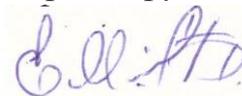


Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства»

На правах рукописи



Мажитов Еркебулан Бисенгалиевич

ЗОЛЬ-СИЛИКАТНАЯ КРАСКА ДЛЯ ОТДЕЛКИ СТЕН ЗДАНИЙ

2.1.5. Строительные материалы и изделия

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Логанина Валентина Ивановна



Пенза 2021

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Состояние вопроса и задачи исследования	9
1.1 Анализ существующих тенденций развития рынка лакокрасочных материалов.....	9
1.2 Золь-силикатные краски	17
1.3 Цель и задачи исследования.....	22
Глава 2. Характеристика материалов и методика проведения исследований	24
2.1 Характеристика материалов	24
2.2 Методика оценки физико-механических свойств лакокрасочных материалов и покрытий на их основе	31
2.3 Статистическая обработка результатов	48
Глава 3. Закономерности формирования состава, свойств полисиликатного раствора и плёнок на его основе.....	50
3.1 Закономерности формирования состава и свойств полисиликатного раствора	50
3.2 Состав полисиликатных растворов	57
3.3 Кинетика отверждения плёнок на основе полисиликатного связующего	70
Выводы по главе 3	74
Глава 4. Разработка рецептуры золь-силикатной краски.....	76
4.1 Определение оптимального наполнения краски.....	76
4.2 Исследование межфазного взаимодействия в золь-силикатных красках.....	90
4.3 Реологические и технологические свойства золь-силикатной краски	94
Выводы по главе 4	102
Глава 5. Эксплуатационная стойкость покрытий на основе золь-силикатной краски	104
5.1 Длительная прочность покрытий на основе золь-силикатной краски.....	104
5.2 Морозостойкость покрытий на основе золь-силикатной краски	109
5.3 Определение паропроницаемости и водопоглощения полисиликатных покрытий	119

5.4 Оценка горючести покрытий на основе золь-силикатной краски	124
5.5 Технологическая схема производства золь-силикатных красок.....	131
5.6 Техничко-экономические показатели производства золь-силикатной краски.	134
Выводы по главе 5.....	141
Заключение	143
Список литературы	146
Приложение А. Акт опытно-производственного апробирования золь-силикатной краски.....	164
Приложение Б. Проект СТО. Золь-силикатная краска. Технические условия.....	165

Введение

Актуальность избранной темы. Строительство и поддержание рабочего состояния зданий и сооружений требуют большого количества лакокрасочных составов. Растущая конкуренция на рынке отделочных материалов, повышающиеся требования потребителей требуют от производителей получение высококачественных окрашенных поверхностей. Для отделки наружных и внутренних стен зданий нашли широкое применение силикатные краски. Однако покрытия на основе силикатных красок обладают недостаточной трещиностойкостью. В связи с этим разработка научно обоснованного технологического решения получения силикатных красок для отделки стен зданий, покрытия на основе которых будут обладать повышенными эксплуатационными свойствами, является важной научно-технической задачей, решение которой позволит снизить затраты на ремонт стен зданий.

Диссертационная работа выполнена на базе кафедры «Управление качеством и технология строительного производства» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» при финансовой поддержке Западно-Казахстанского аграрно-технического университета имени Жангир хана (Договор № А-2016/35 от 25 августа 2016 г., срок выполнения 2016-2020 гг.).

Степень разработанности темы: При выполнении диссертационной работы был проведён обзор научно-технической литературы по: лакокрасочным материалам и предъявляемым к ним нормативным требованиям, способам модификации жидкого стекла. Теоретическими основами исследования стали работы отечественных и зарубежных учёных Айзенштадта А.М., Везенцевой А.И., Данилова В.В., Иващенко Ю.Г., Карякиной М.И., Климановой Е.А., Комохова П.Г., Корнеева В.И., Королева Е.В., Лебедевой Е.Ю., Мчедлова-Петросяна О.П., Низиной Т.А., Рейбман А.И., Сычева М.М.,

Уржумцева Ю.С., Фиговского О.Л., Яковлева Г.И., Ailer R., Beilin D., Carman P.C., Grasshoff K., Greenwood P., Neimark I.E., Romm F.A. и других.

Цель и задачи исследования. Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованного технологического решения получения силикатных красок для отделки стен зданий, покрытия на основе которых будут обладать повышенными эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие **задачи**:

– исследовать закономерности изменения коллоидно-химического состояния кремнезёма в полисиликатных растворах;

– исследовать закономерности формирования структуры и свойств покрытий на основе золь-силикатной краски;

– исследовать эксплуатационную стойкость покрытий на основе золь-силикатной краски;

– подготовить нормативно-техническую документацию для внедрения рецептуры разработанной золь-силикатной краски в промышленное производство.

Научная новизна работы. Установлены закономерности изменения коллоидно-химического состояния кремнезема в полисиликатных растворах от содержания щелочного золя кремниевой кислоты, времени старения, вида катионов щелочных металлов. Выявлено, что при увеличении содержания щелочного золя кремниевой кислоты наблюдается увеличение количества высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Установлено влияние вида катиона щелочного металла на скорость растворения кремнезема в полисиликатных растворах, заключающееся в большем содержании кремнезема в мономерной форме в натриевом полисиликатном растворе по сравнению с калиевом. В калиевых полисиликатных растворах содержится большее количество высокополимерных фракций кремнекислородных анионов по сравнению с натриевыми полисиликатными растворами.

Установлено, что применение в золь-силикатных красках в качестве наполнителя микрокальцита способствует получению более высокой когезионной прочности покрытий, обусловленное увеличением вклада дисперсионных сил в системе «наполнитель-связующее». Установлена линейная зависимость между значением постоянной Гамакера и прочностью при растяжении покрытий.

Теоретическая и практическая значимость работы. Расширены и дополнены теоретические представления о коллоидно-химическом состоянии кремнезёма в полисиликатном растворе, закономерностях формирования структуры и свойств покрытий на основе полисиликатного пленкообразующего.

Разработана рецептура золь-силикатной краски для отделки стен зданий, позволяющая получить покрытия с прочностью при растяжении $R_p=2,3$ МПа, прочностью сцепления с подложкой 0,80 МПа, коэффициентом паропроницаемости $\mu = 0,002$ мг/(м·ч·Па), морозостойкостью F35. Покрытия относятся к группе негорюемых материалов Г1.

Подготовлена нормативная документация, проведены промышленные испытания.

Техническая новизна разработок подтверждена патентами Российской Федерации на изобретение: №2669317 «Состав для отделки» от 10.10.2018 г., №2707623 «Шпатлевка» от 28.11.2019 г.

Методология и методы исследования. Методологической основой диссертационной работы является системный подход, предполагающий комплексное рассмотрение предмета исследования. Для получения аналитических данных использовались физико-химические и физико-механические методы испытаний, методы статистической обработки результатов экспериментов, метод сравнительного анализа. Изучение свойств и основных характеристик золь-силикатной краски осуществлялось с применением действующих ГОСТ. Для оценки структурных изменений при модификации связующего компонента применялись современные методы физико-химических исследований:

молибдатный метод, ИК-спектральный анализ, метод сканирующей зондовой микроскопии, метод ОВРК (Оунса, Вендта, Рабеля и Кьельбле).

Положения, выносимые на защиту:

- закономерности изменения коллоидно-химического состояния кремнезёма в полисиликатных растворах и свойств полисиликатного связующего;
- закономерности формирования структуры и свойств покрытий на основе золь-силикатной краски;
- результаты оценки эксплуатационной стойкости покрытий на основе золь-силикатной краски;
- состав и технология получения золь-силикатной краски для отделки стен зданий.

Степень достоверности полученных результатов обеспечена сопоставлением результатов экспериментальных исследований с производственным апробированием, статистической обработкой результатов экспериментальных исследований, проведением исследований на оборудовании, прошедшем метрологическую поверку.

Полученные результаты имеют высокую воспроизводимость и сходимость и не противоречат общепризнанным данным и работам других авторов. Проведённый комплекс экспериментальных исследований апробирован в промышленных условиях.

Апробация результатов работы. Основные положения диссертационной работы представлены на: международной научно-технической конференции молодых учёных БГТУ им. В.Г. Шухова «Фундаментальные основы строительного материаловедения» (Белгород, 2017); Всероссийской международной научной конференции «Наука и образование: Проблемы развития строительной отрасли» (Пенза, 2018); IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Belgorod, 2020). В промышленных условиях апробацию полученных результатов осуществляли на предприятии ООО «Коломенские краски».

Публикации. Основные результаты диссертационной работы представлены в 23 научных публикациях, в том числе в 14 научных статьях в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК, 5 статьях в изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и Web of Science.

Структура и объём работы. Диссертационная работа включает введение, пять глав, заключение, список литературы и приложения. Диссертация изложена на 186 страницах машинописного текста, включающего 41 таблицу, 67 рисунков, список литературы из 173 источников, 2 приложения.

Глава 1. Состояние вопроса и задачи исследования

1.1 Анализ существующих тенденций развития рынка лакокрасочных материалов

Строительная отрасль, не смотря на экономические трудности, является одной из самых стабильных и динамических отраслей в российской экономике [89]. По данным [130] будет наблюдаться рост строительной отрасли. Это связано в том числе и с принятием в декабре 2018 года Национальной программы «Жилье и городская среда», целью которого является увеличение объёма жилищного фонда не менее, чем до 120 млн. м² в год [101]. В связи с этим строительству потребуется большое количество разнообразных строительных материалов.

Исследования российского рынка лакокрасочных материалов (ЛКМ) за последние годы показывает увеличение объемов производства краски в 2019 году по сравнению с 2018 на 2 %. Динамика производства ЛКМ в России показана на рисунке 1.1 [11].

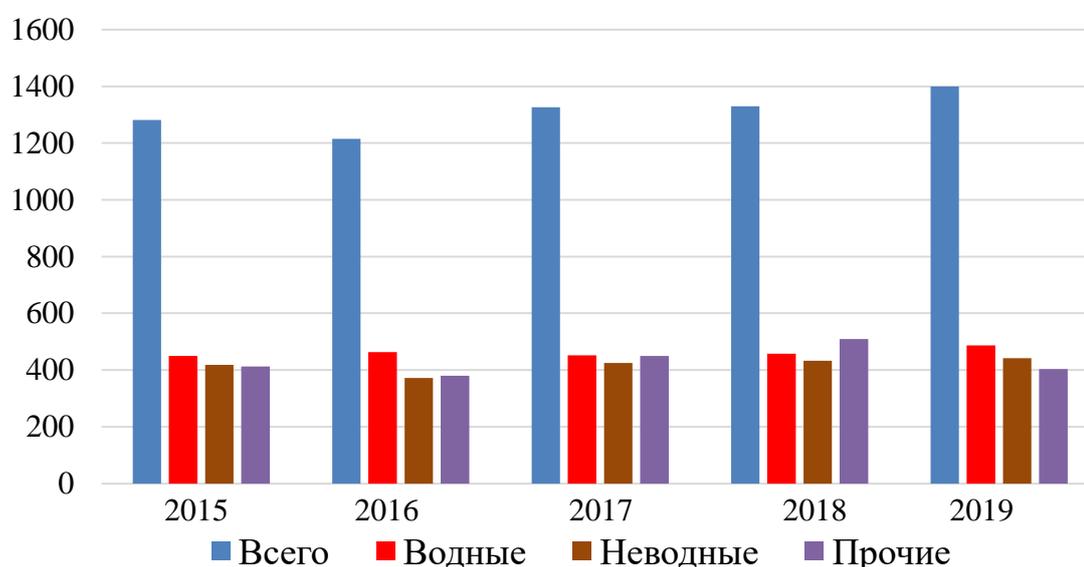


Рисунок 1.1 – Динамика производства ЛКМ в России в 2015-2019 гг., тыс. тонн

Нарастили выпуск продукции предприятия лакокрасочной отрасли «Лакра», «Предприятие ВГТ», «Акзо Нобель Декор», «Эмпилс» и «Радуга». Незначительно

сократили «Тиккурила», «Декарт» и «АВС Фарбен» и значительно – «Оптимист» (рисунок 1.2) [11].

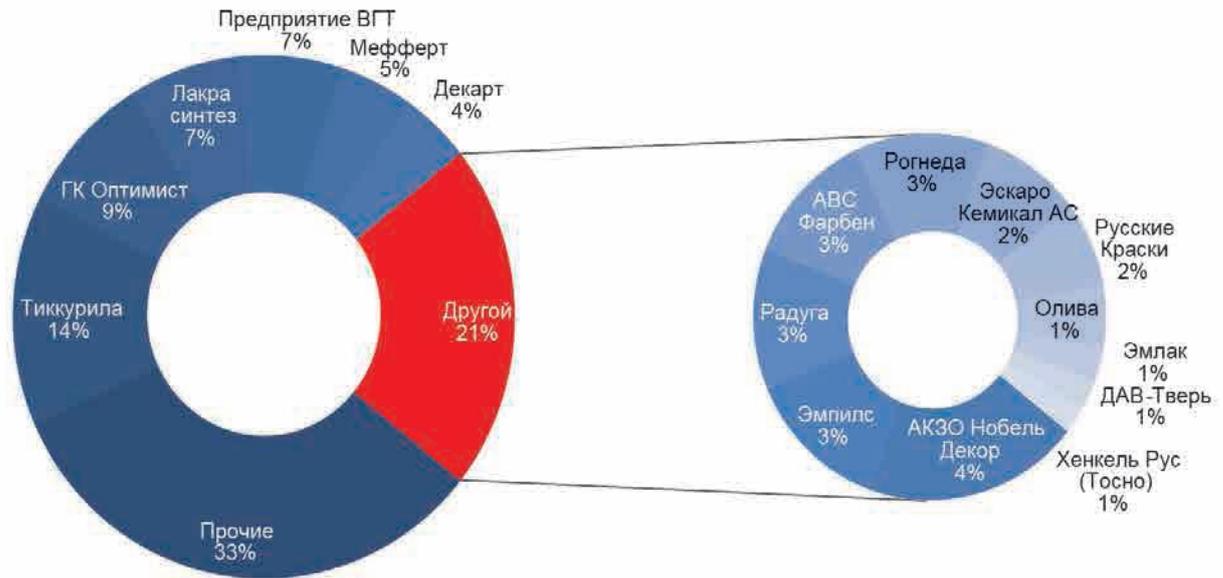


Рисунок 1.2 – Структура производства ЛКМ в России по компаниям

Исследование рынка ЛКМ и анализ данных предприятия дают основание предполагать увеличение объёмов производства. Так, по данным прогноза на 2024 год [130], увеличение производства составит 44 % по сравнению с 2018 годом, также прогнозируется незначительное увеличение доля импорта и экспорта на 8,7 % и 31 % соответственно. Из-за увеличения объёмов строительства по государственной программе Российской Федерации «Обеспечение доступным и комфортным жильём и коммунальными услугами граждан Российской Федерации» и Национальной программы «Жилье и городская среда» предполагается значительное увеличение потребности в ЛКМ на 35 %. Краткосрочный прогноз развития рынка ЛКМ представлена на рисунке 1.3 [35].

