великий вплив на склад і властивості  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .

Технологія виробництва. Чорний залізоокисний пігмент одержують взаємодією розчину залізного купоросу із содою або хлориду заліза (II) з вапном і подальшим окиснюванням осаду струмом повітря при 90–100 °С.

При одержанні пігменту методом осадження залізного купоросу содою оптимальними умовами є такі: вихідна концентрація розчину залізного купоросу 137 г/л  $\text{FeSO}_4$ , соди приблизно 100 г/л, швидкість подачі розчину соди 1 л/хв. Окиснювання проводиться повітрям, що подається зі швидкістю 0,025 л/год, температура суміші на початку осадження 20–30 °С, наприкінці 80–85 °С, температура, при якій проводиться окиснювання, 85–90 °С. Загальна тривалість синтезу 6–7 годин. Вміст пігменту після окиснювання приблизно 50 г/л. Пігмент промивають декантацією, фільтрують, сушать і піддають розмелюванню.

Окиснювання металевого заліза ароматичними нітросполуками. Цей метод значно відрізняється від інших методів одержання  $Fe_3O_4$ , бо чорний  $Fe_3O_4$  є побічним продуктом при виробництві аніліну відновленням нітробензолу. Для одержання  $Fe_3O_4$  як електроліт використовують хлорид заліза. Після закінчення процесу й відгону аніліну шлам перекачують у конічний відстійник, де відбувається розведення його до щільності 1 150–1 160 кг/м<sup>3</sup>, відділення від металевого заліза й попереднє промивання. Потім масу направляють для остаточного промивання декантацією або репульпацією (до вмісту хлорид-іона 0,1–2 %). Після промивання масу фільтрують на барабанних вакуум-фільтрах і сушать при 100 °С.

Виробляються також марки чорного залізооксидного пігменту, які застосовуються для одержання червоного залізооксидного пігменту прожарюванням. Умови одержання цих марок не відрізняються істотно від описаних вище, за винятком промивання шламу, що повинно проводитися до вмісту хлорид-іона 0,01–0,02 %.

#### 10.2.2 Технічний вуглець. Хімічний склад, кристалічна структура, властивості, хімічні основи синтезу та технологія виробництва

Технічний вуглець, який виробляється із глибокої давнини, і у цей час є основним чорним пігментом. Щорічне світове виробництво вуглецевої сажі становить більше 4 млн т, із яких фактично тільки близько 5 % використовується як пігмент. Провідними виробниками вуглецевої сажі в Європі є Німеччина, Франція, Італія та Великобританія.

Хімічний склад. У склад сажі, крім вуглецю, входять кисень (0,01–10,53 %), водень (0,06–0,93 %) і неорганічні речовини (0,01–0,64 %). Склад пігменту залежить від типу сировини й способу одержання. Основна кількість кисню в складі сажі перебуває на поверхні частинок у вигляді комплексів  $C_xO_y$ .

Кристалічна структура. Технічний вуглець являє собою чорний тонкодисперсний порошок, іноді із сіруватим відтінком. Форма частинок – сферична. Розмір частинок від 10 нм до 320 нм. Дисперсність технічного вуглецю залежить від способу одержання пігменту. Кристали технічного вуглецю мають складну будову (рис. 10.8).

Атоми вуглецю з'єднані за допомогою трьох валентних електронів у «паркетні структури» (рис. 10.8, а). «Сендвич» з «паркетних структур» (від 3 до 7) (рис. 10.8, б) утворюються за рахунок металевого зв'язку, що утворюється четвертим валентним електроном кожного атому вуглецю між паркетними структурами.

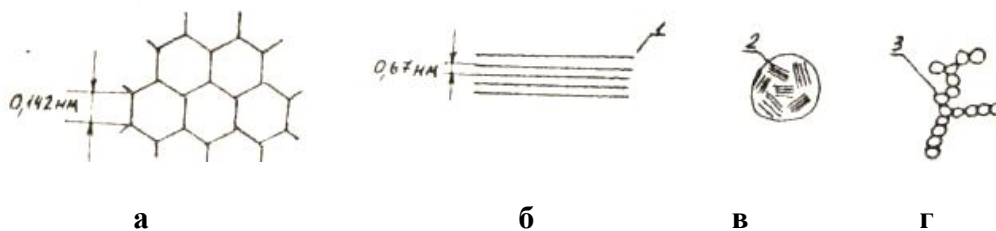


Рисунок 10.8 – Будова частинок технічного вуглеця:  
 а – «паркетна структура»; б – первинні кристали;  
 в – первинна частинка сажі; г – агрегат первинних часток

Хаотична упаковка «сендвичів» дає первинні частинки (рис. 10.8, в), які з'єднуються у міцні агрегати (рис. 10.8, г).

Властивості. Властивості технічного вуглецю залежать від методу отримання і типу сировини (табл. 10.5). Технічний вуглець термостійкий (вище 1 000 °С); Технічний вуглець не реагує з кислотами і лугами, кислими газами і продуктами деструкції плівкоутворювачів, світло- і атмосферостійкий.

Технічний вуглець – канцероген унаслідок вмісту в ньому 1,2-бензпірену. Потрапляння сажі в органи дихання призводить до розвитку пневмоконіозу. ГДК сажі = 4 мг/м<sup>3</sup>.

До недоліків сажі належить здатність сажі адсорбувати сикативи та сповільнювати завдяки цьому тверднення масляних або алкідних лакофарбових матеріалів. Позбавляються від цього недоліку шляхом додавання надлишку сикативу або кальцієвих мил, які є малоактивними, але добре адсорбуються на поверхні сажі. Деякі сорти технічного вуглецю (типу газової каналної сажі) мають низькі значення рН водної витяжки (3,5–4,5) і тому стимулюють корозію внаслідок кислотної природи оксидів C<sub>x</sub>O<sub>y</sub>, які містяться на поверхні пігменту. Недоліком сажі є також погана здатність до диспергування, що обумовлена міцністю агрегатів (рис. 10.5, г). Сажа належить до групи пігментів, що важко диспергуються. До цієї групи належать також залізний сурик, хром (III) оксид, залізна блакить. Серед існуючих сортів технічного вуглецю краще диспергуються сорти сажі з низьким значенням рН водної витяжки, бо оксиди C<sub>x</sub>O<sub>y</sub> підвищують здатність пігменту до змочування.

Застосування. Застосування технічного вуглеця відбувається у різних галузях промисловості. Технічний вуглець застосовують як підсилювальний наповнювач у гумах. Друге місце по споживанню сажі займає поліграфічна промисловість, де технічний вуглець використовують для друкарських фарб, наступні місця займають лакофарбова промисловість та електротехнічна. В електротехніці сажу застосовують для виготовлення щіток для електричних



машин і як вугілля для дугових ламп. Властивості різних типів технічного вуглецю наведені в таблиці 10.3.

Таблиця 10.3 – Фізико-технічні властивості чорних пігментів

Пігмент	Вміст вуглецю, %	pH водної витяжки	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Розмір частинок, нм	Олієємність, г/100 г	Укривістість, г/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7
Сажа газова канална	83–94	3,5–4,5	2 000	10–40	200	3–6
Сажа газова пічна	98,5	7,0–9,0	1 750–2 000	60–100	85–120	3–6
Сажа газова термічна	99,6	7,0–9,0	1 750–2 000	270–320	50–80	3–6
Сажа лампова	97,8	7,0–9,0	1 600	120–180	100–120	3–6
Черні (кістка палена)	10–80	6,0–8,0	2 200–2 900	–	45–75	15–25
Чорний залізо оксидний пігмент	–	7	4 730	250–500	28	–

На поверхні частинок технічного вуглецю перебувають залишки сировини, що не розклалася, у вигляді вищих поліциклічних вуглеводнів, а також мінеральні речовини, що складаються із солей лужних і лужноземельних металів; унаслідок цього pH водної суспензії може бути підвищений.

Кисень на поверхні частинок технічного вуглецю перебуває у вигляді карбоксильних, лактонових, фенольних груп, тому водна витяжка має кислу реакцію: pH = 2–6. Наявність кисеньвмісних функціональних груп забезпечує підвищену адсорбцію плівкоутворювальних речовин, здатних вступати в хімічну взаємодію з пігментом (алкіді, поліаміни, поліуретани), що покращує фізико-механічні властивості лакофарбових плівок.

З метою поліпшення здатності технічного вуглецю до диспергування, регулювання реологічних властивостей паст і готових лакофарбових матеріалів проводиться зміна хімічного характеру поверхні часток шляхом окиснювання, амінування, сульфурування, галогенування або щеплення полімерів. Найбільше поширення одержало окиснювання кислотами, повітрям, озоном та іншими агентами, що окиснюють. При окиснюванні зменшується розмір агрегатів, змінюється структурованість, підвищується вміст кисню. Окиснювання

приводить до поліпшення здатності до диспергування, зокрема у воднодисперсійних лакофарбових матеріалах, поглибленню чорного кольорного тону, зниження в'язкості й тиксотропності фарб і збільшенню блиску покриттів.

Технічний вуглець майже повністю поглинає світлові промені у видимій області спектра, а також ІЧ- і УФ-випомінювання. Адсорбція УФ-променей знижує деструкцію плівкотвірних речовин і в такий спосіб підвищує світлостійкість і атмосферостійкість покриттів. Технічний вуглець термостійкий до 300 °С, має стійкість до дії кислот і лугів, практично нешкідливий, ГДК у повітрі робочої зони 4 мг/м<sup>3</sup>.

Наявність великої кількості кисню, адсорбованого поверхнею технічного вуглецю, може призвести до самозаймання. Найбільша небезпека самозаймання спостерігається при зберіганні замісів технічного вуглецю з легкоокислюваними плівкотвірними (оліями, оліфами). Гарне змочування й диспергування усуває небезпеку самозаймання.

Одержання. Розрізняють чотири способи одержання технічного вуглецю.

1. Канальний спосіб. У канальному способі продукт одержують при неповному згорянні природного газу в дифузійному полум'ї. У цьому методі технічний вуглець осаджується на охолоджуваних лотках – «каналах». Вихід становить усього 2–5 %.

2. Грубний спосіб. При використанні грубого способу технічний вуглець одержують шляхом піролізу й часткового згорання в пічах-реакторах суміші аліфатичних і ароматичних вуглеводнів (термогазойлю, зеленого нафтового або кам'яновугільного залишкового мастила) із природним газом. Вихід продукту становить 40–50 %; позначається він буквою «П».

3. Термічний спосіб. Термічний спосіб здійснюється піролізом вуглеводнів без допуску повітря. Продукт позначають буквою «Т».

4. Ацетиленовий спосіб. Ацетиленовий спосіб здійснюється при вибуховому розкладанні ацетилену. Продукт позначають буквою «А».

Для усунення пиління й підвищення насипної щільності технічний вуглець гранулюють.

### 10.2.3 Черні

Чернями називають різновид технічного вуглецю, одержуваного прожарюванням при 750–850 °С без доступу кисню повітря органічних речовин: кісток тварин («палена кістка», «слонова кістка»), виноградних кісточок; вижимок і лози винограду («виноградна чорна»), персикових кісточок («персикова чорна»), букової, коркової та деякої іншої деревини. Так звана

«слонова кістка» складається майже повністю з аморфного вуглецю. Дисперсний склад неоднорідний – від тонких м'яких порошків до твердих грубих часток, рН водної витяжки 6–8. Черні стійкі до дії кислот і лугів, володіють високою світло- та термостійкістю, укривістістю. Олієємність черней значно нижче, ніж у технічного вуглецю, і лежить у межах 45–75 г/100 г, що дає можливість одержувати більше високонаповнені і менш структуровані фарби.

Найбільше застосування в художніх фарбах має палена кістка. Палену кістку одержують зі знежирених й промитих гарячою водою здрібнених кісток молодих тварин шляхом тривалого прожарювання. Продукт прожарювання піддають мокрому розмелюванню, промиванню спочатку кислотою, потім водою та сушінню. Тенденції розвитку виробництва чорних пігментів.

Тенденції розвитку виробництва чорних пігментів. Основним чорним пігментом продовжує залишатися технічний вуглець, виробництво якого неухильно зростає. Зберігається тенденція до заміни сировини природним газом. Через сильне забруднення навколишнього середовища знижується виробництво каналної сажі, незважаючи на її високу якість. Відбувається заміна каналної сажі на грубну. Ведуться дослідження в напрямі підвищення якості грубної та термічної сажі. У перспективі можлива заміна каналної сажі на термічну. У зв'язку з тенденцією до організації безвідхідних виробництв становить інтерес використання сажі, що утвориться як відхід при пролізному методі виробництва ацетилену. Інші пігменти на основі вуглецю (черні), вочевидь, будуть зберігати своє значення на тому самому рівні лише в художніх фарбах.