На рынке ЛКМ имеются различные виды красок: масляные, порошковые краски, краски на полимерных основах, на пентафталевом связующем, олифы, вододисперсные, ЛКМ на кондиционных смолах, на эфирах целлюлозы (рисунок 1.4) [5, 6].

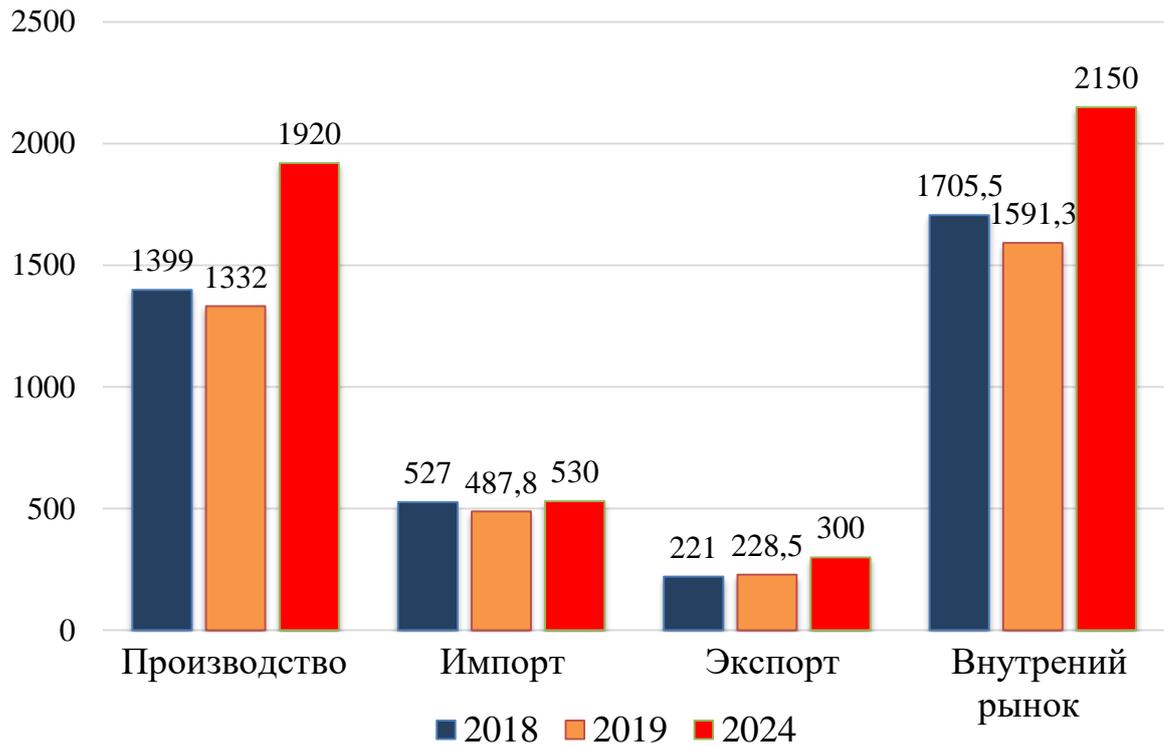


Рисунок 1.3 – Прогноз развития рынка лакокрасочных материалов России, тыс. тонн

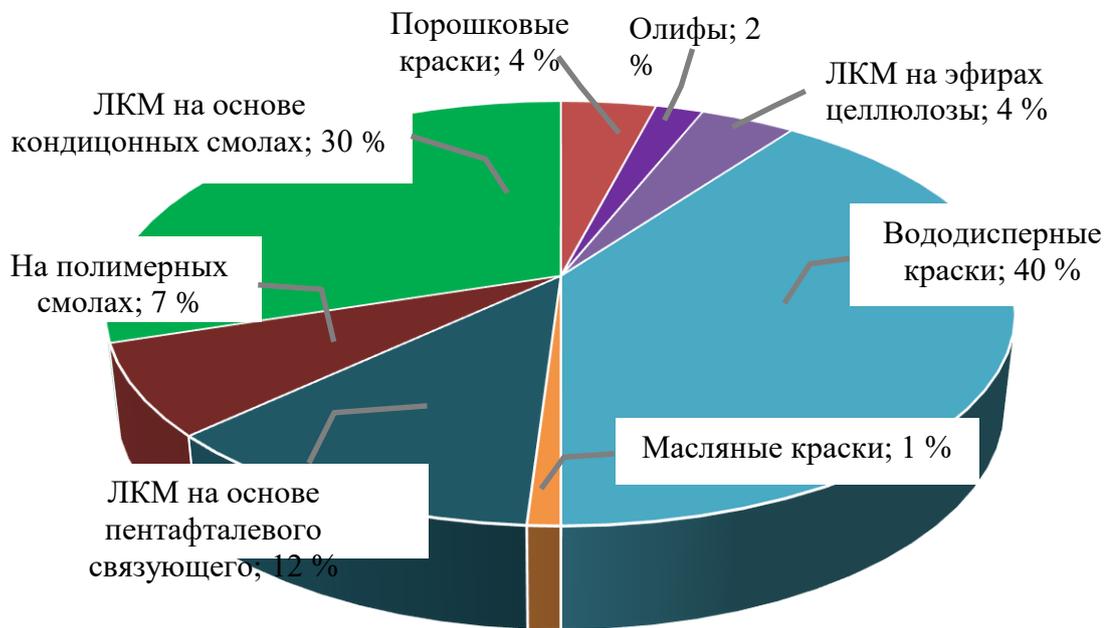


Рисунок 1.4 – Структура производства лакокрасочных материалов за 2019 год

Для реализации выше указанных программ потребуется увеличение объемов производства фасадных красок. При выборе фасадной краски следует руководствоваться следующими требованиями [42, 59]:

- 1) консистенция и вязкость красочного состава должна обеспечивать возможность применение механизации при окрашивании поверхности;
- 2) долговечность покрытия должна составлять не менее пяти лет;
- 3) краска на поверхности стены не должна разрушаться от промывки водой, что имеет важное значение при использовании её в промышленных районах;
- 4) краска должна хорошо проникать в поры окрашиваемой поверхности для повышения её прочности сцепления;
- 5) покрытия должны быть пористыми и воздухопроницаемыми;
- 6) красочный состав не должен содержать токсичных веществ, вредных для здоровья рабочих.

В настоящее время для фасадов применяют перхлорвиниловые (ПВХ), кремнийорганические, известковые, вододисперсные [63, 81]. Окраска фасадов ПВХ очень эффективна, но такое покрытие сохраняется не более трех лет, долговечность известковой краски не превышает трех-четырёх лет. Для покраски строительных поверхностей (железобетонных, гипсоцементных и других) используют цементно-перхлорвиниловые составы, обладающие низкой водопроницаемостью и сочетающиеся нитроглифталевыми и алкидно-стирольными составами, а также эмалями на смолах СВХ-40132 [61, 144]. В настоящее время набирает свою популярность кремнийорганические краски на основе полиорганосилоксановых полимеров [56, 166, 173]. Наиболее долговечной и экономической следует принять отделку фасадов зданий вододисперсными силикатными красками на основе жидкого стекла [49].

Одним из основных достоинств силикатных красок является высокая паропроницаемость, способствующая быстрому отверждению поверхности после выпадении атмосферных осадков, а также не способность силикатных красок к

поддержанию развития плесени, грибка и микроорганизмов без введения специальных добавок [32, 44, 134, 138, 168].

Применение жидкого стекла в качестве связующего для производства лакокрасочных материалов основано на его способности при отверждении химическими реагентами (отвердителями-силикатизаторами) образовывать прочное водостойкое покрытие, обладающее необходимыми техническими свойствами (атмосферостойкостью, химической стойкостью). Эффективность применения жидкого стекла обусловлена также дешевизной исходных материалов, их негорючестью, нетоксичностью, наличием реальной промышленной базы (большим объемом промышленного производства) [84, 86].

Основными видами силикатных лакокрасочных материалов, являются два вида силикатных красок – фасадная силикатная краска и цинковые краски для защиты металла – крупногабаритных конструкций, работающих в атмосферных условиях, в зонах периодического воздействия коррозионной среды, в нефтепродуктах, растворителях и другие [52].

Существуют модификаций таких красок, общее для них – приготовление суспензии в жидком стекле порошка цинка, который обеспечивает преимущественный механизм протекторной защиты стали от коррозии. При попадании цинко-силикатного покрытия в коррозионную среду сразу же образуется электродный потенциал системы, равный потенциалу цинка. Защита осуществляется катодной поляризацией, полностью подавляющей локальный ток коррозии подложки. Электрохимическая защита уже в первом периоде обеспечивается меньшим током благодаря наличию на подложке ряда химических соединений, являющихся пассиваторами коррозии, как например CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$, NaOH , Fe_2SiO_4 , $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Вследствие поляризационных явлений и роста омического сопротивления пары $\text{Zn}(\text{A}) - \text{Fe}(\text{K})$ роль электрохимического фактора в защитном эффекте уменьшается. Во втором периоде [90], когда потенциал системы становится положительнее потенциала анодных участков подложки, преобладающую роль начинает играть ингибирующий эффект защитного слоя,

сформированного в первом периоде. Длительная защита от коррозии цинксиликатных покрытий объясняется, таким образом, одновременным действием электрохимического, ингибиторного и гидроизолирующего эффекта.

Примерами цинксиликатных красок могут служить краски «Силикацинк-2», «ВЖС-41». Краска «Силикацинк-2» предназначена для защиты от коррозии стальных поверхностей при эксплуатации в атмосфере, пресной воде и в нефтепродуктах. Краска является трехупаковочной композицией, состоящей из высокомодульного жидкого стекла (плёнкообразующего), цинкового порошка (наполнитель), водного раствора диэтиленгликоля и фосфорнокислого калия с применением в качестве силикатизатора бората кальция, однозамещённого монокальций фосфата кормового [126].

Краска «ВЖС-51» отличается от «Силикацинк 2» видом жидкого стекла (калиевое вместо натриевого), меньшим содержанием цинка, типом отвердителя и способом отверждения, наличием в составе алюминиевой пудры. Перспективно для производства цинкнаполненных силикатных покрытий использование в качестве связующего литий силикатных растворов, которые при сушке в нормальных условиях образуют труднорастворимые плёнки [119, 121, 123, 132, 133].

Разработка цинкнаполненных силикатных материалов для антикоррозионной защиты металла является ведущим направлением в области силикатных красок за рубежом [140, 150]. Однако простая композиция «силикат щелочного металла – цинконаполненный порошок» имеет ряда недостатков, к которым относятся невысокая водостойкость, низкая жизнеспособность, необходимость тщательной подготовки поверхности. Поэтому большое внимание уделяется цинксиликатным покрытиям, модифицированным различными добавками, позволяющими улучшить физико-механические, адгезионные и другие свойства покрытий [40, 91, 92, 97, 160].

Также высокоперспективной является разработка бактериостатических биоцидных покрытий на основе калиевого и смеси натриевого и калиевого стекол,

специальные свойства которым придаёт акриловый латекс (до 25 %, Новопол 110). Покрытия на основе таких составов имеют устойчивость к воздействию высоких температур, обладают морозостойкостью и стойкостью к агрессивным средам, при этом составы, приготовленные на смеси калиевого и натриевого стекла, позволяет получить покрытия с низкой стоимостью, так как стоимость калиевого жидкого стекла в 3,5-4 раза выше натриевого [16].

Также известны разработки, которые позволяют с применением натриевого и калиевого жидкого стекла получать составы с повышенными тиксотропными свойствами, с замедленным структурообразованием при стабилизации систем карбамидом в количестве 0,7-1 % от массы жидкого стекла [117, 135, 136, 162, 169].

На основе разработанных составов авторы [163] предложили силикатные краски с бактерицидными свойствами (с содержанием в сухой пигментной части 1 % пентахлорфенола натрия), а также светящиеся краски, содержащие люминофоры.

В исследованиях [95] приведены составы, включающие натриевое жидкое стекло, мочевины, бутадиен-стирольный латекс, мел, тальк, железный сурик и разбавитель. Недостатком данного состава является высокое содержание органических модификаторов, в общей сложности до 23 %, что отрицательно сказывается на экологичности и противопожарных свойствах, так как летучие органические соединения выделяются не только при нанесении краски, но продолжают выделяться ещё в течение длительного времени (до пяти лет). В качестве разбавителя состав включает промышленные сточные воды, содержащие формальдегид.

Авторами [164] было предложено вводить в состав силикатной краски органические добавки - порошок карбамида и гидролизного лигнина.

В работе [165] предложено вводить 5% парафина в состав силикатной краски для уменьшения водопоглощения покрытий.

В работах авторов [60, 127, 162] было предложено вводить в состав силикатной краски акриловую дисперсию (АД). Добавление АД в количестве 5 % с активным кремнеземистым компонентом (песок, маршалит), позволяет производить одноупаковочную силикатную краску. При этом краски имеют повышенными технологическими и эксплуатационными характеристиками: морозостойкостью (10 циклов), покрытия на основе краски обладают гибкостью (менее одного балла), степенью меления не более двух баллов. Наилучшие показатели проявляются при использовании маршалита, что объясняется формированием волостонита игольчатой морфологии, силикатообразованием оксидов цинка и кальция. В составе красок опробованы различные кремнеземистые наполнители, отличающиеся по составу и дисперсности. Установлено, что покрытия, полученные с добавкой маршалита в количестве 0,25 %, имеют минимальные значения водопоглощения (0,15 %) и максимальную адгезионную прочность (1,1 МПа). Жизнеспособность краски составляет не менее одного года.

В работах [58, 62] исследовалось изменения характеристик силикатных красок при изменении силикатного модуля, концентрации в пигментной части цинковых белил, также оценивалось влияние климата в процесс эксплуатаций.

В исследованиях авторов [159, 171] была разработана силикатная краска для внутренней отделки стен. Соотношение компонентов следующие: 25-30 % вода, 0,2-0,6 % загуститель, 0,2-0,4 % диспергатор, 40-50 % пигмент и наполнитель, 0,2 - 0,4 % пеногаситель, 8-15 % эмульсия и 15-20 % натриевое жидкое стекло. Установлено, что покрытия имеют высокую адгезионную прочность, высокую прочность на растяжение и низкое значение водопоглощения.

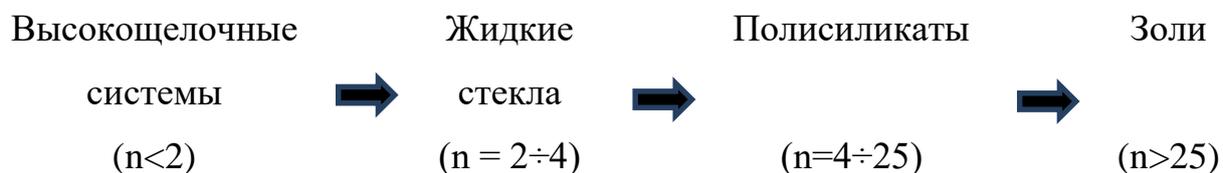
Эффективность и долговечность огнезащитных вспучивающихся составов на жидком стекле можно значительно повысить, если в качестве вспучивающего компонента применять гранулы из коагулированного жидкого стекла, введение которых позволяет наносить покрытие значительной толщины [131, 149, 151, 172].

Таким образом, существует обширная номенклатура силикатных декоративных покрытий. При этом практически все предлагаемые составы имеют определённые недостатки как технологического, так и эксплуатационного характера. Основные принципы снижения недостатков заключаются в модификации составов за счет введения модифицирующих компонентов различной природы.

1.2 Золь-силикатные краски

Необходимость улучшения некоторых свойств силикатных композиционных материалов, таких как водостойкость и термические свойства, привели к разработке «высокомодульных жидких стекол» — полисиликатов щелочных металлов. К полисиликатам относят [8] силикаты щелочных металлов (силикатный модуль от 4 до 25), представляющие собой переходную область составов от жидких стекол до кремнезелей, стабилизированных щёлочью. Полисиликаты характеризуются широким диапазоном степени полимеризации анионов и являются дисперсиями коллоидного кремнезёма в водном растворе силикатов щелочных металлов.

По химическому составу по мере возрастания щёлочности, характеризующейся мольным отношением $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (силикатным модулем системы n) щелочные силикатные системы образуют ряд, соответствующий четырём выше приведённым формам кремнезёма [120]:



Щелочные золи кремниевой кислоты – представители нанодисперсных оксидных систем, находят применение в технологиях получения материалов различного назначения золь-гель методом. Характерная особенность золь-гелей кремнезёма как лиофилизированных коллоидных систем – способность к

гелеобразованию. Полимерная природа и высокая реакционная способность золь кремнезёма обусловлена наличием высокоразвитой поверхности и функциональных (силанольных) групп [51, 83, 88].

Золь кремниевой кислоты (кремнезоль, коллоидный кремнезём, гидрозоль кремнезёма) – это микрогетерогенная система, состоящая из мицелл аморфного кремнезёма, диспергированных в воде. Схематическое строение мицеллы кремнезоля представлено на рисунке 1.5 [122].

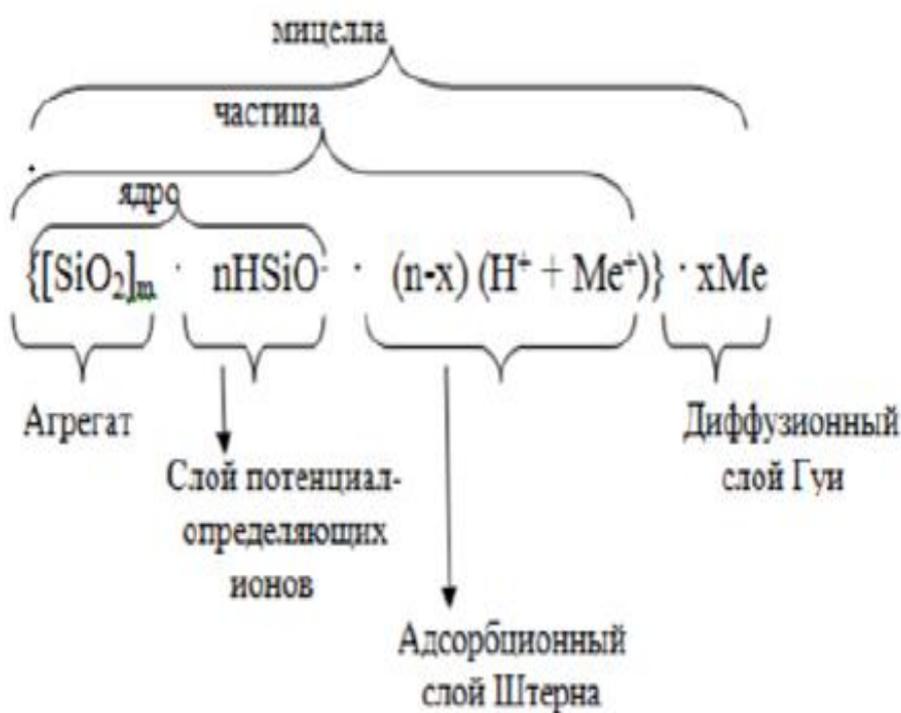


Рисунок 1.5 – Схема мицеллы коллоидного кремнезёма

В работах [116, 125, 137, 142, 152, 167] исследованы скорость гелеобразования и стабильность золь кремнезёма. Установлено, что эти показатели зависят от pH среды. Золи кремнезёма наиболее устойчивы в кислой среде при $\text{pH} = 2$ и в щелочной – при $\text{pH} > 8$ (рисунок 1.6). В области $\text{pH} 5-8$ наблюдается максимальная скорость гелеобразования. Авторами установлено, что процесс гелеобразования в золе кремнезёма, не содержащем электролитов и добавок, имеет минимальную скорость в области $\text{pH} 2-3$, что соответствует изоэлектрическому состоянию.

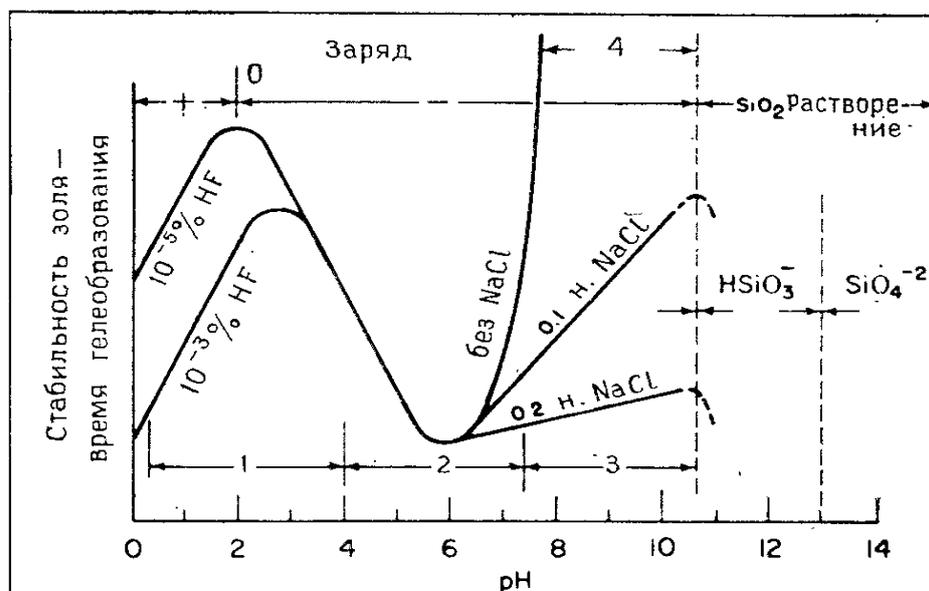


Рисунок 1.6 – Зависимость стабильности золя кремниевой кислоты (времени гелеобразования) от pH среды: 1 – метастабильная область, 2 – область быстрого структурообразования, 3 – зона роста частиц, 4 – стабильные золи [8]

При снижении pH преобладают следующие формы кремниевой кислоты:



При слабощелочном и нейтральном значении pH кремниевая кислота существует в форме H_3SiO_4^- и H_4SiO_4 , процесс конденсации и образования силоксановой связи можно выразить следующей схемой:



При низких значениях pH формы H_4SiO_4 и H_5SiO_4^+ реагируют с образованием кислого силикагеля. Кислотные гели характеризуются более высокой прочностью по сравнению со щелочными гелями.

При введении щелочи к золю она быстро усваивается, так что pH раствора не соответствует содержанию прибавленной щелочи, но растворимые формы кремнезёма начинают возрастать позже. Добавленная щёлочь переводит золь в раствор в форме, близкой к мономерной [141, 146]. Этот процесс в итоге приводит к образованию фазы полимерного кремнезёма, которая отличается от исходной более высокой степенью гидратации. Скорость процесса затухает в течении 1-7 суток в связи с уменьшением pH раствора. В полисиликатных растворах к моменту затухания процесса большая часть кремнезёма остаётся в исходном

безводном состоянии. Таким образом, полисиликатный раствор, образованный добавлением к золю кремневой кислоты жидкого стекла, состоит из уменьшившихся в размерах частиц исходного золя и высокодисперсной фазы гидратированного кремнезёма с размерами частиц не выше 5-7 нм [54, 55, 139].

В исследованиях [52, 100] описывается, что процесс растворения кремнезёма происходит в течение нескольких суток. Позднее начинают развиваться процессы гелеобразования, и полисиликатный раствор теряет текучесть, что фиксируется изменением вязкости системы. Растворы длительное время сохраняют ньютоновский характер течения.

В работах [9, 53, 145] указывается, что растворы полисиликата натрия с модулем 6-8 можно получить добавлением раствора жидкого стекла к концентрированному золю кремнезёма с размерами частиц 5-25 нм и концентрация кремнезёма в растворе может достигать 20 % SiO_2 . При этом на начальных стадиях процесса наблюдается гелеобразование. Длительного хранения такие растворы не выдерживают, в них выделяется кристаллический осадок.

Вышеуказанные особенности накладывают определенные ограничения и требования при разработке составов на полисиликатном растворе, от силикатного модуля которого зависит скорость твердения покрытий, при этом с технологической точки зрения преимущество отдаётся высокомодульному сырью.

Учитывая состав золя, полисиликатного раствора, с их применением разработан новый вид силикатных красок – золь-силикатные краски.

В патенте RU 2043375 описан состав силикатной краски, включающей жидкое калиевое стекло, минеральный наполнитель, пигмент, отвердитель и модификатор, в качестве модификатора она содержит смесь золя кремнезёма и водной эмульсии пеностабилизаторов олигометил-фенилсилоксанов [93]. Однако такая краска имеет низкую жизнеспособность и нестабильность при хранении, что обусловлено повышенным содержанием пигмента, в качестве которого используют цинковые белила (ZnO), литопон (смесь ZnS и BaSO_4), свинцовые белила ($2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$), железный сурик (Fe_2O_3). Содержание пигмента

(силикатизатора) в количестве 20 – 25 мас. % приводит к активному протеканию процесса силикатизации, в результате чего краска достаточно быстро затвердевает.

На сегодняшний день одной из самых популярных золь-силикатных красок является «Histolith Sol-Silikat» производства компании «Caparol» (Германия). Особенность этой краски в том, что она выпускается в виде пасты, готовая к применению. Этот материал использовался при отделке стадиона ФК «Краснодар» (Краснодар), театра оперы и балета имени М. Джалиля, (Казань), Казанский Кремль (Казань), Современный музейно-выставочный комплекс «Новый Иерусалим» (г. Истра, Подмосковье). Покрытия на основе этой краски имеют следующие характеристики: плотность – 1440 кг/м³; коэффициент диффузии (S_d величина) < 0,14; водопроницаемость (W) – 0,1 кг/(м²·ч^{0,5}), класс W3; средний расход 0,25-0,3 л/м² [147].

На рынке лакокрасочных материалов известна краска «КАЙМАН» производства немецкой фирмы «Alligator». Краска использовался при отделке Музея современного искусства Эрарта, Музея истории города Санкт-Петербург. Покрытия имеют следующие технические характеристики: плотность – 1500 кг/м³; паропроницаемость V1 (<0,03 м); коэффициент водонасыщения W3 (0,1 кг/(м²·ч^{0,5}); средний расход около 0,13-0,2 л/м² [43].

С 2015 года на рынке ЛКМ известна немецкая компания «KEIM», выпускающая одноупаковочную золь-силикатную краску «KEIM Soldalit». KEIM Soldalit является высокоспециализированной силикатной фасадной краской на базе проверенного сочетания вяжущих веществ кизельзоля и жидкого стекла. Такая комбинация вяжущих позволяет наносить силикатные краски не только на минеральные, но и непосредственно на многочисленные органические основания без использования дополнительных адгезионных мостов сцепления. Содержит только устойчивые к воздействию погодных факторов наполнители и исключительно неорганические пигменты. Объединяет преимуществ классических дисперсионных силикатных красок с возможностью их нанесения

на основания, покрытые органически связанными окрасочными системами. KEIM Soldalit соответствует требованиям DIN18363, раздел 2.4.1 «Дисперсионные силикатные краски». Краска имеет следующие технические характеристики: плотность – 1500-1700 кг/м³; pH менее 11; цветовая стойкость – А1; водонепроницаемость – 0,1 кг/(м²·ч^{0,5}); паропроницаемость – S_d - 0,001м, водопроницаемость V>2000 г/(м²·сут); толщина воздушного слоя – класс 1 по DIN EN ISO 7783-2. Краска использовалась при ремонте Белого Дома (США, 2013-2014), при реставрации гранд-отеля «Кемпински» (г. Бад-Доберан, Германия), «Дом В.В. Энгельгарда», Малый зал филармонии имени М.И. Глинки (Санкт-Петербург, Россия) [148].

Технологический процесс создания краски на основе жидкого стекла сложен и не всегда удаётся достичь необходимых характеристик. Поэтому отечественных производителей золь-силикатной краски не так много. Одним из них является петербургская фирма «Фридендеръ», выпускающая краску «Прочнинъ». Краска использовалась при внутренней отделке театра «Школа современной пьесы», реставрации интерьера Колокольни Новоспасского монастыря. Технические характеристики: плотность – 1500-1700 кг/м³; содержание твёрдой фазы – 45-55 %; pH – 11; класс укрывистости – 1 по DIN 13300; паропроницаемость – S_d – 0,002 м, V – 12000 г/(м²·сут); класс пожарной опасности – КМ0 [102].