## 11 НАПОВНЮВАЧІ

**Наповнювачами для лакофарбових матеріалів** називають високодисперсні природні та синтетичні, неорганічні порошкоподібні речовини з низьким показником переломлення світла ( $n = 1,40-1,75$ ), відсутністю селективного поглинання світла у видимій області спектру, які застосовуються у складі лакофарбових матеріалів для поліпшення фізико-технічних властивостей та здешевлення матеріалів та покриттів.

**Вимоги до наповнювачів у лакофарбових матеріалах та покриттях:**

**1. Висока дисперсність.** За ступенем дисперсності наповнювачі поділяють на звичайні – з розміром часток 5–50 мкм; мікронізовані – які містять до 90 % частинок з розмірами менше 1 мкм при повній відсутності часток з розміром, більшим за 10 мкм.

**2. Високий ступінь білизни.** Білизна наповнювачів зазвичай становить 90–95 %; наповнювачі із меншою білизною (сірі або з низькою чистотою кольору) мають обмежено застосовуються.

**3. Низька олієємність.**

**4. Висока атмосферостійкість.**

**5. Незначна щільність.**

**6. Низька твердість.**

**7. Низька вартість та доступність сировини.**

**8. Мінімальний вміст водорозчинних домішок**

У таблиці 11.1 наведені фізико-технічні властивості найпоширеніших наповнювачів.

Таблиця 11.1 – Фізико-технічні властивості найпоширеніших наповнювачів

Назва	Хімічний склад наповнювача	Форма частинок	Показ переломлення	Щільність, кг/м <sup>3</sup>	Розмір частинок, мкм	Олієємність, г/100 г	Укривістість, г/м <sup>2</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8
<b>Природні наповнювачі</b>							
Кремнеземи (діатоміт, кизельгур інфузорная земля)	SiO <sub>2</sub>	Аморфна	1,4–1,5	1920–3000	1–20	100–220	
Крейда Оміакарб	CaCO <sub>3</sub>	Зерниста	1,6	2650	2–50	2–60 2–15	
Кальцит	CaCO <sub>3</sub>	Зерниста	1,65	2700	10–100	1-22	
Доломіт	CaMg (CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Зерниста	1,62	2850	5–20	15-19	
Барит (важ. шпат)	BaSO <sub>4</sub>	Зерниста	1,65	4500	10–70	6–10	824 г/м <sup>2</sup>
Ангідрит (лег. шпат)	CaSO <sub>4</sub>	Зерниста	1,59	2950	2–50	20–25	
Тальк	3MgO 4SiO <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O	Пластинчаста	1,58	2700–3200	5.0-40	20–50	18 гм <sup>-2</sup>

Продовження таблиці 11.1

1	2	3	4	5	6	7	8
Асбест	3MgO SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Волокниста	1,55	2400–3200	300	31–48	
Слюда	K <sub>2</sub> O 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Пластинчаста	1,59	2700–3100	15–100	40–90	407 гм <sup>-2</sup>
Каолін	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Пластинчаста	1,6	2 580	0,5–10	28–60	
Бентонит	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4SiO <sub>2</sub> 2H <sub>2</sub> O	Чешуйчаста	–	2 450	0,2–2,0	30–50	
<b>Синтетичні наповнювачі</b>							
Аеросил	SiO <sub>2</sub>	Аморфна		2 600	0,001–0,02	200	
Бланфікс	BaSO <sub>4</sub>	Зерниста	1,64	4 300–4 700	0,5–2,0	14–16	660 гм <sup>-2</sup>
Гідроксид алюмінію	Al(OH) <sub>3</sub>	Аморфна		2 420	0,01–0,02	55–150	1 470 гм <sup>-2</sup>
Біла сажа	SiO <sub>2</sub> nH <sub>2</sub> O	Аморфна		2 100	0.005–0,05	110–200	

Отже, наповнювачі – білі або слабо забарвлені високодисперсні природні або синтетичні речовини, які відрізняються від пігментів нижчим показником заломлення світла  $n = 1,4 - 1,75$  і не виконують захисних та декоративних функцій у покриттях. Наповнювачі є активними компонентами пігментованих лакофарбових матеріалів. Вони позитивно впливають на розподіл частинок пігментів, структуру й реологічні властивості композиційних матеріалів, збільшують твердість, атмосферостійкість покриттів. Наповнювачі вводять у емалі та ґрунтівки в кількості 25–100 % від маси пігментів. У шпатлівках зазвичай вони застосовуються самостійно. У ґрунтівках і шпатлівках можуть застосовуватися не тільки білі наповнювачі, але головне значення мають білі наповнювачі, що не володіють здатністю селективно поглинати світло у видимій області спектра.

Наповнювачі використовуються в багатьох галузях хімічної промисловості, особливо в комбінації з полімерними матеріалами. Крім застосування в лакофарбовій промисловості, наповнювачі використовуються у виробництві пластмас, гум, у паперовій та керамічній промисловості тощо. Наповнювачі відрізняються від пігментів порівняно низьким показником заломлення світла ( $n = 1,45-1,75$ ), тому в органічних плівкотвірних, що мають

такий самий показник заломлення, вони неукривні – (прозорі). Наповнювачам властива відсутність власного колірною тону. Зазвичай білизна наповнювачів становить 90–95 %, наповнювачі з меншою білизною мають обмежене застосування.

Наповнювачі класифікують за різними ознаками:

**1. За походженням** наповнювачі поділяються на природні (мінеральні) і синтетичні. До природних відносять гірські породи й різні глини, а також залишки мікроорганізмів і водоростей, раковини, панцири та скелети (крейда, діатоміт, інфузорна земля); до синтетичних наповнювачів належать карбонат кальцію (крейда), сульфат барію (бланфікс), карбонат барію, оксид і гідроксид алюмінію (друкарські білила), алюмосилікат, гідроксид кремнію (біла сажа).

**2. За формою частинок** розрізняють зернисті, лускаті, пластинчаті, голчасті й волокнисті наповнювачі.

**3. За походженням частинок** розрізняють природно-дисперсні – пухкі продукти вивітрювання та гідросепарації гірських і осадових порід (глини, каолін, бентоніт, маршали, доломіт та інші) і механічно подрібнені монолітні гірські породи (барит, кальцит, крейда, гіпс та інші).

**4. За ступенем подрібнення** наповнювачі поділяють на звичайні – з розміром часток 5–50 мкм (пластинчасті до 100 мкм) і мікронізовані, – містять до 90 % часток з розмірами менше 1 мкм при повній відсутності часток більше 10 мкм.

**5. За хімічним складом.** Діоксид кремнію: природні – кварц, пісок, кремнезем (діатоміт, кизельгур, інфузорна земля), синтетичні – біла сажа, аеросил; карбонати кальцію: крейда, мрамур, кальцит; карбонат магнію – магнезит; карбонат кальцію та магнію – доломіт; карбонат барію – вітерит; сульфати барію: природний – барит (важкий шпат), синтетичний – бланфікс; сульфати кальцію: ангідрит (легкий шпат), гіпс; силікати магнію: тальк, азбест; силікати алюмінію: природні – каолін, бентоніт, синтетичний силікат алюмінію; силікат алюмінію та калію – слюда (мусковіт); силікат кальцію – воластоніт.

**6. За характером взаємодії з плівкотворними речовинами** розрізняють наповнювачі **активні й інертні**. Наповнювачі можуть бути хімічно активними або нейтральними. Використання в рецептурі лакофарбових матеріалів хімічно активних наповнювачів може призвести до підвищення в'язкості в процесі виготовлення або при зберіганні матеріалів. Нейтральні наповнювачі зазвичай знижують міцність покриттів. Оптимальним є застосування пігментів і наповнювачів, які володіють хімічно активною поверхнею, оскільки вони добре поєднуються з великою кількістю

плівкоутворювачів і забезпечують одержання лакофарбових матеріалів з гарними технічними характеристиками.

Наповнювачі використовують у складі лакофарбових матеріалів не тільки для здешевлення, але й для поліпшення певних властивостей матеріалів і покриттів на їх основі. Так, деякі наповнювачі є загусниками або структуроутворювачами, інші усувають розшарування й утворення щільного осаду при зберіганні ЛФМ. Відомі наповнювачі, що істотно підвищують атмосферостійкість, адгезію, водостійкість і твердість покриттів.

Розширення сировинної бази за допомогою найперспективніш джерел мінеральної сировини, використання спеціальних методів видобування та переробки в поєднанні з сучасними технологіями дозволяє надати на ринок нові якісні наповнювачі, що не поступаються імпортом.

За скромними оцінками, загалом світовий обсяг ринку білих мінеральних наповнювачів для виробництва ЛФМ становить зараз понад 10 млн т. Основними споживачами є США та Західна Європа (приблизно по 4 млн т.). Сучасна світова лакофарбова промисловість використовує широкий асортимент тонкодисперсних мінералів, що дозволяють не лише досягти необхідних властивостей покриттів (естетичних, фізико-механічних, захисних тощо), а й контролювати рівень собівартості. З розвитком лакофарбової галузі підвищується зацікавленість у функціональних мінералах в Україні.

Новим наповнювачем для виробників лакофарбової продукції є **природний мікронізований модифікований силікат титану – сфен**. Зважаючи на високий показник заломлення його вміст у сумішах може досягати 60 %, не знижуючи укривісткість покриттів. Для зниження фотохімічної активності здійснюють модифікацію поверхні діоксидом кремнію завдяки його інертності, прозорості й термостійкості. Така поверхнева обробка дає змогу надати тиксотропні властивості ЛФМ, підвищити адгезію, твердість і стійкість покриттів до стирання.

Сфеновий наповнювач можна застосовувати й для виготовлення декоративної облицювальної плитки, облицювального кольорового цегли.

Сфен рекомендується для повної заміни наповнювачів і часткової заміни діоксиду титану в лакофарбових матеріалах світлих тонів будівельного призначення з високою покривісткістю. Однак у в лакофарбових матеріалах білого кольору його застосовувати не рекомендується, оскільки він знижує білизну лакофарбових матеріалів.

Диспергування пігментних паст зі сфеновим наповнювачем не потребує великих енерговитрат, оскільки поверхнево-активні речовини наповнювача проникають у мікротріщі й дефекти агрегатів діоксиду титану, надаючи розклинювальну дію. Крім того, вони адсорбуються на поверхні кристалів,

знижуючи фотохімічну активність останніх. Наповнювач надає лакофарбовим матеріалам такі властивості, як тиксотропність завдяки присутності гелю кремнієвої кислоти, седиментаційну стійкість при зберіганні, що дозволяє скоротити використання дорогих стабілізаторів і загущувачів.

Основні нормовані показники мікронізованого сфенового наповнювача:

- маслоємність сфену 25,8–27,4 г/100 г;
- укривістість 49,7–51,0 г/м<sup>2</sup>,
- вміст водорозчинних солей 0,55–0,98 %.

Таблиця 11.2 – Площа питомої поверхні мікромармурів за БЕТ (методика ISO 4652-1/94)

Марка мікромармура	Значення питомої поверхні, м <sup>2</sup> /г
Мікромармур М-30	0,9
Мікромармур К-30	0,95
Отуасcarb 5-КА	0,91
Отуасcarb 15-КА	0,32
Фракціонований мармур МК-20	0,63

### **Пангель PANGEL B 20**

Загусники марки PANGEL є реологічними домішками, отриманими з сепіоліту шляхом дезагломерації зв'язків у волокнах і відділенням частинок без порушення їх подовженою структури.

Pangel B20 – органо-модифікований сепіоліт, який використовується як згущувач, желируючого й суспензії агента для органічних середовищ з низькою та середньою полярністю, особливо ароматичного типу. Механізм реологічної поведінки PANGEL B20 заснований на утворенні тривимірної структури всередині розчинника.

Pangel B20 додається безпосередньо до складу й диспергується за допомогою високошвидкісного устаткування. Також його можна застосовувати у формі гелю-напівфабрикату.

Pangel B20 забезпечує:

1. Адекватність прояви тиксотропних і псевдопластичних властивостей, що дозволяє знизити осідання при збереженні відмінних вирівнюють властивостей.



2. Високий показник плинності (пластичності), що забезпечує хорошу стабільність під час транспортування та зберігання, без осідання пігментів і наповнювачів.