Анализируя вышесказанное, актуальным является разработка рецептуры золь-силикатной краски, покрытия на основе которой характеризуются повышенными физико-технологическими и эксплуатационными характеристиками.

1.3 Цель и задачи исследования

Анализ патентной и научно-технической информации свидетельствует, что удельный вес золь-силикатных красок в структуре лакокрасочных материалов

невелик. В связи с этим, актуальным является разработка золь-силикатной краски на базе отечественных материалов.

Целью диссертационной работы является разработка научно обоснованного технологического решения получения силикатных красок для отделки стен зданий, покрытия на основе которых будут обладать повышенными эксплуатационными свойствами.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

- исследовать закономерности изменения коллоидно-химического состояния кремнезёма в полисиликатных растворах;
- исследовать закономерности формирования структуры и свойств покрытий на основе золь-силикатной краски;
- исследовать эксплуатационную стойкость покрытий на основе золь-силикатной краски;
- подготовить нормативно-техническую документацию для внедрения рецептуры разработанной золь-силикатной краски в промышленное производство.

Глава 2. Характеристика материалов и методика проведения исследований

2.1 Характеристика материалов

В работе использовали золь кремниевой кислоты Nanosil20 и Nanosil30, выпускаемые ПК «Промтехстеклоцентр». Характеристики золя приведены в таблице 2.1. Использовали натриевое и калиевое жидкое стекло с модулями соответственно $M=2,78$ и $3,29$ (ГОСТ 13078). Основные физико-химические показатели применяемых жидких стёкол приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.1 – Характеристики кремнезоля

Наименование показателей	Nanosil 20	Nanosil 30
pH	9-10,8	9-10,6
Массовая концентрация диоксида кремний, г/л	220-237	329-362
Массовая концентрация оксида натрия, г/л	3-7	2,5-6,5
Силикатный модуль	50-90	55-100
Площадь удельной поверхности, м ² /г	220-370	220-300

Таблица 2.2 – Основные физико-химические показатели жидкого стекла

Наименование показателей	Натриевое стекло	Калийное стекло
Внешний вид	Густая жидкость желтого цвета без механических примесей и включений, видимых невооруженным глазом	Жидкость желтоватого или зеленоватого оттенка
Плотность, кг/м ³	1360-1450	1220-1300
Массовая концентрация диоксида кремний, %	22,7-29,6	20,0-26,0

Содержание R ₂ O, %	9,3-12,8	10,2-12,5
Силикатный модуль	2,3-2,6	2,5-4,0
Вязкость по воронке ВЗ-4, с, не более	20	25

С целью улучшения розлива в лакокрасочный состав вводили глицерин (ГОСТ6259-75). Физико-химические показатели глицерина приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3 – Физико-химические показатели глицерина

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Бесцветная прозрачная жидкость
Плотность, кг/м ³	1258-1261
Массовая доля глицерина (C ₃ H ₈ O ₃), %, не менее	99,3
Показатель преломления n_D^{20}	1,4728-1,4744
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,0005
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,0001
Массовая доля эфиров жирных кислот и жирных кислот в пересчёте на масляную кислоту, %, не более	0,025
Вещества, темнеющие под действием серной кислоты	Выдерживает пробу с серной кислотой

В качестве пигментов применяли:

– диоксид титана рутильной формы: марка CR-02, ЗАО «Крымский титан» (ТУ 2321-001-17547702-2014, таблица 2.4);

– оксид хрома Cr₂O₃ (ГОСТ 2979 марка ОХП-1, ТУ 6-18-23-87, таблица 2.5);

– охра (ГОСТ 8019-71, ТУ У-00204607-005-2000, таблица 2.6);

- сурик железный (ГОСТ 8135-74, таблица 2.7);
- оксид кобальта CoO (ГОСТ 4467-79, ТУ 38.101254-72, таблица 2.8).

Основные физико-химические свойства пигментов приведены в таблицах 2.4-2.8.

Таблица 2.4 – Физико-химические показатели диоксида титана марки CR02

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Порошкообразный материал белого цвета
Массовая доля диоксида титана, %, не менее	93
Массовая доля рутильной формы, %, не менее	97
Массовая доля летучих веществ, %, не более	0,5
Массовая доля веществ растворимых в воде, %	0,2
рН водной суспензии	6,5-8,5
Остаток на сите с сеткой 0045, %, не более	0,01
Укрывистость, г/м^2 , не более	50
Диспергируемость, мкм	10-13
Белизна, условные единицы	96,2-96,6
Маслоемкость, г/100 г пигмента	19-25
Насыпная плотность, (кг/м^3)	800
Истинная плотность, (кг/м^3)	4000
Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$	1565
Средний диаметр, мкм	1,6

Таблица 2.5 – Физико-химические показатели оксида хрома

Наименование показателя	Фактические показатели
Массовая доля оксида хрома (Cr_2O_3), %	99
Массовая доля нерастворимых в воде веществ, %, не более	0,003

Массовая доля нитритов (NO ₃), %, не более	0,004
Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,004
Массовая доля хлоридов (Cl), %, не более	0,001
Массовая доля суммы калия и натрия (K+Na), %, не более	0,015
Растворимость в воде при t= 20-25 °С	97
Насыпная плотность, (кг/м ³)	882
Истинная плотность, (кг/м ³)	5210
Удельная поверхность, м ² /кг	1012,64
Средний диаметр, мкм	1,13

Таблица 2.6 – Физико-химические показатели охры

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Представляет собой природный кристаллический гидрат окиси железа с примесью глины желто-коричневого цвета
Массовая доля окиси железа, %	8-19
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,5
Остаток на сетке 0,063, %, не более	0,3
Укрывистость, г/м ²	65-90
Маслоемкость г/100г	25-40
Насыпная плотность, (кг/м ³)	730
Истинная плотность, (кг/м ³)	3000
Удельная поверхность, м ² /кг	1128,83
Средний диаметр, мкм	1,83

Таблица 2.7 – Физико-химические показатели сурика железного

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Природный неорганический пигмент красно-коричневого цвета
Массовая доля оксида железа, %, не менее	70
Массовая доля воды и летучих веществ, %, не более	1,0
Массовая доля веществ, растворимых в воде, %, не более	0,3
Массовая доля соединений серы в пересчете на SO ₄ , %, не более	0,1
рН водной вытяжки	6,5-7,5
Остаток после мокрого просева, %, не более, на сите с сеткой: N 016 N0063	Отсутствует 0,1
Укрывистость, г/м ² , не более	20
Маслоемкость, г/100г сурика	15-25
Насыпная плотность, (кг/м ³)	1072
Истинная плотность, (кг/м ³)	4000
Удельная поверхность, м ² /кг	750,53
Средний диаметр, мкм	2,04

Таблица 2.8 – Физико-химические показатели оксида кобальта

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Порошкообразный материал темно-синего цвета
Массовая доля кобальта, %	71-74
Массовая доля общего азота, %, не более	0,05

Массовая доля сульфатов (SO ₄), %, не более	0,05
Массовая доля железа (Fe), %, не более	0,01
Массовая доля кальция (Ca), %, не более	0,03
Массовая доля магния (Mg), %, не более	0,005
рН водной вытяжки	6-8
Укрывистость, г/м ² ,	75-80
Маслоемкость, г/100г кобальта	15-30
Насыпная плотность, (кг/м ³)	750
Истинная плотность, (кг/м ³)	6450
Удельная поверхность, м ² /кг	2630
Средний диаметр, мкм	0,9

В качестве наполнителя использовали:

- микрокальцит марки LinCarb-2хк (ГОСТ 56775-2015)
- микротальк марки МИТАЛ (ГОСТ 19284-79)
- маршалит марки «А» (ГОСТ 9077-82)

Основные свойства применяемых наполнителей приведены в таблицах 2.9 - 2.11.

Таблица 2.9 – Основные показатели микрокальцита марки LinCarb-2хк

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Порошкообразный материал темно-синего цвета
Массовая доля CaCO ₃ , %	99,28
Массовая доля MgCO ₃ , %	0,56
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,02
Преломляющий индекс	1,5
Твердость по шкале Маоса	3
Размер средней частицы, мкм	2

Белизна, %	99
Влажность, %	0,2
Маслоемкость, мг/100г	16
Значение рН	9
Плотность после уплотнения, г/мл	17
Насыпная плотность, (кг/м ³)	690
Истинная плотность, (кг/м ³)	2717
Удельная поверхность, м ² /кг	1096,4

Таблица 2.10 – Физико-химические показатели микроталька

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Порошкообразный материал белого цвета
Массовая доля MgO, %	28
Массовая доля SiO ₂ , %	45
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,1
Средний диаметр частиц, мкм	0,9
Яркость, %	94
Белизна, %	97,5
Маслоемкость, г/100г	17
Насыпная плотность, (кг/м ³)	428
Истинная плотность, (кг/м ³)	3130
Удельная поверхность, м ² /кг	2184,3

Таблица 2.11 – Физико-химические показатели маршалита марки «А»

Наименование показателя	Фактические показатели
Внешний вид	Порошкообразный материал серого цвета
Массовая доля SiO ₂ , %	99,7

Массовая доля Al ₂ O ₃ , %	0,19
Массовая доля Fe ₂ O ₃ , %	0,01
Средний диаметр частиц, мкм	14,9
Белизна, %	92
Маслоемкость, г/100г	20,3
Насыпная плотность (кг/м ³)	1067
Истинная плотность (кг/м ³)	2232
Удельная поверхность, м ² /кг	180,1
Средний диаметр, мкм	14,9

В качестве стабилизатора (диспергатора) использовали триполифосфат натрия ГОСТ 13493-86 «Натрия триполифосфат. Технические условия».

2.2 Методика оценки физико-механических свойств лакокрасочных материалов и покрытий на их основе

Физико-химические свойства исходных компонентов, реологические и физико-механические характеристики лакокрасочных материалов и покрытий оценивались в соответствии с действующими стандартами и ГОСТ, а также по методикам, описанным в литературных источниках [107].

Условную вязкость лакокрасочных составов определяли при помощи вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420-74. «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости» [30]. Метод основан на определении продолжительности истечения (в секундах) 100 мл состава через сопло диаметром 4 мм.

Динамическую вязкость составов определяли в соответствии с формулой:

$$\frac{\eta_2}{\eta_1} = \frac{t_2 \cdot \rho_2}{t_1 \cdot \rho_1}, \quad (2.1)$$

где η_2 – динамическая вязкость исследуемого раствора, Па·с;

η_1 – динамическая вязкость воды, Па·с;

t_2 – время вытекания исследуемого раствора, с;

t_1 – время вытекания воды, с;

ρ_2 – плотность исследуемого раствора, г/см³.

ρ_1 – плотность воды, г/см³.

Кинематическая вязкость определяли по формуле:

$$v = \mu / \rho, \quad (2.2)$$

Силикатный модуль жидкого стекла определяли по методике, изложенной в ГОСТ 13078-81 [20]. Метод основан на последовательном титровании раствором соляной кислоты жидкого стекла и раствором гидроксида натрия до получения бесцветного раствора. В колбу емкостью 250 см³ вводили 5-7 капель исследуемого раствора жидкого стекла и добавляли из мерного цилиндра 70-80 см³ дистиллированной воды и 5-7 капель раствора смешанного кислотного-основного индикатора. Исследуемый раствор титровали раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³ с применением бюретки с ценой деления 0,01 см³ вместимостью 2 и 5 см³ до изменения зеленовато-голубой окраски в фиолетовую (V).

Затем добавляли из мерного цилиндра 50 см³ раствора смеси фтористого натрия и хлористого калия, после чего добавили из бюретки с ценой деления 0,1 см³ вместимостью 25 см³ раствор соляной кислоты 0,5 моль/дм³ до изменения зеленовато-голубой окраски в устойчивую фиолетовую (V_1). Избыток кислоты оттитровывали 0,5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия до перехода фиолетового цвета в зеленовато-голубой (V_2).

Силикатный модуль (M) рассчитывали по формуле:

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2V}, \quad (2.3)$$

где V – объём раствора соляной кислоты, использованный при титровании, см³;

V_1 – объём добавленного раствора соляной кислоты, см³;

V_2 – объём раствора гидроксида натрия, использованный при титровании, см³.

Для характеристики состояния кремнезема в растворе условно разделяют кремнезем на три формы по степени полимерности: α -SiO₂, β -SiO₂, γ -SiO₂ [33, 57, 87, 99, 103, 140]. Общее содержание кремнезема в связующих оценивали с помощью спектрофотометра UNICO 2100. Для этого массу раствора 0,3 - 0,7 г взвешивали на аналитических весах в платиновом тигле, затем выпаривали на водяной бане до сухого остатка. После остывания сухой остаток взвешивали. К остатку добавляли безводный карбонат натрия в пятикратном количестве, а затем помещали в муфельную печь ЭКПС-10 при температуре 1000 °С в течении 20 минут. Затем сплав охлаждали, для чего опускали тигель в дистиллированную воду. Тигель переносили в термический стакан емкостью 1 л, выщелачивали в горячей дистиллированной воде. После выщелачивания сплав охлаждали до комнатной температуры, добавляли 50 мл 1,5 н H₂SO₄ и доводили до метки дистиллированной водой [99].

Градуированный раствор готовили из стандартного образца (ГСО) с массовой концентрацией кремния 1,00 мг/см³. Отбирали аликвотные части 1, 3, 5, 6, 8 и 10 мл и переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли в каждую колбу по 10 мл 1,5 н H₂SO₄ и разбавляли водой до метки. Измерение оптических плотности осуществляли на спектрофотометре UNICO 2100 при длине волны $\lambda=410$ нм. В результате обработки градуированного графика получили уравнение для расчёта концентрации SiO₂:

$$C_x = (D - 0,0913037) / 26,7478, \quad (2.4)$$

где C_x – концентрация кремнезема в исследуемом растворе, мг/мл;

D – оптическая плотность окрашенного раствора, отн. ед.

В колбе на 50 мл к 40 мл раствора молибденовой кислоты добавляли 10 мл исследуемого раствора, перемешивали, выдерживали до полной окраски в жёлтый цвет. Затем определяли оптическую плотность в прямоугольных кюветах из кварцевого стекла толщиной 10 мм. С учётом разбавления количество SiO₂ в навеске определяли общее содержание SiO₂ по формуле:

$$g_x = C_x \cdot V_x \cdot V_{\text{общ}} / V_1, \quad (2.5)$$

где C_x – концентрация SiO_2 , мг/мл;

V_x – объем окрашенного исследуемого раствора, мл;

$V_{\text{общ}}$ – общий объем исследуемого раствора;

V_1 – объем аликвотной части исследуемого раствора, взятой для приготовления окрашенного раствора, мл.

Процентное содержание двуокиси кремния в исследуемом растворе определяли по формуле:

$$C_{\text{SiO}_2} = g_x \cdot 100 / M, \quad (2.6)$$

где M – вес навески щелочного силикатного раствора, мг.

Затем определяли содержания низкополимерных форм кремнезема $\alpha\text{-SiO}_2$. С этой целью взвешивали 0,5 г исследуемого раствора и разбавили дистиллированной водой до 20 мл, затем добавили 1,5 н H_2SO_4 . К 40 мл молибденовой кислоты добавили 10 мл исследуемого раствора, перемешивали и спустя 2,5 мин измеряли оптическую плотность раствора (при длине волны $\lambda=410$ нм). Далее фиксировали изменение оптической плотности во времени в течении 30 мин. Доля SiO_2 (P , %), прореагировавшего с молибденовой кислотой в каждый момент времени, от общего содержания SiO_2 в исследуемом растворе рассчитывали по формуле:

$$P = g_x \cdot 100 / g_{\text{SiO}_2}, \quad (2.7)$$

где g_x – концентрация SiO_2 , прореагировавшего с молибденовой кислотой, в каждый момент времени, мг;

g_{SiO_2} – суммарное содержание SiO_2 в навеске, мг.

$$g_x = C_{\text{SiO}_2\text{общ}} \cdot M / 100, \quad (2.8)$$

где $C_{\text{SiO}_2\text{общ}}$ – концентрация общего SiO_2 в навеске, %;

M – вес навески, мг.

Далее определяли суммарное содержание двух форм кремнезема ($\alpha\text{-SiO}_2 + \beta\text{-SiO}_2$) прямым титрованием в присутствии NaF . В колбе на 100 мл к 1 г

исследуемого раствора разбавили дистиллированной водой до отметки. После перемешивания мерной пипеткой отбирали 25 мл раствора в конические колбы вместимостью 200-250 см³ и титровали 0,1 н раствором HCl в присутствии нескольких капель метилового красного до перехода желтой окраски в розовую (V). Затем добавляли в эту же колбу 25 мл приготовленного раствора фтористого натрия, 1-2 капли метилового красного и титровали 1 н раствором HCl до перехода желтой окраски в розовую, которая должна устойчиво сохраняться в течении двух минут (V₁). Количество 1 н раствора HCl, израсходованной на титровании 25 мл NaF (V₂), определяли путём проведения «холостого» анализа: к 25 мл дистиллированной воды добавляли 25 мл раствора фтористого натрия, 3-4 капли метилового красного и титровали 1 н раствором HCl до появления розовой окраски.

Массовую долю (α -SiO₂+ β -SiO₂) рассчитывали по формуле:

$$(\lambda \cdot SiO_2 + \beta \cdot SiO_2) = \frac{(V_1 - V_2) \cdot 0,015 \cdot 100}{25 \cdot m}, \quad (2.9)$$

где V₁ – объем 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование, см³;

V₂ – объём 1 н раствора соляной кислоты, израсходованный на титрование в «холостом» анализе, см³;

0,015 – фактор пересчета 1 н раствора HCl в SiO₂.

Для оценки содержания высокополимерного кремнезема со связностью, близкой к кварцу, в растворах использовали метод прямого титрования силикатных связующих 1 н раствором HCl в присутствии NaF, который позволяет определить суммарное содержание двух форм кремнезема (α -SiO₂+ β -SiO₂) и по разности - γ - SiO₂ [99, 103].

Дополнительно для изучения состава зольей и полисиликатных растворов применяли метод нарушения полного внутреннего отражения, который обеспечивает исследование образцов с высоким коэффициентом поглощения.

Использовали ИК-спектр ФСМ 1201 МНПВО (многократного нарушения полного внутреннего отражения) в спектральном диапазоне 750–4350 см⁻¹ [2, 85].

Методика определения розлива заключалась в следующем. Краску с рабочей вязкостью наносили на металлическую пластинку размером 20×40 см и быстро (не более трех минут) распределяли продольными и поперечными движениями кисти по всей поверхности. Затем кистью резко проводили глубокий штрих посередине пластины от одного края в другой и засекали время, когда исчезнут штрихи от кисти и поверхность станет совершенно ровной. В зависимости от времени, потребного для «розлива» краски, различают три оценки: 1 – удовлетворительный (не позднее 10 минут); 2 – замедленный (10-15 минут); 3 – неудовлетворительный (более 15 минут) [46].

Определение поверхностного натяжения проводили методом счета капель (сталагмометрический метод) [71]. Из специального капилляра-сталагмометра выдавливали одинаковые объёмы воды исследуемой жидкости или раствора. Число капель, образующихся из одного и того же объёма жидкости, пропорционально плотности этой жидкости и обратно пропорционально поверхностному натяжению.

Величину поверхностного натяжения исследуемой жидкости вычисляли по формуле:

$$\sigma_{p-pa} = \sigma_c \frac{n_c}{n}, \quad (2.10)$$

где σ_c – поверхностное натяжение дистиллированной воды, 72,8 мН/м;

n_c – количество капель воды в 1 мл;

n – количество капель раствора в 1 мл.

По термодинамическому уравнению Дюпре – Юнга была рассчитана работа адгезии красочного состава к цементной подложке [7]:

$$W_a = \sigma(1 + \cos \theta), \quad (2.11)$$

где W_a – работа адгезии;

σ – поверхностное натяжение;

θ – равновесный краевой угол смачивания.

Работа смачивания определялась соотношением:

$$W_{см} = \sigma \cos \theta. \quad (2.12)$$

Смачивание характеризовали коэффициентом смачивания S и определяли отношением работы адгезии к работе когезии (относительная адгезия):

$$S = \frac{W_a}{W_k}, \quad (2.13)$$

Дополнительно определяли коэффициент растекания f , так как от этого параметра зависят блеск, ровность поверхности покрытия, наличие или отсутствие кратеров, шагрени. Коэффициент растекания f определяли по формуле:

$$f = W_a - W_k, \quad (2.14)$$

Связь между работой адгезии и работой смачивания определялась соотношением:

$$W_a = W_{см} + \sigma_{жс-г}, \quad (2.15)$$

Время высыхания определяли в соответствии с ГОСТ 19007-73 «Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания» [22, 45]. Метод заключается в определении времени, в течение которого отделочный слой превращается в слой с требуемой степенью высыхания (таблица 2.12).

Таблица 2.12 – Определение степени высыхания отделочных покрытий

Степень высыхания	Характеристика поверхности покрытия после испытания
1	Стеклянные шарики, свободно насыпанные на поверхность покрытия, полностью удаляются с неё мягкой волосяной кистью; при этом поверхность покрытия не повреждается.
2	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 0,2 Н (20 г)
3	То же после снятия нагрузки 2 Н (200 г)

4	Бумага не прилипает к покрытию после снятия нагрузки 20 Н (2 кг); при этом на покрытии виден след от нагрузки.
5	Бумага не прилипает к покрытию и не оставляет следа после снятия нагрузки 20 Н (2 кг).
6	Бумага не прилипает к покрытию, но оставляет след от нагрузки 200 Н (20 кг) после ее снятия.
7	Бумага не прилипает к поверхности и не оставляет след после снятия нагрузки 200 Н (20 кг).

Для определения значения свободной энергии поверхности (СЭП) покрытий применяли термодинамический метод [115, 143, 170]. Исследования проведены с применением оборудования на базе Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. Краевой угол смачивания получали на приборе KRUSS DSA-30. Определение энергетического состояния проводилось методом ОВРК (метод Оугса, Вендта, Рабеля и Кьельбе), при котором учитывалась полярная и дисперсионная составляющие материала:

$$\frac{\sigma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\sigma_L^d}} = \sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^d}} + \sqrt{\sigma_S^d}. \quad (2.16)$$

где σ_L – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;

σ_L^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

σ_L^P – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

σ_S^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

σ_S^P – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

θ – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Затем оценивали дисперсионный вклад в межмолекулярное взаимодействие между частицами покрытий, для чего дополнительно определяли значение сложной постоянной Гамакера A^* , которая учитывает комплексное действие двух составляющих – межчастичное взаимодействие между однородными частицами и межфазное взаимодействие на границе «твёрдое тело – раствор». Методика определения сложной постоянной Гамакера A^* заключалась в следующем. Строили функциональную зависимость $\cos\theta=f(\sigma_{жс})$. В качестве жидкости применяли водный раствор спирта с объемной долей до 50% [9].

Данные измерения краевого угла показали, что для всех исследуемых образцов наблюдается линейная зависимость $\cos\theta=f(\sigma_{жс})$. Экстраполируя зависимость $\cos\theta=f(\sigma_{жс})$ на $\cos\theta=1$, получали значение критического поверхностного натяжения твёрдой поверхности (покрытия). Энергию взаимодействия между частицами покрытия оценивали по значению постоянной Гамакера, рассчитанной по уравнению:

$$\cos\theta - 1 = \frac{A^*}{12h_{\min}\sigma_{жс}}, \quad (2.17)$$

где h_{\min} – наименьшая толщина плёнки, которая соответствует Ван-дер-Ваальсовому расстоянию (0,24 нм);

$\sigma_{жс}$ – поверхностное натяжение жидкости;

A^* – сложная постоянная Гамакера при взаимодействии жидкости с твердым телом на границе с воздухом.

Для оценки поровой структуры покрытий применяли метод островов среза [110]. Для реализации данного метода использовали программный комплекс (ПК) «Идентификация и анализ пористости строительных материалов», позволяющий определять суммарную площадь пор исследуемого композита, а также распределение пор по размерам. Размер ячейки, отождествляемый с размером клетки при использовании метода покрытия квадратами, определяли по формуле:

$$\delta(K_{dpi}) = 2,54 \cdot 10^4 / K_{dpi}, \quad (2.18)$$

где K_{dpi} – величина разрешения при сканировании.

Для определения шероховатости поверхности покрытий в работе использовали методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [14, 18]. Обработка полученных АСМ-изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения SPIImageMetrology и заключалась в анализе параметров шероховатости поверхности: R_y – размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a – средняя арифметическая шероховатость, R_q – среднее квадратичное отклонение, R_z – шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин) [24, 85].

Определение относительной твердости покрытий проводили по маятниковому прибору типа М-3 (ГОСТ 5233-89). Определение твердости покрытия по маятниковому прибору типа М-3 основано на определении отношения времени затухания колебаний маятника, установленного на лакокрасочном покрытии, ко времени затухания того же маятника, установленного на стеклянной пластинке.

Твёрдость (H), условные единицы, вычисляли по формуле:

$$H = \frac{t}{t_1}, \quad (2.19)$$

где t – время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на испытуемом лакокрасочном покрытии, с;

t_1 – время затухания колебаний маятника от 5° до 2° на стеклянной пластинке («стеклянное число»), с.

Степень перетира определяли по ГОСТ 6589-74 «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин» (гриндометром)» [27]. Измерительную плиту прибора «Клин» (гриндометра) устанавливали на горизонтальную поверхность. Испытуемый материал тщательно

взвешивали и помещали за верхний предел шкалы прибора в количестве, достаточном для заполнения всего паза, избегая при этом попадания пузырьков воздуха. Поверхность слоя испытуемого материала сразу же осматривали на свету под углом 20-30°, и за время не более 6 с определяли положение границы видимых частиц и агломератов или начала штрихов. Определяли показание шкалы прибора, соответствующее этой границе.

Адгезионную прочность покрытий определяли двумя методами: методом решетчатых надрезов и методом отрыва штампа [39, 129].

Для оценки адгезионной прочности применяли метод отрыва штампа (нормальный отрыв) по ГОСТ 32299-2013 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом отрыва» [21, 128]. Метод состоит в измерении силы, необходимой для отрыва покрытия от бетонной поверхности с помощью приклеенного металлического штампа цилиндрической формы диаметром 18 мм. Силу отрыва измеряли при помощи динамометра. Для приклеивания штампов к покрытию использовали эпоксидный клей (ЭДП-ТУ 0751-018-48284381-00).

Прочность сцепления краски с подложкой R_{cy} , МПа определяли по формуле:

$$R_{cy} = \frac{P}{F}, \quad (2.20)$$

где P – сила отрыва, Н;

F – площадь контакта штампа с лакокрасочным покрытием, м².

Метод решетчатых надрезов заключается в оценке степени прилипания лакокрасочной плёнки к подложке по числу ячеек, отпавших от подложки при нарезании плёнки. На поверхности покрытия лезвием бритвы по линейке делали не менее пяти параллельных надрезов до подложки на расстоянии 1 мм друг от друга. Столько же аналогичных надрезов делают перпендикулярно первым. После нанесения квадратов очищали плёнку от отслоившихся кусочков плёнки. Адгезию оценивали по состоянию надрезов на покрытии и выражали в баллах (ГОСТ 31149-2014) (таблица 2.13).

Таблица 2.13 – Классификация результатов испытания

Состояние покрытия	Балл
Края надрезов должны быть гладкими, кусочков отслоившихся покрытий не наблюдается	0
Отслоение мелких чешуек покрытия на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5% площади решётки	1
Покрытие отслоилось вдоль краёв и/или на пересечении надрезов. Площадь отслоений немного превышает 5 %, но не более 15% площади решётки	2
Покрытие отслоилось вдоль краёв надрезов частично или полностью широкими полосами и/или отслоилось частично или полностью на различных частях квадратов. Площадь отслоений превышает 15 %, но не более 35% площади решётки	3
Покрытие отслоилось вдоль краёв надрезов широкими полосами и/или некоторые квадраты отслоилось частично или полностью. Площадь отслоений превышает 35 %, но не более 65% площади решётки	4
Любая степень отслаивания, которую нельзя классифицировать 4-ым баллом шкалы	5

Предел прочности при растяжении (когезионную прочность) определяли по ГОСТ 18299-72* «Материалы лакокрасочные. Метод определения предела прочности при растяжении, относительного удлинения при разрыве и модуля упругости» на разрывной машине ИР 5057-50. Метод основан на растяжении испытуемого образца размером 0,7×10×50 мм до разрыва при скорости деформирования 1 мм/мин. Образцы плёнок закрепляли в зажимах разрывной машины так, чтобы его продольная ось была расположена в направлении

растяжения, а приложенные силы действовали равномерно по всему сечению образца. Испытания проводили при температуре воздуха $t=(20\pm 2)^\circ\text{C}$ и относительной влажности воздуха $\varphi=65\%$ [105].