Таблиця 11.3 – Фізичні та хімічні властивості наповнювача Pangel B20

Показник	Характеристика
Склад	Органічно модифікований сепіоліт
Колір	Світло-кремовий
Зовнішній вигляд	Сипкий дрібнодисперсний порошок
Насипна щільність	025 г/см <sup>3</sup>
Залишок на ситі 75 мкм	< 1 %

## 12 ОРГАНІЧНІ ПІГМЕНТИ

Органічні пігменти, на відміну від неорганічних, не володіють захисними властивостями, вони є чисто декоративними пігментами. Яскраві, чисті, насичені кольори органічних пігментів дають змогу одержати широку гаму кольорів, яку неможливо одержати застосуванням неорганічних пігментів. Органічні пігменти відрізняються дуже високою фарбувальною здатністю, багато з них прозорі (лесують). Їхня фарбувальна здатність обумовлена переважно поглинанням, а не розсіянням світла, тому органічні пігменти в переважно застосовують в сумішах із криючими білими неорганічними пігментами й наповнювачами, а іноді для кольорування та з кольоровими.

Органічні пігменти за своєю природою високодисперсні, їхні первинні частинки мають розмір 0,005–0,100 мкм ( $S_{\text{пит}} = 50\text{--}100 \text{ м}^2/\text{г}$ ), але вони завжди міцно агреговані і тому важко піддаються диспергуванню. Щільність органічних пігментів невелика (1 500–1 800 кг/м<sup>3</sup>), насипний об'єм і олієємність високі. Вони гідрофобні, у воді практично не диспергуються та втрачають яскравість тону – тьмяніють. Цей недолік при необхідності усувають, модифікуванням поверхні, наприклад, сульфуванням.

Багато органічних пігментів мають схильність до міграції – спливанні в матеріалах і рідких плівках, що викликає нерівномірність забарвлення, а також перехід пігменту на інші контактуючі з покриттям матеріали. Міграцію пригнічують модифікуванням поверхні пігментів кремнійорганічними поверхнево-активними речовинами.

Основною перешкодою до широкого використання органічних пігментів в лакофарбових матеріалах у недавньому минулому була їх недостатня світлостійкість. Під впливом УФ-променів, особливо у присутності оксиду цинку й діоксиду титану, що є фотоактивними, органічні пігменти швидко втрачають своє забарвлення – вицвітають. Поряд з низкою світлостійкістю вони мають і недостатню термостійкість, що перешкоджало застосуванню їх у лакофарбових матеріалах гарячого тверднення.

Ці недоліки подолані отриманням нових поліциклічних з'єднань з підвищеною молекулярною масою та певних кристалічних форм (хінакрідонові, діоксазінові та інші), а також комплексних сполук, що містять метали. Висока вартість нових видів світло- й термостійких органічних пігментів обумовлена багатостадійністю та складністю їх синтезу та спеціальної обробки, що компенсується малим їх витратами, обумовленим високою фарбувальною здатністю, а також підвищеним терміном служби покриттів при використанні органічних пігментів у суміші з неорганічними. Світло- й атмосферостійкість органічних пігментів і їх міграційну стійкість оцінюють у балах від 1 до 8.

Суворої загальноприйнятою класифікації органічних пігментів не існує. За хімічним складом органічні пігменти поділяють на класи: азопігменти й азолаки, фталоціанінові, поліциклічні, лаки основні (трифенілметанового ряду) тощо. Відповідно до технічної класифікації розрізняють: власне органічні пігменти – це забарвлені органічні з'єднання, не розчинні у воді, розчинниках, пластифікаторах і плівкотвірних, і переведені у нерозчинний стан – це розчинні фарбники чи, переведені в нерозчинні солі або комплексні з'єднання. Такі трансформовані органічні пігменти називають пігментними «лаками». Це застаріла й не дуже гарна назва, яку не потрібно змішувати з загальноприйнятим поняттям лаків як розчинах плівкотвірних речовин. Осаджені (трансформовані або переведені у нерозчинний стан) пігменти бувають трьох типів:

1) барвисті лаки (тонери – англ.; фарблаки – нім.) – водорозчинні кислотні сполуки, переведені в нерозчинні солі полівалентних металів, або основні сполуки, переведені в нерозчинні солі фосфорної, кремнієвої та інших кислот;

2) краплаки – комплексні сполуки антрахінонів (алізарину) з іонами Ca, Al, Fe, Sn, Cr і інших металів;

3) міцні барвисті лаки (фастелі – англ.; фаналі – нім.) – солі основних барвників (трифенілметанового ряду) зі складними фосфорно-вольфрамомолібденовими гетерополікислотами.

## Азопігменти

Основою цього надзвичайно великого класу пігментів і пігментних лаків є хромофорна азогрупа  $-N = N-$ , пов'язана з ароматичними або гетероциклічними радикалами. Колір залежить від складу, будови та наявності інших хромофорних  $-NO_2$ ,  $=CO$ ,  $-CN$ ,  $-C = C-$  і аукохромних  $-OH$ ,  $-NH_2$  груп у молекулах азопігменти. Вони відрізняються великою яскравістю тонів і високою фарбувальною здатністю, але тільки задовільною (2–4 бали) світлостійкістю, малостійки до розчинників, міграційноздатні (2–3 бали). Азопігменти застосовуються для невідповідальних покриттів холодного тверднення. Оптимальні колірні показники досягаються при розмірі частинок 0,1–0,4 мкм. Оскільки ці органічні пігменти дешеві й мають високу фарбувальну здатність, досягати високої дисперсності економічно недоцільно, тому, зазвичай, застосовують пігменти з розміром частинок 2–5 мкм, у сумішах із наповнювачами.

Типовим прикладом азопігментів є азопігмент алий (табл. 12.2, № 1). Збільшення розміру молекул покращує світлостійкість азопігментів (до 4–6 балів). Широко застосовуються жовтий 3 (ганза) – світломіцний азопігмент (табл. 12.2, № 3). Ще більшу світлопрочність (7–8 балів) мають конденсаційні діазопігменти з молекулярної вагою близько 1 000. Ці азопігменти дорогі, але мають добру світло-, атмосферо- й термостійкість. Вони стійкі до міграції та дії кислот і лугів. На основі азобарвників і азопігментів випускаються осажені азолаки.

## Фталоціанінові пігменти

Сині та зелені фталоціанінові пігменти відрізняються чудовими пігментними властивостями. Фталоціаніновий блакитний (геліоген, моностраль) має укривістість 4–5 г/м<sup>2</sup>, за фарбувальною здатністю в 2–3 рази перевершує залізну блакить, термостійкий до 200°C, світлостійкий, стійкий до кислот і лугів, до дії аліфатичних розчинників і всіх видів плівкотвірних. Лише у ароматичних розчинниках може перекристалізуватися зі зміною форми й ростом кристалів. Недоліком фталоціанінового блакитного є також схильність до флокуляції та бронзування. Міграційна стійкість 5 балів.

Висока хімічна стійкість обумовлена хімічною будовою. Молекули фталоціанінових пігментів складаються з чотирьох залишків ізоіндолів, які утворюють замкнуте 16-членне кільце. Розташований у центрі молекули атом

міді, пов'язаний ковалентними й координаційними зв'язками з атомами азоту, впливає на стабільність структури молекули.

Відомі аналогічні з'єднання з іншими металами і зовсім без атома металу, але вони практичного значення для лакофарбових матеріалів не мають.

Майже строго квадратні плоскі молекули зі стороною квадрата 1,4 нм і товщиною 0,34 нм нашаровуються один на одного в пачки, які, з'єднуючись, утворюють кристали моноклінної системи. У штабелях плоскі молекули розташовуються не під прямим кутом до осі волокна, а під кутами нахилу  $26,5^\circ$  або  $44,8^\circ$ , утворюючи поліморфні  $\alpha$ - і  $\beta$ -модифікації. Центральний атом міді в кристалах  $\alpha$ -форми має октаедричну координацію з вище- й нижчерозташованими молекулами, тому між молекулярна взаємодія сильніше, а отже, і стабільність вище.

Пов'язані між собою голчасті кристали утворюють агрегати й агломерати.

Максимальну фарбувальну здатність мають частки розміром 0,08 мкм (по більшій осі), зростання кристалів до 0,5 мкм, із переходом  $\alpha$ -форми в  $\beta$ -форму, помітно знижує фарбувальну здатність і змінює відтінок від червонуватого до зеленуватого.

Цікаво, що пігментом цієї групи властиве так зване «геометричне модифікування». Справа в тому, що за адсорбційними властивостями межі голчастих кристалів нерівноцінні. Базові – торцеві – площини, на яких відкрита вся молекула з легко поляризованими атомами міді та азоту, становить усього лише близько 6 % усієї поверхні частинок. На цих площинах і відбувається активна взаємодія з плівкотвірними. Грані, паралельні головній осі, складаються з слабополярних атомів Н, N і С. Вони становлять понад 90 % поверхні й обумовлюють її гідрофобність. Лише  $\pi$ -зв'язки ароматичних кілець і атоми азоту надають здатність до фізичної адсорбції.

Тому при механічному подрібненні у частинок із короткими голками зростає частка базових адсорбційно-активних частин поверхні, що викликає підвищення в'язкості барвистих систем і можливість флокуляції. Для підروшування коротких голок рекомендують проводити термовакуумну обробку кристалів у середовищі ароматичних розчинників. Таке «геометричне модифікування» зменшує полідисперсність і покращує здатність до диспергування й реологічні властивості пігментованих матеріалів.

Диспергування пігменту полегшується в присутності низькомолекулярних ароматичних речовин. Для посилення зв'язку з плівкотвірними та зниження флокуляції дисперсій неполярні поверхні кристалів хімічно модифікують: окиснюють перексидом водню або сульфують. При високому

вмісті сульфогруп пігмент стає полярним і навіть може перейти у розчинний у воді барвник.

Фталоціанінові пігменти отримують з доступної та дешевої сировини – сечовини, фталевого ангідриду або фталіміду і хлориду міді (I). Синтез проводиться різними способами: термічним запіканням сировини в присутності борної кислоти, конденсацією в середовищі трихлорбензолу або через проміжне утворення фталонітрила. У всіх способах отримують сирий продукт  $\beta$ -форми з поганими пігментними властивостями. Його переосаджують із розчину в концентрованій сірчаній кислоті, промивають і сушать, при цьому він переходить в  $\alpha$ -форму. При розмелюванні з великою кількістю NaCl у присутності ароматичних розчинників пігмент знову переходить в  $\beta$ -форму, зберігаючи при цьому високу дисперсність.

На сьогодні практично застосовуються лише три види фталоціанінових блакитних пігментів.

1.  $\alpha$ -Модифікація червонуватого відтінку. Пігмент нестійкий – володіє схильністю до росту кристалів і зниження фарбувальної здатності. Застосовується в лакофарбових матеріалах, які не містять ароматичних розчинників.

2.  $\alpha$ -Модифікація зеленуватого відтінку (марки 23У). Пігмент стійкий, містить 2–5 % хлору. Використовується в різних лакофарбових матеріалах, забезпечує високі реологічні властивості фарб, але схильний до флокуляції.

3.  $\beta$ -Модифікація зеленуватого відтінку (марки Б43У) з кристалами голчастої форми. Пігмент стійкий до ароматичних розчинників і не схильний до флокуляції.

Зелений фталоціаніновий пігмент, на відміну від блакитного, містить у молекулі 14–15 атомів хлору, що заміщають атоми водню на зовнішніх гранях кристалів, що надає поверхні деяку гідрофільність. Яскраво-зелений пігмент має тільки  $\beta$ -форму. Відрізняється винятково високою стійкістю до різних впливів, але має меншу фарбувальну здатність, ніж блакитний. Стійкість до міграції 5 балів.

Отримують зелений фталоціаніновий пігмент хлоруванням блакитного в розплаві суміші  $AlCl_3$  і NaCl при 165–200 °С. Заміна частини атомів хлору на бром дає змогу отримувати зелений пігмент із сильним жовтим відтінком.

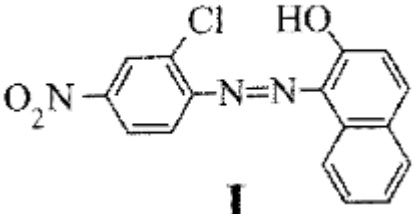
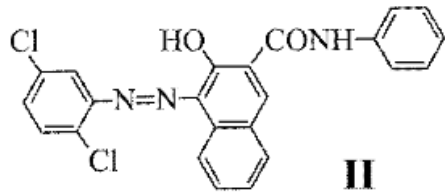
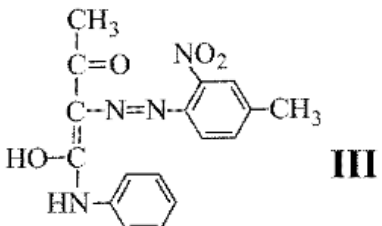
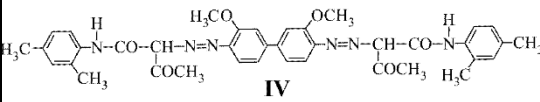
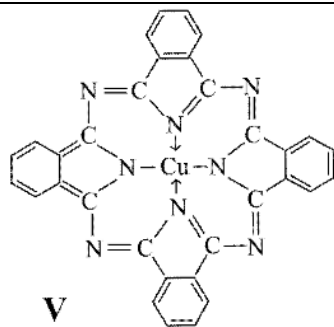
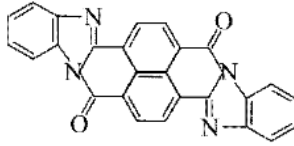
Фталоціанінові пігменти універсальні, вони придатні для фарбування будь-яких полімерних матеріалів. Виняткова стійкість і порівняно низька вартість забезпечують їм широке застосування й тенденцію до витіснення інших синіх і зелених пігментів.