Расчёт предела прочности при растяжении проводили по результатам испытания не менее пяти образцов каждого состава. Предел прочности при растяжении, σ_p , МПа (Н/мм²) для каждого образца вычисляли по формуле:

$$\sigma_p = \frac{F_{Pi}}{S_{Oi}}, \quad (2.21)$$

где F_{Pi} – растягивающая нагрузка в момент разрыва, Н;

S_{Oi} – начальная площадь поперечного сечения образца, м².

Относительное удлинение при разрыве каждого образца (L_i) в процентах вычисляли по формуле:

$$L_i = \frac{\Delta l_i}{l_0} 100 \quad (2.22)$$

где Δl_i – приращение длины рабочей части каждого образца, мм;

l_0 – начальная длина рабочей части каждого образца, мм.

Модуль упругости вычисляли по диаграмме «напряжение – деформация» по тангенсу угла наклона к оси абсцисс касательной (Z), проведённой к начальному прямолинейному участку диаграммы (рисунок 2.1).

Модуль упругости для каждого образца (E_i) в МПа вычисляли по формуле:

$$E_i = \frac{\sigma'_i}{L'_i} \cdot 100, \quad (2.23)$$

где σ'_i – предел прочности при растяжении в момент отрыва касательной от диаграммы «напряжение – деформация», МПа;

L'_i – относительное удлинение при разрыве, %.

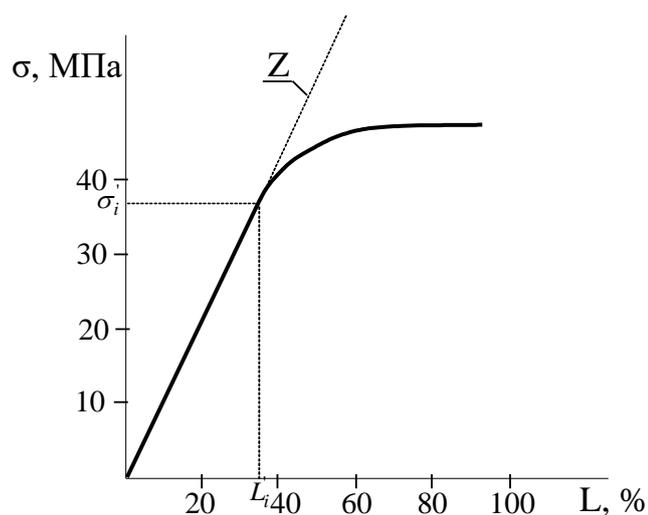


Рисунок 2.1 – Диаграмма «напряжение – деформация»

Определение длительной прочности проводили при постоянном напряжении в условиях однородного одноосного растяжения, которое создавалось подвешенным к образцу грузом той или иной величины. Оценку параметров прочности и разрушения покрытий производили следующим образом.

Согласно температурно-временной зависимости, прочность полимерных покрытий может быть описана в работах [14, 36, 37, 38, 104]:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{U_0 - \gamma\sigma}{RT}}, \quad (2.24)$$

где τ_0 – постоянная, численно равная периоду колебаний атомов;

U_0 – начальная энергия активации разрушения;

γ – структурно-чувствительный фактор,;

σ – приложенное напряжение;

R – газовая постоянная;

T – температура, °К.

Для оценки U_0, γ уравнения проводили эксперименты измерения долговечности при различных напряжениях и температурах. Определение величин U_0, γ, τ_0 выявляли графическим методом. Взяв за основу веер прямых в

координатах $\lg \tau, \sigma$, определяли точку пересечения вертикальных прямых с графиком $\lg \tau(\sigma)$ и использовали их для построения второго веера прямых в координатах $\lg \tau, 1/T$ при определённых значениях σ . По наклону полученных прямых рассчитывали энергию активации процесса разрушения $U_{(\sigma)}$ и строили график $U_{(\sigma)} - \sigma$. Экстраполируя к $\sigma = 0$, получали значение U_{\cdot} и по наклону прямой определяли γ .

Испытания на морозостойкость покрытий проходило по следующему режиму. Окрашенные предлагаемым составом образцы цементно-песчаного раствора после насыщения в воде помещались в морозильную камеру с температурой минус 15 °С и выдерживались четыре часа, после чего помещались в воду с температурой 18-20 °С на четыре часа (один цикл). За «отказ» принималось состояние покрытия, характеризуемое III.4 баллами по ГОСТ 6992-68 «Материалы лакокрасочные. Метод определения устойчивости покрытия в атмосферных условиях» [29, 108, 112].

Оценка проницаемости покрытий была проведена в соответствии с ГОСТ 25898-2012 «Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию» (ISO 12572:2001, NEQ) и ГОСТ 33355-2015 (ISO 7783:2011) «Материалы лакокрасочные. Определение характеристик паропроницаемости. Метод чашки», поскольку этот показатель связан с адгезией, устойчивостью к мокрому истиранию, грязеудержанием.

Паропроницаемость покрытий определяли по ГОСТ 25898-2012 [23]. Метод основан на определении количества водяных паров, прошедших через 1 см² поверхности свободной плёнки толщиной δ за время τ при температуре (20±2)°С. На борт стакана, в котором создавалась 100 % относительная влажность, помещали свободную плёнку, смазав её края парафином. Периодически стакан взвешивался до того момента, пока вес стакана с плёнкой не становился постоянной величиной. Относительная влажность

воздуха в помещении определялась с помощью психрометра и составила 66 %. Коэффициент паропроницаемости вычисляли по формуле:

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{(e_1 - e_2) \cdot S \cdot \tau}, \quad (2.25)$$

где P – общее количество прошедших через плёнку паров воды, соответствующее увеличению массы плёнки за время испытаний, мг;

δ – толщина плёнки, м;

S – площадь плёнки, м²;

τ – продолжительность испытания, ч;

e_1 – упругость водяного пара, Па (при $\varphi = 100$ %);

e_2 – упругость водяного пара, Па (при $\varphi = 66$ %).

Сопротивление паропроницанию R_n , (м²·ч·Па)/мг, определяли по формуле:

$$R_n = \frac{\delta}{\mu}, \quad (2.26)$$

где δ – толщина плёнки, м;

μ – расчётный коэффициент паропроницаемости материала, мг/(м·ч·Па).

Оценка горючести покрытий проводилась по следующей методике [19]. Для выявления степени противодействия покрытий распространению огня вначале проводили испытания с помощью прибора «Огневая труба», при этом материал, не выдержавший испытаний на «Огневой трубе», относили к группе горючих. Если материал «проходит» испытания по этому методу, то для установления группы горючести его испытывают в более жёстких условиях.

При испытании с помощью прибора «Огневая труба» были изготовлены образцы покрытий размером 150×35 мм. В верхней части на продольной оси образца просверливали отверстие для крепления образца при испытании. Высота пламени горелки составляла (40±5) мм, расстояние между нижним краем образца и верхней кромкой горелки 5 мм. Образец взвешивали и помещали в испытательную установку. В ходе испытаний определяли время зажигания, обеспечивающее устойчивое горение образца. Затем горелку удаляли и

фиксируют время самостоятельного горения пламенем и тлением. После испытаний образцы, остывшие до комнатной температуры, извлекали из прибора и взвешивали. Критериями оценки горючести материала по методу «Огневая труба» являются потеря массы образца и время самостоятельного горения пламенем или тлением.

Потерю массы образца (Δm) рассчитывали по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (2.27)$$

где m – масса образца покрытия до испытания, г;

m_1 – масса образца покрытия после испытания, г.

Одними из показателей пожарной опасности твёрдых веществ и материалов являются их температура воспламенения и самовоспламенения [25, 26].

Согласно ГОСТ 12.1.044-89 температура воспламенения – наименьшая температура вещества, при которой в условиях специальных испытаний вещество выделяет горючие пары и газы с такой скоростью, что при воздействии на них источника зажигания наблюдается воспламенение.

Сущность метода состоит в определении температуры, при которой происходит воспламенение образца при контакте продуктов термического разложения с источником зажигания. Испытание образцов проводилось на испытательной установке «ОТП» в соответствии с ГОСТ 30402-96. Сущность метода заключается в определении параметров воспламеняемости материала при заданных стандартом уровнях воздействия на поверхность образца лучистого теплового потока и пламени от источника зажигания. За температуру воспламенения исследуемого вещества (материала) принимается среднее арифметическое двух температур, отличающихся не более чем на 10 °С, при одной из которых наблюдается воспламенение трёх образцов, а при другой – три отказа

Укрывистость лакокрасочных плёнок определяли согласно ГОСТ 8784-75 «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости» [31]. На предварительно взвешенную стеклянную пластину размером 200×200 мм

наносили красочный состав. Затем под стеклянную пластинку с нанесённой краской подкладывали шахматную доску и при рассеянном отражённом дневном свете наблюдали, просвечивают ли черные и белые квадраты шахматной доски. Укрывистость ($\text{г}/\text{м}^2$) определяли по количеству краски в (г), пошедшей на окраску поверхности площадью 1 м^2 .

Водозащитные свойства лакокрасочных плёнок оценивали по изменению качества внешнего вида покрытий при действии воды. Цементно-песчаные образцы с одной стороны красили краской, а по бокам обрабатывались воском и помещались в воду. Через два часа после удаления из воды и высушивания на воздухе производили осмотр покрытий и оценивали появление белых матовых пятен, сыпи, пузырьков, морщин, отслаивания по ГОСТ 9.407-84 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида» [12].

2.3 Статистическая обработка результатов

Средние значения наблюдаемых данных при проведении экспериментов вычисляли по формуле:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}, \quad (2.28)$$

где x_i – наблюдаемое значение;

n – число наблюдаемых значений;

Среднее квадратическое отклонение (СКО) наблюдаемых данных рассчитывали по формуле [114]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2.29)$$

Соответствие эмпирического закона распределения гипотетическому проверяли по критерию Пирсона χ^2 при уровне значимости 0,05 и числе степеней свободы $k = s - 3$, где S – число интервалов построенных гистограмм. Эмпирический закон соответствует гипотетическому, если:

$$\chi_{набл}^2 < \chi_{крит}^2, \quad (2.30)$$

Метод наименьших квадратов применяли для статистической обработки данных (построение аналитических зависимостей) [50, 106]. Адекватность полученных зависимостей оценивали по критерию Фишера при уровне значимости 5 %. При $F_{табл} \geq F$ - модель адекватна.

$$F_{табл} \geq F = \frac{\overline{S_y^2}}{S_{ост}}, \quad (2.31)$$

где S_y^2 – дисперсия адекватности;

$S_{ост}^2$ – остаточная дисперсия;

Для оценки точности измерений определяли абсолютную и относительную погрешности Δx_i и \mathcal{E} , определяемые по формулам:

$$\Delta x_i = \bar{x} - x_i, \quad \mathcal{E} = \pm \frac{\Delta x}{x} \cdot 100\%, \quad (2.32)$$

При законе распределения с учётом заданного коэффициента α и вероятности P значения доверительных интервалов, покрывающих параметр α , определяли по формуле [17]:

$$P\left(\bar{x} - t \frac{\sigma}{\sqrt{n}} < a < \bar{x} + t \frac{\sigma}{\sqrt{n}}\right) = 2\Phi = \alpha, \quad (2.33)$$

где n – объем выборки;

t – значение функции Лапласа $\Phi(t)$, при котором $\Phi(t) = \alpha/2$.

При этом точность оценки составляет: $\delta = \frac{t\sigma}{\sqrt{n}}$.

Для доказательства выполнения нормальности закона распределения применяли критерий Пирсона, который определяли по формуле:

$$\chi^2 = \sum \left[\frac{(n_i - n'_i)^2}{n'_i} \right], \quad (2.34)$$

где n_i – распределение эмпирических частот;

n'_i – распределение теоретических частот.

Глава 3. Закономерности формирования состава, свойств полисиликатного раствора и плёнок на его основе

3.1 Закономерности формирования состава и свойств полисиликатного раствора

Анализ патентной и научно-технической литературы свидетельствуют, что одним из способов получения полисиликатных растворов является введение в состав жидкого стекла золя кремниевой кислоты [9, 52, 70, 120].

За счёт применения полисиликатов в качестве плёнкообразователя можно получить прочное водостойкое покрытие, обладающее необходимыми техническими свойствами (атмосферостойкостью, химической стойкостью) [9, 82]. В работе [8] указывается, что полисиликатные растворы можно получить добавлением раствора жидкого стекла к концентрированному золю кремнезёма с размерами частиц 5-25 нм. При этом на начальных стадиях процесса наблюдается неустойчивость по отношению к гелеобразованию.

Для получения полисиликатных растворов в работе использовали золь кремниевой кислоты Nanosil20 и Nanosil30. Для определения оптимального содержания золя кремневой кислоты определяли модуль жидкого стекла, вязкость связующего. Содержание кремнезоля варьировалось от 0 до 7 %. Результаты проведённых исследований представлены на рисунке 3.1.

Выявлено, что введение кремнезоля к жидкому стеклу плотностью 1460 кг/м³ вызывает с течением времени гелеобразование. Так, при введении золя в количестве 5 % от массы жидкого стекла начало гелеобразования наблюдался спустя пять суток, а при добавлении 3 % – спустя 7 суток хранения.

Анализ данных, приведённых на рисунке 3.1, свидетельствует, что при увеличении содержания золя происходит снижение вязкости раствора, вызванное, очевидно, введением дополнительного количества воды, содержащейся в золе (рисунок 3.1, кривая 1). Однако спустя 1 сутки хранения наблюдается некоторое

возрастание вязкости полисиликатного раствора. При содержании золя кремневой кислоты в количестве 7 % от массы жидкого стекла возрастание вязкости происходит спустя трёх суток хранения (рисунок 3.1, кривая 3). В возрасте более четырех суток хранения возрастание вязкости наблюдается при содержании золя в количестве 1 % (рисунок 3.1, кривая 4,5).