Фізико-технічні властивості основних класів органічних пігментів наведені у таблиці 12.1, хімічна будова та характеристика сфер застосування найпоширеніших органічних пігментів подані в таблиці 12.2.


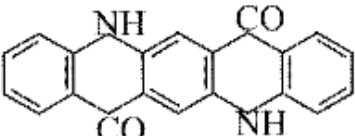
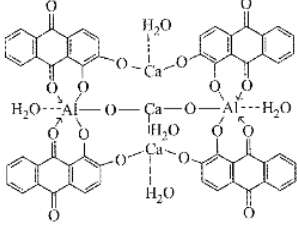
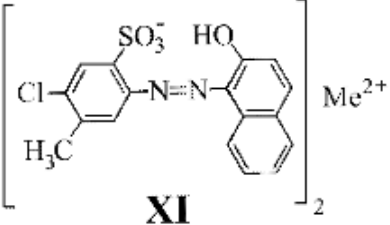
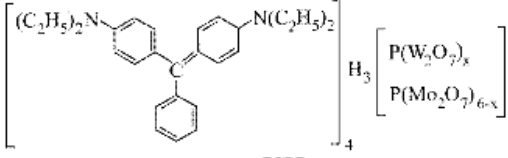
Таблиця 12.1 – Основні фізико-технічні властивості органічних пігментів

Назва	Щільність кг/м <sup>3</sup>	Укривістність г/м <sup>2</sup>	Олієємність г/100г	Світлостійкість, бали	Термостійкість Т, °С
1. Алий Ж	1 550	18	30	2–3	120–150
2. Алий 2С	1 500	15	40	6	-//-
3. Жовтий світломіцний	1 490	11	46	7	-//-
4. Помаранчевий 2Ж	1 430	10	29	7	-//-
5. Фталоціаніновий блакитний	1 540	4–5	56	7–8	200
6. Фталоціаніновий зелений	2 020	7	46	8	200
7. Яскраво-помаранчевий антрахіноновий	1 730	25	80	7	300
8. Периленовий червоний	2160	8	76	7	300
9. Хінакридоновий червоний	1 610	15	64	8	400
10. Краплак малиново-червоний алюмо-кальцієвий ализариновий	1 400– 1 700	–	50–75	6–7	150–180
11. Червоний ЖБ	1 640	–	64	4–5	150
12. Лак прочний яскраво-зелений	2 200	–	120	6–7	180–200

Таблиця 12.2 – Хімічна будова та галузі застосування органічних пігментів

Назва	Формула	Галузі застосування
1	2	3
1. Алий Ж	 <p style="text-align: center;"><b>I</b></p>	У виробництві емалей, фарб друкарських, художніх, лінолеуму, гуми, пластмас. Луго- і кислотостійкий, низька стійкість до олій і активних розчинників
2. Алий 2С	 <p style="text-align: center;"><b>II</b></p>	У виробництві емалей, фарб друкарських, художніх, лінолеуму, гуми, пластмас. Луго- і кислотостійкий, задовільна стійкість до олій і активних розчинників
3. Жовтий світломіцний	 <p style="text-align: center;"><b>III</b></p>	У виробництві емалей, фарб друкарських, художніх, лінолеуму, гуми, пластмас. Луго- і кислотостійкий
4. Помаранчевий 2Ж	 <p style="text-align: center;"><b>IV</b></p>	У виробництві емалей, фарб друкарських, художніх, лінолеуму, гуми, пластмас
5. Фталоціаніновий блакитний	 <p style="text-align: center;"><b>V</b></p>	У виробництві художніх, поліграфічних фарб, лакофарбових матеріалів для автомобілів, гуми, пластмас, паперу. Водостійкі, стійкі до хімреагентів, аліфатич. розчинників. Міграційна стійкість – 5б
6. Фталоціаніновий зелений		
7. Яскраво-помаранчевий антрахіноновий	 <p style="text-align: center;"><b>VII</b></p>	Для одержання лакофарбових матеріалів світлих відтінків

Продовження таблиці 12.2

1	2	3
8. Периленовий червоний	 <p style="text-align: center;"><b>VIII</b></p>	Для фарбування пластмас, лакофарбових матеріалів гарячого тверднення, в порошкових фарбах, для автоемалей
9. Хінакридоновий червоний	 <p style="text-align: center;"><b>IX</b></p>	Для фарбування пластмас, лакофарбових матеріалів гарячого тверднення, в порошкових фарбах, для автоемалей. Бензостійкий, спиртостійкий, міграційна стійкість – 5б
10. Краплак малиново-червоний алюмо-кальцієвий ализариновий	 <p style="text-align: center;"><b>X</b></p>	У нітроцелюлозних емалях та поліграфічних матеріалах
11. Червоний ЖБ	 <p style="text-align: center;"><b>XI</b></p>	Для нітроемалей, для іграшок і об'єктів, що експлуатуються у приміщеннях. Оліє-, водо-, спиртостійкий
12. Лак прочний Яскраво-зелений	 <p style="text-align: center;"><b>XII</b></p>	Для поліграфічних фарб, спирто- і лугонестійкий



## 13 ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

### Варіант № 1

1. Напишіть формулу пігменту «кобальт синій» (Синь Тенара).
2. Який з синіх пігментів має найвищу інтенсивність? Дайте визначення поняття інтенсивності пігментів.
3. Який чинник визначає величину рН водної витяжки технічного вуглецю?
4. До якого типу технологічних процесів належить процес виробництва сажі. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання сажі?
5. З якою метою сажу вводять у склад ґрунтовок?

### Варіант № 2

1. Напишіть формулу пігменту «кобальт небесно-блакитний» (церулеум).
2. Який недолік має пігмент «кобальт синій»?
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт фіолетовий світлий».
4. Перелічіть стадії технологічного процесу отримання сажі.
5. Назвіть додатковий колір до червоного, жовтого, зеленого, зеленувато-блакитного, синього, фіолетового кольору при аддитивному змішанні кольорів.

### Варіант № 3

1. Напишіть формулу пігменту кобальт «фіолетовий темний».
2. Які сині пігменти належать до лугостійких?
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно блакитний».
4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?
5. Об'ємна концентрація пігменту, що входить до складу покриття, становить 14 %, його щільність –  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , товщина плівки, що вкриває  $1\text{ м}^2$  поверхні, складає 60 мкм, а щільність –  $1\,700\text{ кг/м}^3$ . Знайти щільність основи лаку в складі цього ЛКМ і вкривність пігменту.

### Варіант № 4

1. Напишіть формулу пігменту «технічний вуглець».
2. Які недоліки має пігмент «технічний вуглець»?
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт фіолетовий темний».

4. У чому полягає відмінність технології виробництва сажі лампової від сажі газової каналної?

5. Маслоємність другого роду пігменту становить 150 г, його щільність – 5 000 кг/м<sup>3</sup>. Чому дорівнює вкривність пігменту, якщо на укриття 1 м<sup>2</sup> поверхні витрачають 120 мл фарби, щільність олифи, що входить до складу фарби, становить 920 кг/м<sup>3</sup>?

#### Варіант № 5

1. Напишіть формулу пігменту для необростаючих покриттів на основі міді, ртуті.

2. Який з синіх пігментів має найвищу інтенсивність? Дайте визначення поняття інтенсивності пігментів.

3. Вплив кристалічної структури на властивості пігментів?

4. До якого типу технологічних процесів належить процес виробництва сажі. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання сажі.

5. Що таке кисневий індекс?

#### Варіант № 6

1. Напишіть формулу пігменту «кобальт фіолетовий темний».

2. Які пігменти захищають покриття від руйнування бактеріями?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання диоксиду титану?

5. Охарактеризуйте сфери застосування термоіндикаторів пігментів.

#### Варіант № 7

1. Напишіть формулу пігменту «кобальт небесно-блакитний» (церулеум).

2. Який пігмент істотно підвищує термостійкість покриття?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт фіолетовий світлий».

4. Перелічіть стадії технологічного процесу отримання сажі.

5. Фталоціанінові пігменти. Причина синього кольору пігменту?

#### Варіант № 8

1. Які чинники обумовлюють протикорозійну дію хроматів металів?

2. Які недоліки має пігмент «технічний вуглець»?

3. Тетраоксихромат цинку. У яких матеріалах не можна застосовувати тетраоксихромат цинку?

4. У чому полягає відмінність технології виробництва сажі лампової від сажі газової каналної?

5. Розрахувати рецептуру основи емалі, що при досягненні вкривності дає покриття завтовшки 85 мкм. Об'ємна концентрація пігменту в плівці емалі повинна становить 10 %. Щільність пігменту – 4 000 кг/м<sup>3</sup>, вкривність пігмента – 30 г/м<sup>2</sup>. Знайти вкривність такої емалі, якщо щільність вхідної в неї основи лаку дорівнює 1 200 кг/м<sup>3</sup>.

#### Варіант № 9

1. Фосфат цинку. Порівняйте токсичність хроматів і фосфатів металів.

2. Які сині пігменти відносять до щелочестойким?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. У чому причина метамерності кольорових матеріалів?

#### Варіант № 10

1. Чи можна створити протекторну ґрунтовку на основі алюмінієвої пудри?

2. Як буде співвідноситися покриваність неспливаючі й листя алюмінієвої пудри?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. Емаль виготовлена з пігменту й лаку, що мають щільність відповідно 4 000 і 1 000 кг/м<sup>3</sup>. Емаль містить 55 % нелетучих речовин, утворює покриття, що характеризується величиною вкривності 60 г/м<sup>2</sup> і щільністю 1 700 кг/м<sup>3</sup>. Лак, що входить до складу цієї емалі, містить 50 % нелетучих речовин. Щільність розчинника 850 кг/м<sup>3</sup>. Розрахувати рецептуру такої емалі й вкривність пігменту, що входить у її склад.

#### Варіант № 11

1. Барвисті лаки на основі кислотних барвників.

2. Які пігменти належать до групи зелених?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно-блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання ультрамарину?

5. Визначити, якою повинна бути вкривність емалі, до складу якої входить пігментна частина, що має щільність  $4\ 500\ \text{кг/м}^3$ , вкривність –  $40\ \text{г/м}^2$  і об'ємну концентрацію – 12 %. Щільність основи лаку становить  $1\ 200\ \text{кг/м}^3$ .

#### Варіант № 12

1. Фаналевие лаки.

2. Які сині пігменти належать до лугостійких?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно-блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. Маслоємність другого роду пігменту становить 150 г, його щільність –  $5\ 000\ \text{кг/м}^3$ . Чому дорівнює вкривність пігменту, якщо на укриття  $1\ \text{м}^2$  поверхні витрачають 120 мл фарби, щільність олифи, що входить до складу фарби, становить  $920\ \text{кг/м}^3$ .

#### Варіант № 13

1. У чому причина кольору краплака?

2. Які сині пігменти належить до лугостійких?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. Об'ємна концентрація пігменту, що входить до складу покриття, становить 14 %, його щільність –  $4\ 500\ \text{кг/м}^3$ , товщина плівки, що вкриває  $1\ \text{м}^2$  поверхні, становить 60 мкм, а щільність –  $1\ 700\ \text{кг/м}^3$ . Знайти щільність основи лаку в складі цього ЛКМ і вкривність пігменту.

#### Варіант № 14

1. Фталоціанінові пігменти. Недоліки.

2. Які сині пігменти належать до лугостійких?

3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно-блакитний».

4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. Визначите, чому повинна дорівнювати щільність основи лаку, що входить до складу емалі, пігментна частина якої має щільність  $5\ 000\ \text{кг/м}^3$ , вкривність –  $140\ \text{г/м}^2$  і об'ємну концентрацію – 12 %. Вкривність сухої плівки емалі становить  $150\ \text{г/м}^2$ .