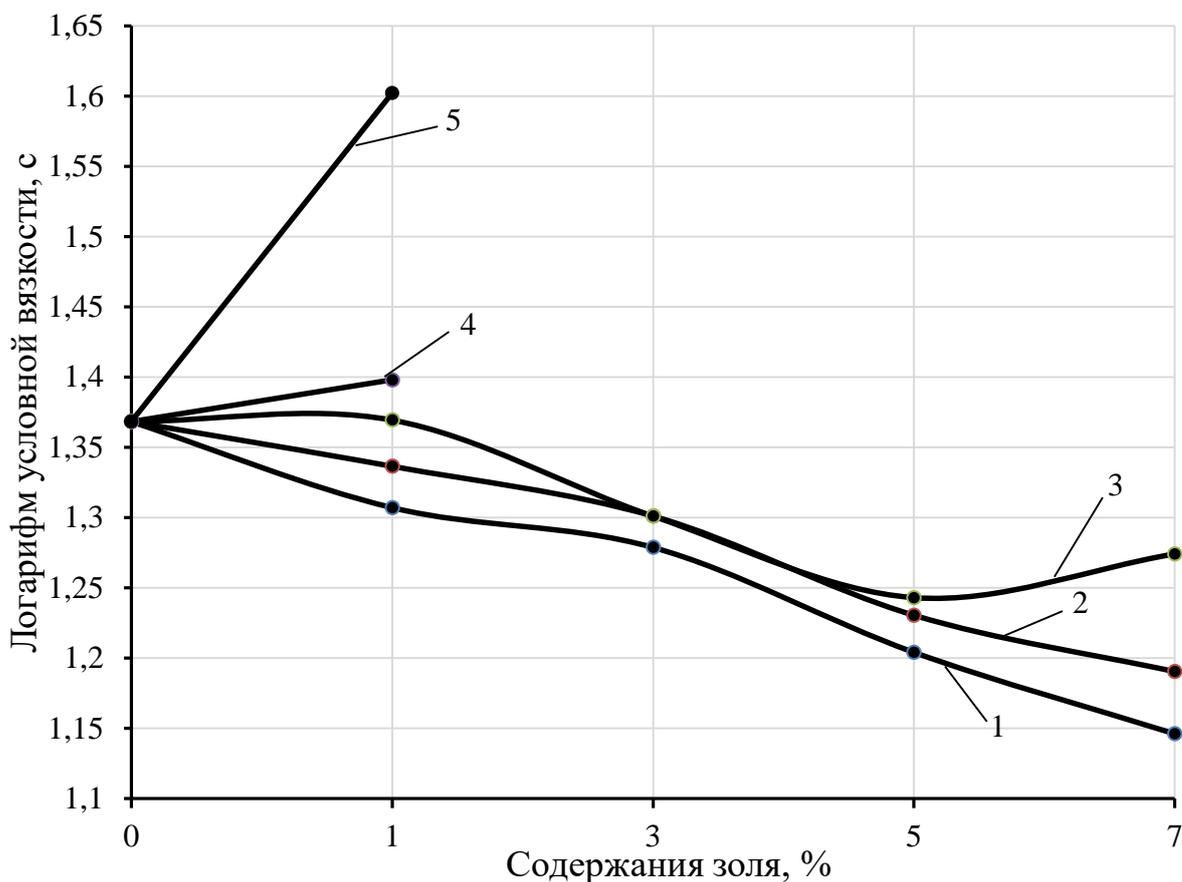


Рисунок 3.1 – Изменение вязкости натриевого полисиликатного раствора в зависимости от содержания золя кремневой кислоты (Nanosil20): 1 – после приготовления; 2 – через сутки; 3 – через 3 суток; 4 – через 5 суток; 5 – через 7 суток.

Для обеспечения стабильности полисиликатного раствора в калиевое жидкое стекло вводили гидроксид лития в количестве 2 % от массы связующего вещества. Готовили связующее следующим образом. В водный раствор силиката калия (натрия) вводили порциями безводный гидроксид лития. Перемешивание каждой порции проводили до полного растворения (исчезновения) частиц

гидрооксида лития, после чего в полученный раствор добавляли при непрерывном перемешивании золь кремниевой кислоты.

Кремнезоль Nanosil 20 вводили в количестве 5 %, 10 %, 15 % по массе жидкого стекла, при непрерывном перемешивании при температуре 80 °С в течение одного часа. Полисиликатный раствор представляет собой светлую прозрачную жидкость. Результаты эксперимента приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1 – Влияние добавки золя на изменение силикатного модуля жидкого стекла

Плотность жидкого стекла	Наименование показателей	
	Силикатный модуль	Вязкость, с
Жидкое стекло с плотностью 1200 кг/м ³	2,78	7,75
Жидкое стекло с плотностью 1200 кг/м ³ + 5 % золя	3,3	7,21
Жидкое стекло с плотностью 1200 кг/м ³ +10 % золя	4,6	7,55
Жидкое стекло с плотностью 1200 кг/м ³ +15 % золя	5,29	7,70
Жидкое стекло с плотностью 1300 кг/м ³ +5 % золя	3,86	7,5
Жидкое стекло с плотностью 1300 кг/м ³ +10 % золя	4,25	7,5
Жидкое стекло с плотностью 1300 кг/м ³ +15 % золя	4,8	7,4

Применения золя кремневой кислоты в количестве 10-15 % от массы жидкого стекла с модулем $M=2,78$ позволяет получить полисиликатные растворы с модулем $M=4,25-5,29$ [75]. Дополнительно определяли значение динамической и

кинематической вязкости полисиликатных растворов. Результаты приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Влияние добавки золя кремниевой кислоты на реологические свойства жидкого стекла

Жидкое стекло + золь кремниевой кислоты	Содержание золя, %	Плотность раствора, кг/м ³	Вязкость раствора, с	Динамическая вязкость, Па·с, ×10 ⁻⁶	Кинематическая вязкость, м ² /с, ×10 ⁻⁶
Жидкое стекло	0	1348	8,72	1,573	1,172
Nanosil 20					
Состав 1	5	1333	7,98	1,426	1,070
Состав 2	10	1325	7,74	1,375	1,038
Состав 3	15	1316	7,56	1,334	1,014
Nanosil 30					
Состав 4	5	1340	8,09	1,454	1,085
Состав 5	10	1331	7,69	1,372	1,031
Состав 6	15	1325	7,71	1,371	1,034

Анализ данных, приведённых в таблице 3.2, свидетельствует, что добавление 15 % золя кремневой кислоты Nanosil20 в состав жидкого стекла приводит к уменьшению динамической вязкости на 13 %.

В дальнейших экспериментах изучали влияние золя кремниевой кислоты на рН полисиликатных растворов. На рисунке 3.2 приведена зависимость рН полисиликатных растворов при различных концентрациях золя кремниевой кислоты.

Установлено, что при увеличении количества вводимого золя кремниевой кислоты наблюдается снижение рН полисиликатных растворов при неизменной концентрации щелочи. Так, при содержании золя кремниевой кислоты в количестве 5 % от массы калиевого жидкого стекла рН составляет 11,41, а при

содержании золя кремниевой кислоты в количестве 15 % – 10,97 , в то время как у контрольного состава (без добавления золя) – $\text{pH}=12,68$. Аналогичные закономерности характерны и для натриевого жидкого стекла.

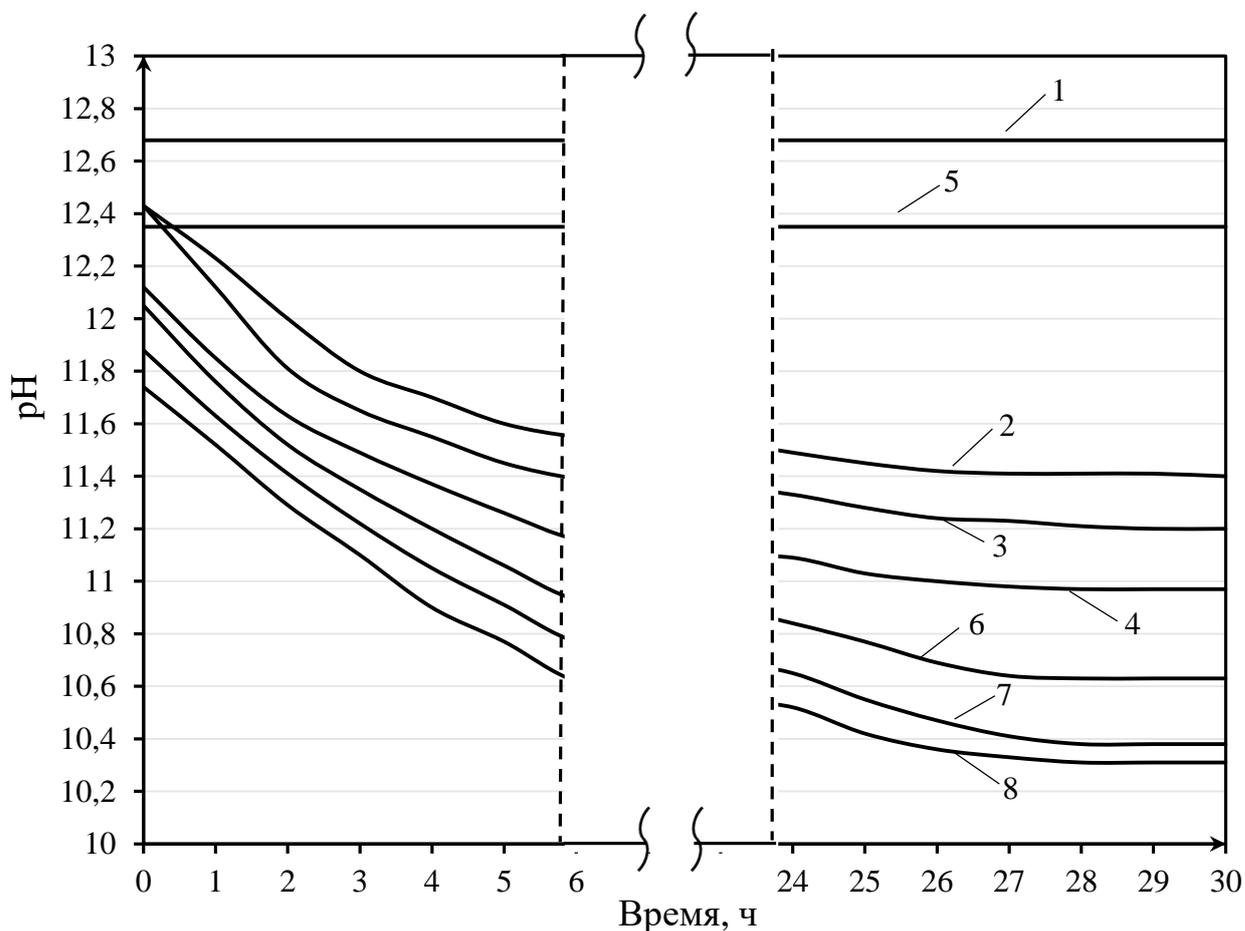


Рисунок 3.2 – Кинетика изменения pH полисиликатных растворов: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло + 5 % Nanosil 20; 3 – калиевое жидкое стекло + 10 % Nanosil 20; 4 – калиевое жидкое стекло + 15% Nanosil 20; 5 – натриевое жидкое стекло; 6 – натриевое жидкое стекло + 5 % Nanosil 20; 7 – натриевое жидкое стекло +10 % Nanosil 20; 8 – натриевое жидкое стекло + 15 % Nanosil 20 [74]

Установлено, что pH раствора с добавкой золя кремниевой кислоты непрерывно изменяется (рисунок 3.2). После смешивания жидкого стекла и золя кремниевой кислоты pH выше, чем на более поздних стадиях. Устойчивое состояние раствора соответствует 27-30 часам.

С целью улучшения розлива в состав вводили добавку глицерина. Исследовалось влияние глицерина на реологические свойства полисиликатного раствора (рисунок 3.3).

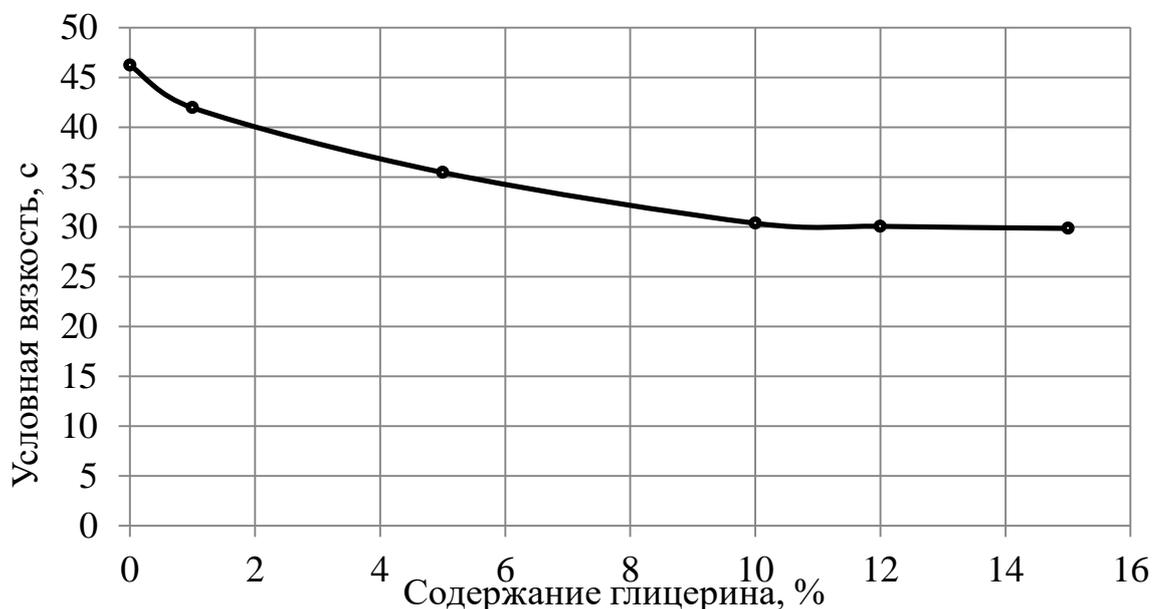


Рисунок 3.3 – Влияние добавки глицерина на вязкость полисиликатного раствора

Анализ полученных данных показывает, что введение добавки глицерина приводит к снижению вязкости раствора связующего. Так, введение добавки глицерина в количестве 10 % приводит к снижению вязкости полисиликатного раствора на 35 %. Определено оптимальное количество глицерина, составляющее 10 % от массы связующего.

Реологические свойства полисиликатных растворов оценивались также по показателям предельного напряжения сдвига с помощью прибора Reotest-2. Результаты приведены на рисунках 3.4-3.5.

Выявлено, что все системы являются типичными псевдопластическими телами. В области медленного течения вязкость натриевого жидкого стекла постепенно снижается с ростом напряжения сдвига, после чего, начиная с напряжения сдвига около 14-16 Па, устанавливается режим ньютоновского течения, характеризующийся значениями вязкости от 0,1 Па·с (натриевый полисиликатный раствор) до 0,28 Па·с (натриевое жидкое стекло) (рисунок 3.4). Аналогичные закономерности характерны и для жидкого стекла, и

полисиликатного раствора (рисунок 3.5).