## Варіант № 15

1. Порівняйте властивості пігменту блакитного фталоціанінові й залізної лазурі.
2. Які недоліки має пігмент «технічний вуглець»?
3. Тетраоксихромат цинку. У яких матеріалах не можна застосовувати тетраоксихромат цинку?
4. У чому полягає технологія виробництва сажі лампової від сажі газової каналної?
5. Емаль виготовлена з пігменту й лаку, що мають щільність відповідно 4 000 і 1 000 кг/м<sup>3</sup>. Емаль містить 55 % нелетких речовин, утворює покриття, що характеризується величиною вкривності 60 г/м<sup>2</sup> і щільністю 1 700 кг/м<sup>3</sup>. Лак, що входить до складу цієї емалі, містить 50 % нелетких речовин. Щільність розчинника 850 кг/м<sup>3</sup>. Розрахувати рецептуру такої емалі й вкривність пігменту, що входить у її склад.

## Варіант № 16

1. Чим обумовлена порівняно низька вартість пігменту «фталоціанінові пігменту»?
2. Які недоліки має пігмент технічний вуглець?
3. Тетраоксихромат цинку. У яких матеріалах не можна застосовувати тетраоксихромат цинку?
4. У чому полягає технологія виробництва сажі лампової від сажі газової каналної?
5. Емаль виготовлена з пігменту й лаку, що мають щільність відповідно 4 000 і 1 000 кг/м<sup>3</sup>. Емаль містить 55 % нелетучих речовин, утворює покриття, що характеризується величиною вкривності 60 г/м<sup>2</sup> і щільністю 1 700 кг/м<sup>3</sup>. Лак, що входить до складу цієї емалі, містить 50% нелетких речовин. Щільність розчинника 850 кг/м<sup>3</sup>. Розрахувати рецептуру такої емалі й вкривність пігменту, що входить у її склад.

## Варіант № 17

1. Ультрамарин. Загальна характеристика властивостей та сфер використання.
2. Які сині пігменти належать до лугостійких?
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно-блакитний».
4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

5. Визначите, чому повинна дорівнювати щільність основи лаку, що входить до складу емалі, пігментна частина якої має щільність  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , вкривність –  $40\text{ г/м}^2$  і об'ємну концентрацію –  $12\%$ . Вкривність сухої плівки емалі становить  $120\text{ г/м}^2$ .

#### Варіант № 18

1. Залізна блакить.
2. Порівняти властивості пігментів «залізна блакить» і «ультрамарин».
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту кобальт небесно блакитний.
4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?
5. Об'ємна концентрація пігменту, що входить до складу покриття, становить  $14\%$ , його щільність –  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , товщина плівки, що вкриває  $1\text{ м}^2$  поверхні, складає  $60\text{ мкм}$ , а щільність –  $1\,700\text{ кг/м}^3$ . Знайти щільність основи лаку в складі цього ЛКМ і вкривність пігменту

#### Варіант № 19

1. Зелені фталоціанінові пігменти. Недоліки.
2. Які сині пігменти належать до лугостійких?
- 3 Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту оксиду хрому.
4. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?
5. Визначите, чому повинна дорівнювати щільність основи лаку, що входить до складу емалі, пігментна частина якої має щільність  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , вкривність –  $40\text{ г/м}^2$  і об'ємну концентрацію –  $12\%$ . Вкривність сухої плівки емалі становить  $120\text{ г/м}^2$ .

#### Варіант № 20

1. Вплив пігментів на властивості наповнених лакофарбних матеріалів та покриттів.
2. Назвіть додатковий колір до червоного, жовтогарячого, жовтого, зеленого, синього, фіолетового кольору при субтрактивному змішанні кольорів.
3. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт небесно-блакитний».
4. У чому полягає відмінність технології виробництва сажі лампової від сажі газової каналної?
5. Об'ємна концентрація пігменту, що входить до складу покриття, становить  $14\%$ , його щільність –  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , товщина плівки, що вкриває  $1\text{ м}^2$

поверхні, становить 60 мкм, а щільність – 1 700 кг/м<sup>3</sup>. Знайти щільність основи лаку в складі цього ЛКМ і вкривність пігменту.

### Варіант № 21

1. Загальні поняття хімії пігментів: пігмент, наповнювач, лесуючі та кернові пігменти, фарбники, пігментовані матеріали.

2. Знайти рівняння прямої, на якій лежать крапки з координатами кольоровості суміші білого та червоного кольорів, якщо:  $x(б) = 0,3101$ ,  $y(б) = 0,3163$ ,  $x(ч) = 0,65$ ,  $y(ч) = 0,30$ .

3. Яку сировину використовують для отримання технічного вуглецю?

4. Напишіть рівняння хімічної реакції отримання пігменту «кобальт фіолетовий світлий».

5. Маслоємність другого роду пігменту становить 150 г, його щільність – 5000 кг/м<sup>3</sup>. Чому дорівнює вкривність пігменту, якщо на укриття 1 м<sup>2</sup> поверхні витрачають 120 мл фарби, щільність оліфи, що входить до складу фарби, становить 920 кг/м<sup>3</sup>.

### Варіант № 22

1. Білизна пігментів. Фактори, що її обумовлюють.

2. Визначити переважальну довжину хвилі хроматичного пігмента, якщо його координати кольоровості:  $x = 0,65$ ,  $y = 0,30$ .

3. Охарактеризуйте сфери застосування пігменту «технічний вуглець».

4. Які сині пігменти відносять до лугостійких?

5. Визначити, якою повинна бути вкривність емалі, до складу якої входить пігментна частина, що має щільність 4 500 кг/м<sup>3</sup>, вкривність – 40 г/м<sup>2</sup> і об'ємну концентрацію – 12 %. Щільність основи лаку становить 1 200 кг/м<sup>3</sup>.

### Варіант № 23

1. Маслоємність пігментів. Фактори, що її обумовлюють. Методи вимірювання маслоємності.

2. Значення величини показника переломлення пігментів: 1) діоксид титану:  $n = 2,55$ , 2) цинкові білила:  $n = 2,05$ , 3) ультрамарин:  $n = 1,5$ , 4) сульфат барію  $n = 1,6$ . Які пігменти належить до пігментів, що криють? Які пігменти належать до наповнювачів? Які пігменти відносять до лесуючих пігментів?

3. Яка технологія одержання діоксиду титану характеризується меншою кількістю відходів виробництва: сульфатна чи хлоридна?

4. За допомогою рівнянь хімічних реакцій залізної блакиті з лугами обґрунтувати неможливість застосування пігменту залізної блакиті для лугостійких матеріалів.

5. Визначите, чому повинна дорівнювати щільність основи лаку, що входить до складу емалі, пігментна частина якої має щільність  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , вкривність –  $40\text{ г/м}^2$  і об'ємну концентрацію –  $12\%$ . Вкривність сухої плівки емалі становить  $120\text{ г/м}^2$ .

#### Варіант № 24

1. Відбілювальна здатність пігментів. Фактори, що її обумовлюють. Методи вимірювання відбілювальної здатності.

2. Чому зростання відбілювальної здатності білих пігментів не виправдано економічно?

3. Який пігмент анатазна модифікація диоксиду титану чи рутильна має високу фотохімічну активність?

4. Яі значення олієємності першого роду властиві пігментам, що мають структурувальну властивість у складі наповнених матеріалів?

5. Емаль виготовлена з пігменту й лаку, що мають щільність відповідно  $4\,000$  і  $1\,000\text{ кг/м}^3$ . Емаль містить  $55\%$  нелетких речовин, утворює покриття, що характеризується величиною вкривності  $60\text{ г/м}^2$  і щільністю  $1\,700\text{ кг/м}^3$ . Лак, що входить до складу цієї емалі, містить  $50\%$  нелетких речовин. Щільність розчинника  $850\text{ кг/м}^3$ . Розрахувати рецептуру такої емалі й вкривність пігменту, що входить у її склад.

#### Варіант № 25

1. Основи кристалохімії пігментів. Поняття: елементарна ланка, сингонія, трансляція, ізоморфізм, ізоструктурність.

2. Знайти рівняння прямої, на якій лежать крапки з координатами кольоровості суміші білого та жовтого кольорів, якщо:  $x(б) = 0,3101$ ,  $y(б) = 0,3163$ ,  $x(ж) = 0,55$ ,  $y(ж) = 0,455$ .

3. Які пігменти не належать до екологічно чистих? Навести приклади.

4. Яка колориметрична система застосовується для порівняння кольорів?

5. Розрахувати рецептуру основи емалі, що при досягненні вкривності дає покриття завтовшки  $85\text{ мкм}$ . Об'ємна концентрація пігменту в плівці емалі повинна становити  $10\%$ . Щільність пігменту –  $5\,000\text{ кг/м}^3$ , вкривність пігменту –  $100\text{ г/м}^2$ . Знайти вкривність такої емалі, якщо щільність вхідної в неї основи лаку дорівнює  $1\,200\text{ кг/м}^3$ .



### Варіант № 26

1. Хімічний склад та природа поверхні пігментів.
2. У чому причина метамерності пофарбованих матеріалів?
3. Які пігменти належат до групи білих пігментів? Навести приклади.
4. Який метод синтезу хром оксиду можна вважати ресурсозберігальним?
5. Розрахувати рецептуру основи емалі, що при досягненні вкривності дає покриття завтовшки 85 мкм. Об'ємна концентрація пігменту в плівці емалі повинна складати 10 %. Щільність пігменту – 5 000 кг/м<sup>3</sup>, вкривність пігменту – 100 г/м<sup>2</sup>. Знайти вкривність такої емалі, якщо щільність вхідної в неї основи лаку дорівнює 1 200 кг/м<sup>3</sup>.

### Варіант № 27

1. Розмір та форма частинок пігментів. Вплив розміру та форми частинок пігментів на властивості пігментів.
2. За допомогою яких параметрів можна однозначно задати колір?
3. Який колір при субтрактивному складанні кольорів є додатковим до синього кольору?
4. Порівняльна характеристика властивостей цинк оксиду, одержаного різними методами?
5. Розрахувати рецептуру основи емалі, що при досягненні вкривності дає покриття завтовшки 85 мкм. Об'ємна концентрація пігменту в плівці емалі повинна 10 %. Щільність пігменту – 5 500 кг/м<sup>3</sup>, вкривність пігменту – 120 г/м<sup>2</sup>. Знайти вкривність такої емалі, якщо щільність вхідної в неї основи лаку дорівнює 1 200 кг/м<sup>3</sup>.

### Варіант № 28

1. Порівняльна характеристика синіх пігментів за такими показниками: вкривісткість, фарбувальна здатність, світлостійкість, термо- та хімічна стійкість.
2. Назвіть додатковий колір до червоного, жовтого, зеленого, зеленувато-блакитного, синього, фіолетового кольору при аддитивном змішанні кольорів.
3. Класифікація пігментів за хімічним складом, кольором.
4. Роль пігментів у складі композиційних матеріалів.
5. Визначите вкривність пігменту, що входить до складу емалі, яка утворює покриття завтовшки 30 мкм, щільністю 1 800 кг/м<sup>3</sup>. Об'ємна концентрація пігменту в емалі становить 8 %, а щільність основи лаку – 1 200 кг/м<sup>3</sup>.

## Варіант № 29

1. Порівняльна характеристика білих пігментів за такими показниками: вкривістість, маслоємність, відбілювальна здатність, світлостійкість.

2. Назвіть додатковий колір до червоного, жовтогарячого, жовтого, зеленого, синього, фіолетового кольору при субтрактивному змішанні кольорів.

3. Сині пігменти. Загальна характеристика.

4. Олієємність пігментів, вплив розміру частинок на олієємність пігментів.

5. Об'ємна концентрація пігменту, що входить до складу покриття, становить 14 %, його щільність –  $4\,500\text{ кг/м}^3$ , товщина плівки, що вкриває  $1\text{ м}^2$  поверхні, становить 60 мкм, а щільність –  $1\,700\text{ кг/м}^3$ . Знайти щільність основи лаку в складі цього ЛКМ і вкривність пігменту.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Беленький Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Беленький, И. П. Рискин. – Л. : Химия, 1981. – 463 с.
2. Индейкин Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.
3. Горловский И. А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным материалам / И. А. Горловский, Е. А. Индейкин. – Л. : Химия, 1990. – 240 с.
4. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / [М. М. Гуревич и др.]. – Л. : Химия, 1984. – 120 с.
5. Джадд Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки. – М. : Мир, 1978. – 522 с.
6. Лившиц М. Л. Технический анализ и контроль производства лаков и красок / М. Л. Лившиц. – М. : Высшая школа, 1980. – 216 с.
7. Фрейтаг В. «Краски, покрытия и растворители. Состав, производство, свойства и анализ» / В. Фрейтаг, Л. Стойе. – СПб. : Профессия, 2007. – 526 с.
8. Гольдберг М. М. «Материалы для лакокрасочных покрытий» / М. М. Гольдберг – М., «Химия», 1972. – 458 с.
9. Гольдберг М. М. «Сырье и полупродукты для лакокрасочных материалов и покрытий» / М. М. Гольдберг. – М., «Химия», 1978 – 654 с.
10. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям / [Т. Брок и др.]. – М. : ООО «Пэйнт-медиа», 2004. – 548 с.
11. Метод. указ. по синтезу желтых и красных пигментов, ХГПУ, 1989.
12. Метод. указ. по синтезу синих и зеленых пигментов, ХГПУ, 1989.
13. Метод. указ. «Измерение цвета пигментированных материалов спектрофотометрическим методом», ХГПУ, 1992.
14. Джадд Д. Цвет в науке и технике / Д. Джадд, Г. Вышецки. – М. : Мир, 1978. – 522 с.

## ДОДАТКИ

Додаток А

Таблиця А.1 – Фізичні властивості білих пігментів

Назва	Формула	Стандарти	Колір (Color Index)	Кристалічна структура
1. Титан (IV) оксид Діоксид титану, титанові білила	TiO <sub>2</sub>	ASTM D476 ISO 591 DIN 55912 BS 1851	PW 6 (77891)	Тетрагональна, анатаз
				Тетрагональна, рутил
2. Цинк оксид, окис цинка, цинкові білила	ZnO	ASTM D 79 DIN 55943 BS 254	PW 4 (77947)	Гексагональна
3. Цинк сульфид	ZnS	DIN 55910 BS 1316	PW 7 (77975)	Гексагональна (вюртцит)
4. Літопон	ZnS · n BaSO <sub>4</sub>	ASTM D3280 ISO 473 DIN 55910 BS 239-296	PW 5 (77115)	ZnS – гексагональна BaSO <sub>4</sub> – ромбічна
5. Основной карбонат свинцю, свинцеві білила	2PbCO <sub>3</sub> · · Pb(OH) <sub>2</sub>	ASTM D 81 BS 239	PW 1 (77597)	Гексагональна
6. Основной сульфат свинцю, свинцові білила сульфатні	2PbSO <sub>4</sub> · · Pb(OH) <sub>2</sub>	BS 637 ASTM D 82	PW 2 (77633)	

Таблиця А.2 – Фізичні властивості білих пігментів

Назва	Щільність, $10^3 \cdot \text{кг}/\text{м}^3$	Питома поверхня, $\text{м}^2/\text{г}$	Твердість за шкалою Мооса, у. о.	Показник переломлення, вакуум/ алкід
1. Титан (IV) оксид, діоксид титана, титанові білила	3,7-4,1 3,7-4,2	6,0–15,0 5,0–20,0	5,0–6,0 6,0–7,0	2,55 / 1,65(ан)
				2,76 / 1,75(рут)
2. Цинк оксид, цинкові білила	5,6	3–10	4,0–4,5	2,0 / 1,29
3. Цинк сульфід	4,0–4,1	6,0–8,0	3,0	2,37 / 1,53
4. Літопон	4,1–4,3	3,0–5,5	ZnS – 3,0 BaSO <sub>4</sub> – 3,5	1,84 / 1,19
5. Основний карбонат свинцю, свинцеві білила	6,4–6,8	2,7		1,94 / 1,29
6. Основний сульфат свинцю, свинцеві білила сульфатні	6,4–6,7	2,5		1,93/1,30

Таблиця А.3 – Фізико-технічні властивості білих пігментів

Назва	Білизна, %	Укривістість, г/м <sup>2</sup>	Оліє ємкість, г/100г	Термо стійкість, °С	Хімічна стійк.	
					ОН <sup>-</sup>	Н <sup>+</sup>
1. Титан (IV) оксид Диоксид титана, титанові білила	96–97	32–45	20–30	250–300(а)	+	+
	94–96	30–40	16–25	200–300(р)	+	+
2. Цинк оксид, цинкові білила	95–97	110–140	12–20	400–700	+	–
3. Цинк сульфід	98	35	13–14	600	+	–
4. Літопон	90–94	110–140	11–15	600–700	+	–
5. Основной карбонат свинцю, свинцеві білила	95	160–220	9–14	200	–	–
6. Основной сульфат свинцю, свинцові білила сульфатні	95	90	8–10	200	–	–

Таблиця А.4 – Фізичні властивості наповнювачів груп карбонатів та сульфатів

Назва	Формула	Стандарт	Твердість за шкалою Мооса, у.о.	Щільність · 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>
1. Карбонат кальцію природний – кальцит, крейда	CaCO <sub>3</sub>	ASTM D1199 DIN 55918 BS 1795	3,0	2,7
2. Карбонат кальцію осажденний	CaCO <sub>3</sub>	ТУ 5743-003-05346-453-97 DIN 55918	3,0	2,65–2,70
3. Доломит, карбонат кальцію та магнію	$n\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ $n = 1,18,1,24$	ГОСТ 236-72-79 DIN 55919	3,0	2,75–2,90
4. Сульфат барію природний, барит, польовий шпат	BaSO <sub>4</sub>	ASTM D602 DIN 55911 BS 1795	3,0–3,5	4,4–4,5
5. Сульфат барію синтетичний, бланфлекс	BaSO <sub>4</sub>	ASTM D602 DIN 55911 BS 1795	2,5–3,5	4,1–4,5

Таблиця А.5 – Фізичні властивості наповнювачів групи кремнеземів

Назва	Формула	Стандарт	Твердість за шкалою Мооса, у.о.	Щільність · 10 <sup>3</sup> , кг/м <sup>3</sup>
1. Діоксид кремнію природний: аморфний (діатоміт, кизельгур)	SiO <sub>2</sub> 72–88 %	ASTM D604 DIN 55630 BS 1795	6,0	1,9–2,3
2. Діоксид кремнію кристалічний (кварц)	SiO <sub>2</sub> 99 %	DIN 55926	7,0	2,65
3. Діоксид кремнію: синтетичний силікагель	SiO <sub>2</sub>	DIN 55921	6,0	2,0–2,2
4. Аеросил		DIN 55921	6,0	2,2



Таблиця А.6 – Фізичні властивості наповнювачів групи алюмосилікатів

Назва	Формула	Стандарт	Твердість за шкалою Мооса, у.о.	Щільність $10^3$ , кг/м <sup>3</sup>
1. Каолін, силікат алюмінію природний	$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$	ASTM D602 DIN 55922-A, B	2,5	2,58–2,63
2. Силікат алюмінію природний, бентоніт, колоїдна глина	$Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$ , примеси: $Fe_2O_3$ – 1,7 %, $MgO$ – 2 %, $Na_2O + K_2O$ – 2,2 %	DIN 55922-C, D	2–5	1–2,8
3. Тальк, силікат магнію природний	$3Mg \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$	ASTM D605 DIN 55924	1,0	2,6–2,8
4. Воластоніт, метасилікат кальцію, дощатий шпат	$CaSiO_3$		4,5–5,0	2,8–2,9
5. Силікат кальцію синтетичний	$CaSiO_3 \cdot nH_2O$	DIN 55921		1,9–2,4
6. Слюда, алюмосилікат калію або магнію: мусковит	$K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$	ASTM D607 DIN 55607 BS 1795		2,74–2,88
флагопіт	$3MgO \cdot 1,5Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$		2,5	2,36
7. Гідроксид алюмінію, прозорі білила	$Al(OH)_3$	ISO 1247 ASTM D962 DIN 55628 BS 1795		2,0–2,3

Таблиця А.7 – Фізико-технічні властивості наповнювачів групи алюмосилікатів

Назва	Питома поверх-ність, м <sup>2</sup> /г	Середній розмір частинок, мкм	Показник переломленн-я вакум/алкід	Білизна, у. е.	Олієємність, г/100 г	Термостій-кість, °С	рН	Хім. стійкість	
								ОН <sup>-</sup>	Н <sup>+</sup>
1. Каолін, силікат алюмінію природний	13–20	0,5–7,0	1,56/1,0	80–90	40–55	400	4,5–6	+	–
2. Силікат алюмінію природний, бентоніт, колоїдна глина	13–20	0,5–5,0	1,58–1,61/ /1,02–1,04	50–90	50–60	250	4–9	+	+
3. Тальк, силікат магнію природний	8–10	20–90	1,54–1,59/ /0,99–1,03	70–90	30–50	500	8–9,5	+	+
4. Воластоніт, метасилікат кальцію, доцатий шпат	4,0–8,0	20–60	1,63/1,04	85–90	20–26	600	8–12	+	+
5. Силікат кальцію синтетичний	8,0–10,0		1,55– 1,63/ /1,00–1,05	93 –95		600	8 –12	+	–
6. Слюда, алюмосиліка-т калію або магнію: мусковит		Пластинки діаметром 5–150 мкм	1,58–1,59/ /1,50–1,55	70–80	20–50	600	7–9,5	+	+
флагопіт	1–5					1000		+	–
Гідроксид алюмінію, прозорі білила	60–70	0,1–1,0	1,54–1,57	88–93	80–150	120	7–9	–	–

Таблиця А.8 – Фізичні властивості хроматичних пігментів

Назва	Формула	Стандарти	Колір/ (Color Index)	Кристалічна структура
1	2	3	4	5
Жовті пігменти				
1. Жовтий залізооксидний пігмент	$\alpha\text{-FeOOH}$	ISO 1248 ASTM0768 DIN55913 BS3981	Вохряно-жовтий з відтінками від зеленуватого до помаранчевого/ P.Y.42 (77492)	ромбічна
2. Марс жовтий прозорий	$\alpha\text{-FeOOH}$	ISO 1248 DIN55913	Коричневий, у тоному шарі жовтий/ P.Y.42 (77492)	ромбічна
3. Жовті кадмійові пігменти	$\text{CdS}$ , $\text{CdS}\cdot n\text{ZnS}$ ( $n = 0.05 - 0.45$ ) $\text{CdS}\cdot 0.05\text{CdSe}$	ISO 4620 ASTM0768 DIN55974 BS6857	Від лимонного до темножовтого/ P.Y..37 (77199), P.Y.35 (77205)	Гексагональна (вюртцит)
4. Жовті кадмопони	$\text{CdS} + \text{BaSO}_4$ $\text{CdS}\cdot n\text{ZnS} + \text{BaSO}_4$	ISO 4620 ASTM0768 DIN55974 BS6857	Від лимонного до темножовтого/ P.Y..37.1 (77199:1), P.Y.35 (77205:1)	$\text{CdS}$ – гексагон. $\text{BaSO}_4$ – ромбічна
5. Жовті свинцеві крона	$n\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4$ ( $n = 2-13$ )	ISO 3711 ASTMD211 DIN55975 BS282	Від світло-лимонного до темножовтого/ P.Y.37.1 (77199:1), P.Y.35 (77205:1)	Моноклінна для жовтих, ромбічна для лимонних
6. Помаранчевий ґрунтувальний свинцевий крон	$\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$	ISO 3711 ASTMD211 DIN55975 BS282	Помаранчевий P.O..21 (77601)	Тетрагональна

Продовження таблиці А.8

1	2	3	4	5
7. Цинковий малярний крон. Основний хромат цинку та калію	$3-4(\text{ZnCrO}_4) \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ISO 1249 ASTM0768 DIN55902 BS4313	Світло-лимонний Р.У.36.1 (77956)	
8. Хромат стронцію, стронцієвий крон, стронцієвий жовтий	$\text{SrCrO}_4$	ISO 2040 ASTM01649 DIN55903 BS4313	Лимонно-жовтий насичений	
9. Титанат нікелю	$\text{TiO}_2 \cdot 0.01\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 0.09\text{NiO} \cdot 0.08\text{Sb}_2\text{O}_3$		Від лимонного до жовтого Р.У.36.1 (77788)	Тетрагональна (рутил)
10. Жовтий залізоцинковий пігмент	$2\text{ZnO} \cdot \text{TiO}_2 \cdot \text{ZnO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$		Жовто-помаранчевий	Шпінель
11. Червоні кадмієві пігменти	$\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ $n = 0.05-0.8$	ISO 4620 DIN55974 BS6857	Від помаранчевого до темно-вишневого/ Р.О.20 (77202)-Р.Р.108 (77202)	Гексагональна (вюртцит)
12. Червоні кадмопони	$\text{CdS} \cdot n\text{CdSe} + \text{BaSO}_4$	ISO 4620 DIN55974 BS6857	Від помаранчевого до темно-вишневого/ Р.О.20:1 (77202)- Р.Р.108:1 (77202:1)	Гексагональна (вюртцит) + $\text{BaSO}_4$ ромбічна
13. Ртутна киновар, ртуть сульфід	$\text{HgS}$	BS 320	Яскраво-червоний	Гексагональна (вюртцит)

Продовження таблиці А.8

1	2	3	4	5
14. Ртутно-кадмієві пігменти	$CdS \cdot n HgS$ $n = 0,04-0,25$	ISO 4620	Від помаранчевого до темно-червоного P.O.23 (77201)	Гексагональна (вюрцит)
15. Свинцево-молібдатні крони	$PbCrO_4 \cdot n \cdot PbSO_4$ $\cdot n PbMoO_4$	ASTM D 2218 DIN55975 BS7446	Від помаранчевого до темно-червоного/ P.R.104 (77605)	Тетрагональна
16. Червоні залізо оксидні пігменти	$\alpha-Fe_2O_3$	ISO 1248 ASTM D3721 DIN55913 BS3981	Від червоно-коричневого до темно-вишневого	Гексагональна (корунд)
17. Коричневий залізо оксидний пігмент	$\gamma-Fe_2O_3$	ISO 1248 ASTM L3724 DIN55913	Коричневий з жовтуватим чи синюватим відтінком P.Br.6 (77499)	Зворотня шпінель
18. Коричньовий залізо оксидний пігмент сумішевий	$\alpha-FeOOH \cdot \alpha Fe_2O_3, Fe_3O_4$	ISO 1248 DIN55913	Коричневий з різними залежно від складу пігменту відтінком/ P.Br.6 (77499)	Суміш структур залежно від складу пігменту
19. Марс помаранчевий прозорий	$\alpha-Fe_2O_3$	ISO 1248 DIN55913	Коричневий у тонкому шарі червоно-помаранчовий/ P.R.101 (77491)	Гексагональна (корунд)
20. Марс коричневий темний прозорий	$Fe_2O_3 \cdot 0,2MnO \cdot H_2O$		Коричневий темний	Суміш гексагональної та ромбічної
21. Титанат хрому	$TiO_2 \cdot 0.03Sb_2O_3 \cdot 0.03Cr_2O_3$		Жовто-коричневий/ P.Br.6 (77496)	Тетрагональна (рутил)

Продовження таблиці А.8

1	2	3	4	5
22. Коричневий пігмент на основі оксидів металів	$ZnFe_2O_4$		Коричневий від світлого до темного/ Р.У.119 (77788)	Шпінель
	$Fe_2O_3 \cdot nMnO$ ( $n = 0.1-0.2$ )		Від середнього до темного/ Р.Вр.26 (77494)	Гексагональна
23. Оксид хрому Хром (III) оксид	$Cr_2O_3$	ISO 4621 ASTM D263 BS318	Оливково-зелений/ Р.Г.17 (77288)	Ромбодрична
24. Смарагдова зелена, зелень Гіньє	$Cr_2O_3 \cdot nH_2O$	BS1014	Смарагдово зелений / Р.Г.18 (77289)	
25. Зелені кобальтові пігменти	$CoO \cdot 50ZnO$		Світло-зелений	Гексагональна
	$CoO \cdot 4MnO \cdot 30ZnO$		Світло-зелений (холодний)	
	$CoO \cdot 15ZnO$		Зелений (темний)	
26. Зелений титанат кобальту	$(CoNiZn)_2 \cdot TiO_4$		Яскраво-зелений/ Р.Г.17 (77377)	Зворотня шпінель
27. Ультрамарин	$2(Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot mSiO_2) \cdot Na_2Sn$	ISO 788 ASTM D262 DIN55907 BS314	Насичено-синій/ Р.В.29 (77007)	Гексагональна з впровадженими іонами натрію та сульфуру
28. Синій кобальт, алюмінат кобальту	$CoO \cdot nAl_2O_3$ ( $n = 1,5-3,0$ )		Яскраво-синій/ Р.В.28 (77346)	Шпінель
29. Синій силікат кобальта-цинку	$CoO \cdot 3ZnO \cdot 2SiO_2$		Темно-синій з фіолетовим відтінком	Гексагональна
30. Хром-кобальт зелено-блакитний	$Co(Al, Cr)_2O_4$		Синьо-зелений Бірюзовий/ Р.В.36 (77343)	Шпінель

Продовження таблиці А.8

1	2	3	4	5
31. Церулеум, пігмент небесно- блакитний	$0,4\text{CoO} \cdot 1,6\text{MgO}$ $\text{SnO}_2$		блакитний/ P.V.35 (77368)	Шпінель
32. Марганцево- блакитний пігмент	$\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot$ $n\text{BaSO}_4 \cdot m\text{BaO}$ $n = 10-15$ $m = 1-3$		Блакитний з зеленуватим відтінком/ P.V.33 (77112)	Ромбічна (барит)
33. Лазур залізна, залізна блакить, Мілорі, Берлінська синя, Пруська синя, Китайська синя	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x$ $\text{Me}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot$ $n\text{H}_2\text{O}$ (x, n –змінні коефіцієнти), Me: K, Na. $\text{NH}_4$	ISO 2495 ASTM D261 DIN55906 BS283	Глибоко-синій, насичений/ P.V.27 (77510)	Кубічна
34. Кобальт фіолетово- темний	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$		Темно- фіолетовий з синюватим відтінком/ P.V.147 (77360)	Гексагональна
35. Кобальт фіолетовий світлий	$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$		Світло- фіолетовий рожевий відтінок	Орторомбічна
36. Марганцевий фіолетовий Мінеральний фіолетовий	$\text{Mn NH}_4 \text{P}_2\text{O}_7$ $0.5\text{H}_2\text{O}$		Темно- фіолетовий з червоним відтінком/ P.V.147 (77360)	
Чорні пігменти				
37. Чорний залізооксидний пігмент, магнетит синтетичний	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	ISO 1248 ASTM D769 DIN55913 BS306	Чорний з синюватим відтінком/ P.Vk.11 (77499)	Шпінель

Закінчення таблиці А.8

1	2	3	4	5
38. Чорний термостійкий пігмент на основі оксидів металів	$\text{FeO} \cdot 0.8\text{CuO} \cdot 0.7\text{MnO} \cdot \text{Cu}(\text{Fe}, \text{Cr})_2\text{O}_4$		Чорний/ Р.Вк.22 (77429), Р.Вк.28 (77428), Р.Вк.27 (77502)	Шпінель
	$\text{CuCr}_2\text{O}_4$ $\text{Co}(\text{Cr}, \text{Fe})_2\text{O}_4$			
39. Чорні: Кістка палена «Слонова кістка», Виноградна чорна Персикова чорна	С: 10–20 % та мінеральні домішки	ASTM D210 BS285	Чорний/ Р.Вк.9 (77267)	Аморфний вуглець
40. Вуглець технічний:	С: 88–99,4 %	ISO 1124 ASTM D769 DIN55286	Насичено- чорний/ Р.Вк.6 (77266) Р.Вк.7 (77266)	Гексагональна, шарувата, тип – графіт
Сажа				
Газова канална				
Грубна Пічна				
Лампова				
Термічна				



Таблиця А.9 – Фізичні та фізико-технічні властивості хроматичних пігментів

Назва	Показник переломлення світла	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$S_{\text{пит}}$ , м <sup>2</sup> /г	Укривісткість, N, г/м <sup>2</sup>	$M_1$ , г/100 г	$T_{\text{терм.}}$ , °С	Хімічна стійкість	
							ОН <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
1	2	3	4	5	6	7	8	9
<b>Жовті пігменти</b>								
1. Жовтий залізооксидний пігмент	2,27–2,35	3,8–3,9	11–17	12–20	35–70	180	+	–
2. Марс жовтий прозорий	2,35	3,4	100–125	50–150	40–60	160	+	–
3. Жовті кадмійові пігменти	2,52 (CdS)	4,2–4,5	2–7	30–60	27–40	450	+	–
4. Жовті кадмопони	2,52 (CdS) 1,64 (BaSO <sub>4</sub> )	4,5	5–6	60–65	25–40	450	+	–
5. Жовті свинцеві крона	2,3–2,65	5,7–6,1	16–30	45–60	15–25	150	–	–
6. Помаранчевий ґрунтувальний свинцевий крон	2,31	6,0	8–10	45–60	7,5– 8,5	160	–	–
7. Цинковий малярний крон. Основний хромат цинку та калію		3,4–3,6	5,0	100–125	20–25	120	–	–
8. Хромат стронцію, стронцієвий крон, стронцієвий жовтий		3,7–3,8	3,0–4,0	70–90	15–25	1 000	–	–
9. Титанат нікелю		4,6		38–40	18–20	800	+	+
10. Жовтий залізоцинковий пігмент		4,5	5,0–6,0	12–20	20–25	800	+	+

Продовження таблиці А.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Червоні пігменти								
11. Червоні кадмієві пігменти	2,52	4,8–5,4	1,3–6,5	25–35	18–32	400	+	–
12. Червоні кадмопони	2,52(CdS·CdSe) 1.64 (BaSO <sub>4</sub> )	4,8–5,0				400	+	–
13. Ртутний кіновар, Ртуть сульфід	2,91–3,27	8,1	5,0	20,0	25	400	+	–
14. Ртутно-кадмієві пігменти		5,1–5,2		15,0–25,0	20–30	300	+	–
15. Свинцево-молібдатні крони	2,3	5,5–5,8	12,4–12,7	20–24	20–23	200	–	–
16. Червоні залізо оксидні пігменти	2,87	4,5–5,0	2,0–11,0	6–15	15–40	500	+	+
17. Коричневий залізо оксидний пігмент		4,9	8,0–15,0	10–12	30–36	250	+	–
18. Коричневий залізо оксидний пігмент сумішевий		4,0–4,5	7,0–12,0	9–15	30–50	180	+	–
19. Марс помаранчевий прозорий	2,87	4,2	100–120	Прозорий	40–60	160	+	–
20. Марс коричневий темний прозорий		3,9		Прозорий	65–80	180	+	–

Продовження таблиці А.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
21. Титанат хрому						280	+	+
22. Коричневий пігмент на основі оксидів металів		5,0–5,5	9,0–10,0	10–12	25–35	800	+	+
Зелені пігменти								
23. Оксид хрому Хром (III) оксид	2,5	4,1–5,0	2,0–4,0	12–14	15–20	1 000	+	+
24. Смарагдова зелена, Зелень Гіньє	1,9	3,3	44–50	50–70	65–90	200	+	+
25. Зелені кобальтові пігменти		5,4–5,8	3,8–5	60–70	10–20	800	–	–
26. Зелений титанат кобальту		4,7–5,1	1,5	18–25	20–25	800	+	+
Сині пігменти								
27. Ультрамарин	1,55	2,5	6,0–45	100–120	35–50	250	+	–
28. Синій кобальт, алюмінат кобальту	1,74	4,3	30–35	75–90	40–60	1 000	+	+
29. Синій силікат кобальту-цинка		3,9–4,0	1,5–2,0	70–80	50–70	1 000	+	+
30. Хром-кобальт зелено-блакитний		4,3	3,6	35-45	20–25	1 000	+	+

Продовження таблиці А.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
31. Церулеум, Пігмент небесно- блакитний		6,1–6,3	3,2	60–70	15–20	800	+	+
32. Марганцево- блакитний пігмент		4,4	1,4	80	14–18	400	+	–
33. Лазур залізна, залізна блакить, Мілорі, Берлінська синя, Прусська синя, Китайська синя		1,85–1,92	30–35	10–12	30–60	150	–	–
Фіолетові пігменти								
34. Кобальт фіолетово- темний		2,6	3,8	65–75	15–35	800	–	–
35. Кобальт фіолетовий світлий		2,8	1,5	160–200	60–85	140	–	–
36. Марганцевий фіолетовий. Мінеральний фіолетовий		2,6–2,7	4,0–8,0	34–45	20–30	300	–	–
Чорні пігменти								
37. Чорний залізооксидний пігмент, магнетит синтетичний	2,42	4,5–4,9	3,0–8,0	8,0–10,0	18–30	150–170	+	+

Закінчення таблиці А.9

1	2	3	4	5	6	7	8	9
38. Чорний термостійкий пігмент на основі оксидів металів		5,2	2,0–7,0	6,0–8,0	15–30		+	–
39. Чорні: Кістка палена «Слонова кістка», Виноградна чорна Персикова чорна		2,3  1,6  1,5	44–50  50–70 40–50	10–15  15–17  10–12	60–75  45–55  50–60	300	+	+
40. Вуглець технічний:  Г,К П Л Т	1,97  Середні розмір часток, нм: 13–30 20–80 90–100 200–350	1,6–2,0 S <sub>пит.</sub> :  90–250 30–100 18–30 10–20		Менше 10  M <sub>1</sub> , г/100 г:  250–900 200–450 120–280 50–80	pH:  2,0–4,5 7,0–9,0 7,5–8 7,0–8,0	300	+	+

Таблиця А.10 – Залежність властивостей залізо оксидних пігментів від розміру частинок

Показник	Розмір частинок		
	0,001–0,01	0,1–1	10–100
Вид пігменту	Прозорий залізооксидний пігмент	Укривістий залізооксидний пігмент	Залізна слюдка
Відтінок $\alpha$ -оксида заліза	Жовто-червоний	Від жовто-червоного до фіолетового	Сіро-коричневий с металевим блиском
Криюча здатність	Прозорий лесуючий пігмент	Висока криюча здатність пігменту	Погана криюча здатність пігменту
Седаментацийна стійкість	<	<	<
Площа питомої поверхні	<	<	<
Здатність до флокуляції	<	<	<
Здатність до диспергування	>	>	>
Одіємкість пешого роду	<	<	<

Таблиця А.11 – Хроматичні пігменти на основі циркону

Елементи вбудовані у кристалічну решітку	Кольор	Пігмент в оболонці циркону	Кольор
1	2	3	4
Ce, Eu	Рожевий	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Кораловий
		Cd(S, Te)	Рожевий
Pr, Mg	Помаранчово-червоний	Cd(S, Se)	Червоний
		Cd, Hg(S, Se)	Помаранчовий
Ce, Pr, Mg	Помаранчово-червоний	(Cd, Zn)S	Жовтий
		CdS	Жовтий
		PbCrO <sub>4</sub>	Жовтий
Ce, Pr	Жовто-помаранчовий	TiO <sub>2</sub> · NiSbO <sub>4</sub>	Жовтий

Продовження таблиці А.11

1	2	3	4
Pr	Жовтий	Соединения Cu	Зелений
Pr, Mo	Жовтий	(Co, Zn)Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	Синій
Tb	Жовтий	Au	Синьо-фіолетовий
Ce, Tb	Жовтий	Au, Ag, Zn	Червоно-фіолетовий
Ce, Dy	Жовтий	PbS	Сірий
Ce	Слонова кістка	SnS	Сірий
Ni	Жовто-зелений	MoS <sub>2</sub>	Сірий
V, Mn	Синє-зелений	Mo(S, Se) <sub>2</sub>	Сірий
Cr	Зелений	VS	Сірий
V	Синє-зелений		
Cu	Синє-зелений		
Co	Синє-зелений		
Ce, Nd	Синє-фіолетовий		
Nd	Світло-пурпуровий		
Cr, Co, Cu	Темно-фіолетовий		
Ni, Co	Сірий		
Mn	Сірий, Рожевий		

Таблиця А.12 – Нові перспективні антикорозійні пігменти фосфатного типу та галузі їхнього застосування

Склад (формула)	Плівкоутворювач	Метал-субстрат (підложка)
1	2	3
CaZn <sub>2</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> · 2H <sub>2</sub> O	Алкид, хлоркаучук	Залізо
CaHPO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O/ZnO	Полівинілбутираль, феноло-формальдегідний олігомер, алкід	Алюміній, залізо
MgHPO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O/ZnO	Алкід, полівинілбутираль, феноло-формальдегідний олігомер	Алюміній, залізо

Продовження таблиці А.12

1	2	3
$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Алкід	Залізо
$(0,5\text{MgHPO}_4 \cdot 0,5\text{MgCO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Епоксид, поліамід	Алюміній
$(0,4\text{SrHPO}_4 \cdot 0,6\text{SrCO}_3) \cdot x\text{H}_2\text{O} + (0,1-3) \% \text{F}$	Епоксид, поліамід	Алюміній
$\text{TiO}_2/\text{ZrO}/\text{SiO}_2 \cdot x\text{P}_2\text{O}_5$	Алкідно-меламіно-формальдегідний олігомер	Залізо
$(\text{Fe}_x, \text{Cr}_y, \text{Na}_z)\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Епоксид	Залізо
$\text{Al}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{ZnO}$	Алкід	Залізо
$(\text{Ca}, \text{Mg})_3(\text{PO}_4, \text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Епоксид, алкідно-меламіно-формальдегідний олігомер	Залізо
$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot (2-4)\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{ZnMoO}_4$	Алкід	Залізо
$(\text{Zn}, \text{Ca})_3(\text{PO}_4, \text{MoO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Алкід, епоксид	Залізо

Таблиця А.13 – Можливості застосування антикорозійних пігменту ґрунтах різного походження

Антикорозійний пігмент	Алкідні ґрунти	Алкідно-меламінні ґрунти	2К-ЕП ґрунти	2К-АУ ґрунти	ґрунти на основі хлор каучуку	ВД	Вл	ЕО
1	2	3	4	5	6	7	8	9
Фосфат цинку	+	+	+	+	+	+	о	о
Фосфат хрому	+	о	-	-	-	-	-	о
Фосфат алюмінію	+	+	+	-	+	+	+	-
Фосфомолібдат цинку	+	+	+	-	+	+	+	о
Фосфомолібдат кальцію-цинку	+	-	+	-	-	+	-	+



Продовження таблиці А.13

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Гідрофосфіт цинку	+	–	+	–	+	+	–	–
Метаборат барію	+	+	–	–	–	+	–	–
Борофосфат цинку	о	–	о	–	–	+	+	–
Тетраоксіхромат цинку	+	+	–	–	–	+	+	–
Хромат стронцію	+	+	+	–	–	–	+	+

Примітка: «+» – добрі антикорозійні властивості, застосовуються часто;  
«о» – задовільні антикорозійні властивості; «–» – застосовуються рідко;  
ЕО-електроосаджувальні матеріали;  
ВД- водно дисперсійні матеріали;  
ВЛ- матеріали на основі полівінілбутиралу;  
2К-АУ- двокомпонентні акрил уретанові матеріали;  
2К-ЕП – двокомпонентні епоксидні матеріали.

Таблиця А.14 – Металеві пігменти

Назва	Формула	Стандарт	Щільність· 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	Розмір частинок, мкм		Галузі застосування
				гранули	лусочки	
1	2	3	4	5	6	7
Пудра Al	Al	ISO 1247 ASTM D962 DIN 55923 BS 388	2,5–2,7	2	до 50	Антикорозійні фарби, покриття для зовнішніх робіт, для транспортних засобів, дисперсійні фарби, друкарські фарби, електропровідні покриття, ЛФМ для декоративних і світлотехнічних цілей

Продовження таблиці А.14

1	2	3	4	5	6	7
Zn пил	Zn	ISO 3549 ASTM D520-51 DIN 55969 BS 3982	7,0-7,1	2-9	4-10	Антикорозійні грунти та покриття
Порошки						
міді	Cu	ASTM D964-48T	7,6-8,0	0,1-20	8-10	Декоративні покриття, поліграфічні матеріали, покриття, що не обрастають
бронзи	Cu, Zn	ASTM D267-41				
нержав. сталі	Fe, Cr, Ni		7,6	13-40		

Таблиця А.15 – Термоіндикаторні пігменти

Формула	Т зміни кольору	Початковий колір	Остаточний колір
1	2	3	4
Оборотні			
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	35	Рожевий	Блакитний
$\text{CoBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	40	Рожевий	Блакитний
$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{AgI}$	45	Темно-жовтий	Темно-корич
$\text{CoI}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	50	Рожевий	Зелений
$\text{CoSO}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 9\text{HO}$	60	Рожевий	Фіолетовий
$\text{NiCl}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60	Світло-зелений	Жовтий
$\text{NiBr}_2 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	60	Світло-зелений	Блакитний
$\text{HgI}_2 \cdot 2\text{CuI}$	65	Карміново- червоний	Шоколадний
Незворотні			
$\text{NiNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	120	Світло-зелений	Сіро-зелений
$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	140	Рожевий	Блакитний

Продовження таблиці А.15

1	2	3	4
$\text{CoNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	140	Пурпуровий	Темно-блакитний
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + 4,5 \% \text{H}_2\text{O}$	145	Білий	Жовтий
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	150	Білий	Коричневий
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$	160	Жовтий	Чорний
$(\text{NH}_4)_2\text{V}_2\text{O}_7$	200	Жовтий	Сірий
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	200	Білий	Жовтий
$7\text{CuO} \cdot 2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	220	Блакитний	Коричневий
$\text{CoCO}_3 \cdot n\text{Co}(\text{OH})_2$	250	Рожевий	Чорний
$\text{FeOOH}$	280	Жовтий	Червоно-коричневий
$2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$	285	Білий	Жовтий
$\text{PbCO}_3$	290	Білий	Жовтий
$\text{CdCO}_3$	310	Білий	Коричневий
$\text{CoCl}_2$	400	Рожевий	Темно-коричневий
$\text{CuCO}_3$	400	Світло-зелений	Темно-коричневий
$\text{NH}_4\text{MnP}_2\text{O}_7$	400	Фіолетовий	Білий
$\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	650	Сірий	Зелений

Таблиця А.16 – Пігменти для покриттів світлотехнічного призначення

Іон-активатор	Основа для складу	Формула основи	Довжина хвилі випромінюваного світла, нм	Колір
1	2	3	4	5
$\text{Mn}^{2+}$	Ортосилікат цинку	$\text{ZnSiO}_3$	525	3
$\text{Mn}^{2+}/\text{Sb}^{3+}$	Галогено-фосфат кальцію	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{Cl}, \text{F})$	480,580	Б

Продовження таблиці А.16

1	2	3	4	5
Mn <sup>4+</sup>	Фторо-германат магнію	Mg <sub>2</sub> GeO <sub>4</sub> · 1,5MgO · 0,5MgF	710	Ч
Sn <sup>2+</sup>	Ортофосфат магнію-стронцію	(Sr, Mg) <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	630	Р-Ч
Ce <sup>3+</sup>	Алюмінат ітрію	Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	550	Ж
Eu <sup>2+</sup>	Фтор-бром-хлорид барію	BaF(Cl, Br)	440	Б
Eu <sup>3+</sup>	Оксид ітрію	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	625	Ч
Tb <sup>3+</sup>	Оксид-сульфід ітрію	Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S	525, 440	3, С
Ag <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Сульфід цинку	ZnS	525	3
Cu <sup>+</sup> /Cl <sup>-</sup>	Сульфід цинку	ZnS	525	3
Zn <sup>2+</sup>	Оксид цинку	ZnO	505	3

Таблиця А.17 – Магнітні пігменти

Магнітний пігмент	Коерцетивна сила, Э*	Остаточна магнітна індукція, Тл	Коефіцієнт прямокутності
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	275–330	0,12–0,15	0,74–0,76
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , модифікований кобальтом (Co)	350–1 000	1,0	0,75–0,90
CrO <sub>2</sub> , модифікований сурмою (Sb)	420–500	0,18–0,23	0,85–0,93
Fe металевий	400	0,3	0,80–0,88

Таблиця А.18 – Пігменти для антифрикційних покриттів – тверді змазки

Властивість	Тверді змазки		
	Графіт, С	Молибден сульфід, MoS <sub>2</sub>	Ворнітрид, BN
Колір	Чорний	Сіро-чорний	Білий
Твердість	0,89–1,26	1,26–1,43	2,0
Щільність, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	2,1–2,3	4,80	2,29
Кристалічна структура	Гексагональна (шарування решітка)	Гексагональна	Гексагональна
Термостійкість, °С	600	450	300–750
Продукти окиснення	СО, СО <sub>2</sub>	МоО <sub>3</sub> , SO <sub>2</sub>	

Таблиця А.19 – Залежність кольору речовини від довжини хвилі випромінювання, яке поглинається

Колір випромінювання	Довжина хвилі, нм	Колір речовини
Фіолетовий	400–435	Жовто-зелений
Синій	435–490	Жовтий
Блакитно-зелений	490–510	Червоний
Зелений	510–560	Пурпуровий
Жовто-зелений	560–580	Фіолетовий
Жовтий	580–595	Синій
Помаранчовий	595–610	Зеленувато-блакитний
Червоний	610–750	Синьо-зелений

*Навчальне видання*

**ГУРІНА** Галина Іванівна

## **ПІГМЕНТИ**

**НАВЧАЛЬНИЙ ПОСІБНИК**

Відповідальний за випуск *І. С. Зайцева*

Редактор *В. І. Шалда*

Комп'ютерне верстання *І. В. Волосожарова*

Дизайн обкладинки *Т. А. Лазуренко*

Підп. до друку 13.07.2020. Формат 60 × 84/16.

Друк на ризографі. Ум. друк. арк. 9,2

Тираж 50 пр. Зам. №

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет  
міського господарства імені О. М. Бекетова,  
вул. Маршала Бажанова, 17, Харків, 61002.

Електронна адреса: [rectorat@kname.edu.ua](mailto:rectorat@kname.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи:

ДК № 5328 від 11.04.2017.