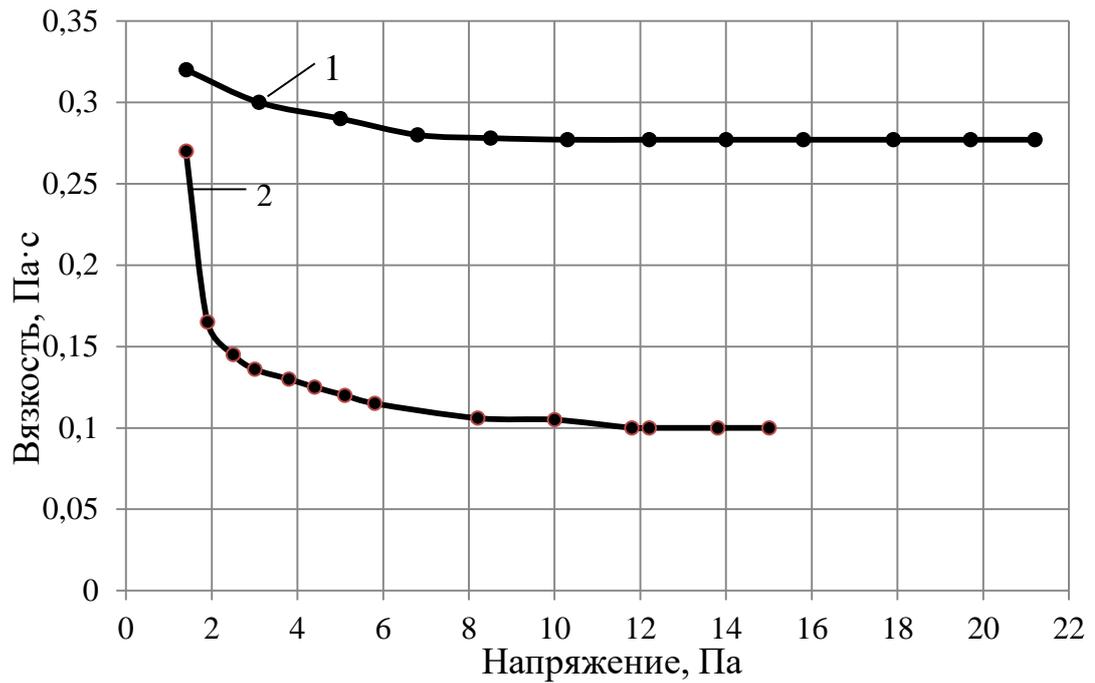


Рисунок 3.4 – Реологические кривые течения исследуемых систем: 1 – натриевое жидкое стекло; 2 – натриевый полисиликатный раствор

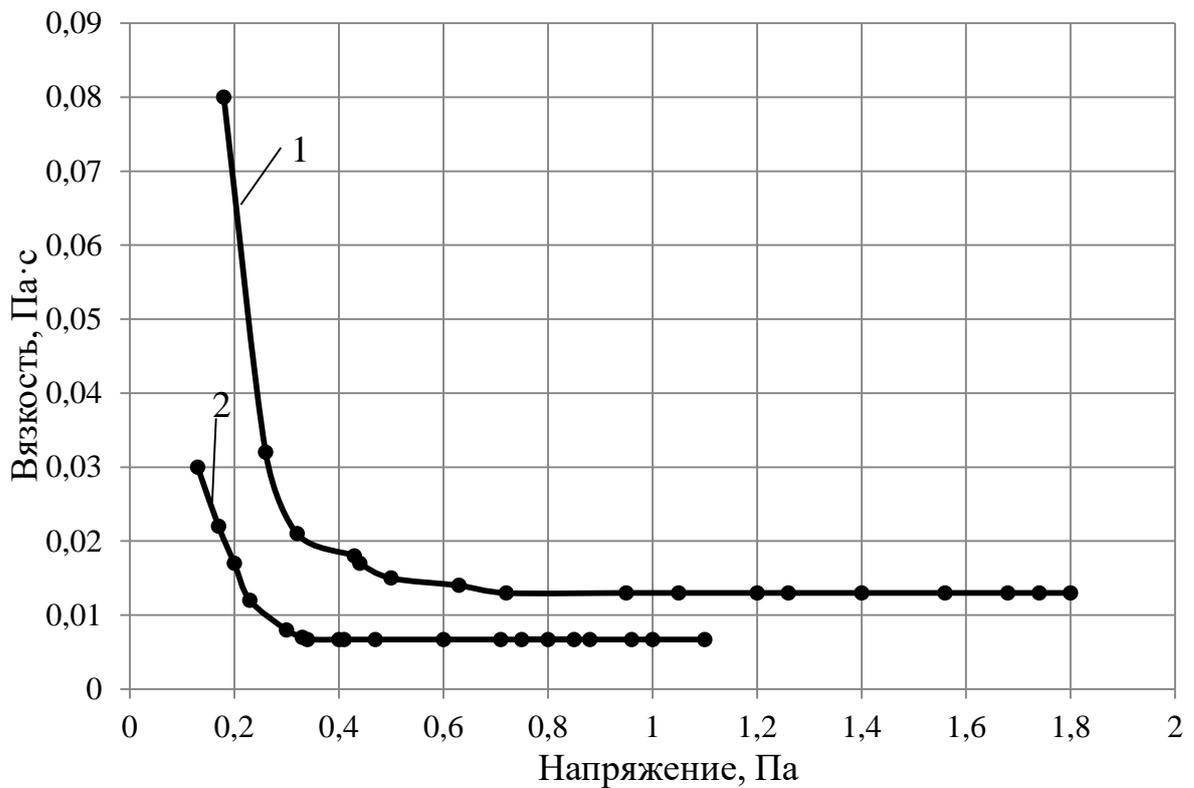


Рисунок 3.5 – Реологические кривые течения исследуемых систем: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевый полисиликатный раствор

Анализ данных, приведённых на рисунках 3.4, 3.5, свидетельствует, что полисиликатные растворы характеризуются меньшим значением напряжения Pm , после которого растворы приобретает свойства ньютоновской жидкости. Так, у натриевого полисиликатного раствора значение напряжения Pm составляет $Pm=0,1$ Па·с, а у натриевого жидкого стекла – $0,28$ Па·с. Для калиевого полисиликатного раствора значение Pm составляет $Pm=0,07$ Па·с.

3.2 Состав полисиликатных растворов

Для изучения состава жидких стекол и полисиликатных растворов использовали молибдатный метод, основанный на скорости взаимодействия мономерных, олигомерных и полимерных ККА с молибденовой кислотой [69, 72, 99, 103, 144, 157, 158]. Растворы полисиликатов рассматривали на содержание SiO_2 . По методике определения SiO_2 с образованием жёлтого кремнемолибдатного комплекса получали кинетическую кривую образования этого комплекса в состарившихся растворах полисиликатов за первые 30 минут реакции. С молибдатом кремнезём взаимодействует только в мономерной форме, поэтому полученная кинетическая кривая представляет суммарный результат взаимодействия молибдата с мономерным кремнеземом.

Выявлено, что добавление золя (повышение силикатного модуля) способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА), причём с увеличением содержания золя доля полимерной формы кремнезема возрастает. Так, при введении золя кремниевой кислоты Nanosil 20 в количестве 5 % от массы жидкого стекла увеличивается содержание полимерной формы кремнезема $\gamma\text{-SiO}_2$ до 5,55 %, в количестве 15 % - до 12,1 %, в то время как в исходном составе (без добавки золя) – 2,78 %. В калиевом полисиликатном раствор содержание полимерной формы кремнезема $\gamma\text{-SiO}_2$ составляет 19,93 % при содержании золя 15 % [72, 155]. Результаты исследований приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Изменение коллоидно-химического состояния кремнезёма в зависимости от содержания золя кремниевой кислоты

Содержание золя, %	Натриевое жидкое стекло			Калиевое жидкое стекло		
	Общее содержание кремнезема SiO ₂ , %	Содержание α-SiO ₂ +β-SiO ₂ , %	Содержание γ-SiO ₂ , %	Общее содержание кремнезема SiO ₂ , %	Содержание α-SiO ₂ +β-SiO ₂ , %	Содержание γ-SiO ₂ , %
0	23,72	20,93	2,78	21,9	19,38	2,51
5	25,83	20,28	5,55	26,21	18,61	7,6
10	28,12	19,79	8,33	30,39	17,71	12,68
15	30,57	18,83	12,10	34,93	15,00	19,93

При смешивании жидкого стекла с золом вследствие высокой щелочности среды (рН=10,7-12,41) обеспечивается высокая скорость растворения коллоидных частиц SiO₂. Образующийся низкополимерный кремнезем в растворе существует в виде остатков низкополимерных и олигомерных поликремниевых кислот. В результате щелочность снижается и стабилизируется в области значений рН 10,3-11,4 в зависимости от содержания золя кремниевой кислоты. По Айлеру, участие ионов ОН⁻ в процессе деполимеризации коллоидного SiO₂ отчасти компенсируется высвобождением гидроксид-ионов в реакции гидролиза и при конденсации остатков кремниевых кислот по мере их накопления в растворе [8]. В связи с этим скорость растворения частиц становится значительно ниже, однако процесс растворения постепенно продолжается.

Зависимость содержания кремнезема α-SiO₂ на ранних стадиях взаимодействия золя с жидким стеклом носит экстремальный характер. Максимальное содержание α-SiO₂ наблюдается спустя 60 минут в зависимости от вида жидкого стекла и количества введенного золя. Так, спустя 60 минут содержание кремнезема α-SiO₂ в натриевом полисиликатном растворе составляет

18,54 % при содержании 5 % золя, а в калиевом полисиликатном растворе 6,97 % при содержании 5 % золя (рисунки 3.6, 3.7, таблица 3.4).

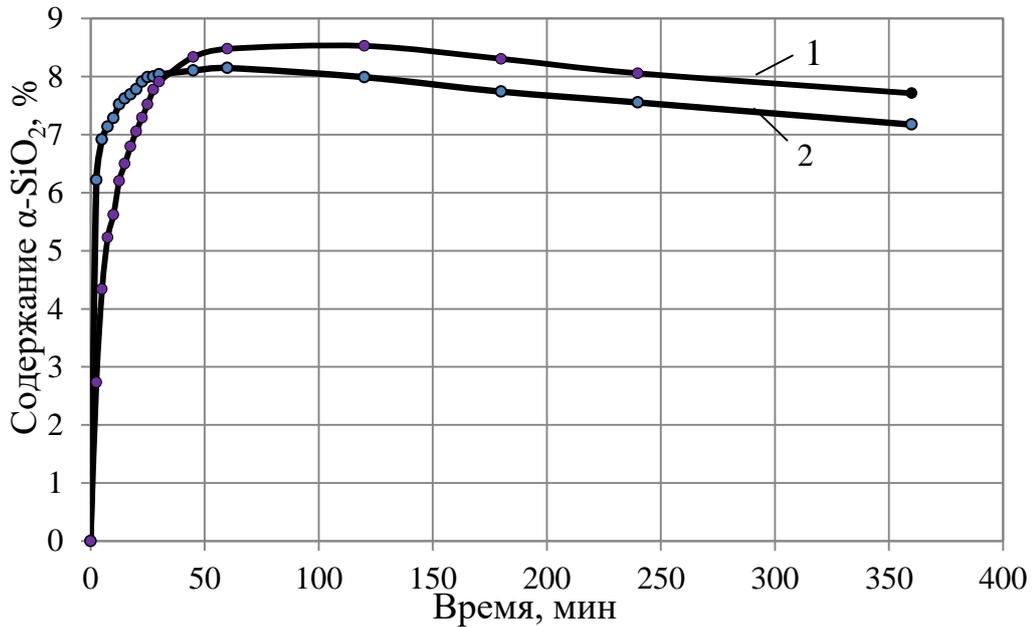


Рисунок 3.6 – Кинетика изменения содержания α -SiO₂ в калиевом полисиликатном растворе: 1 – содержание золя Nanosil 20 – 10 %; 2 – содержание золя Nanosil 20 – 15 %

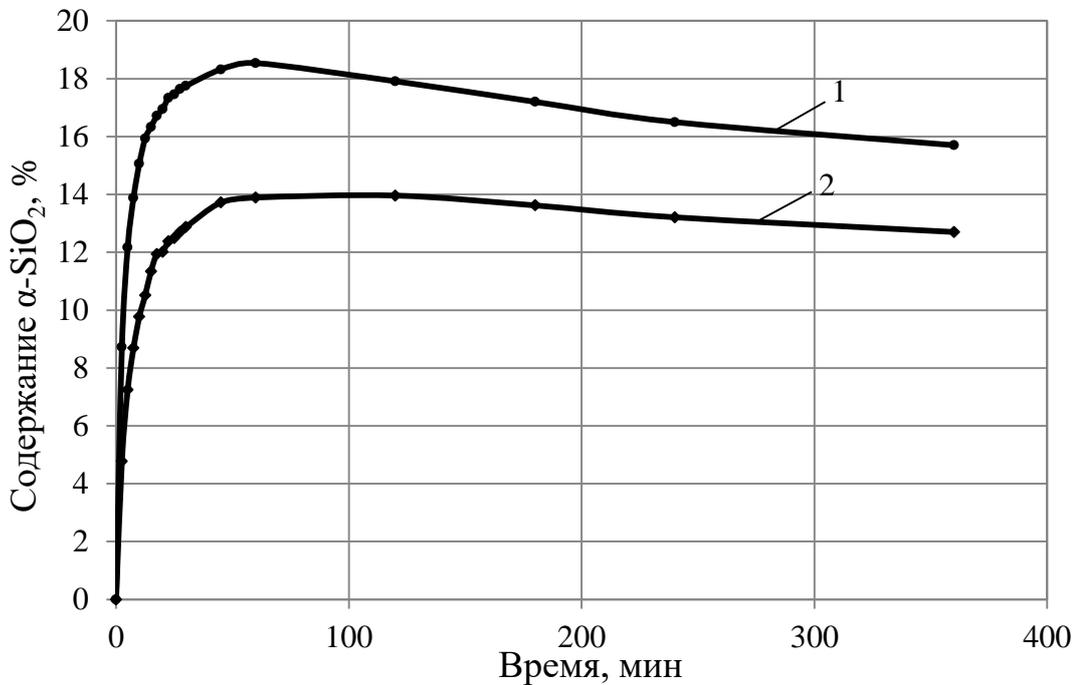


Рисунок 3.7 – Кинетика изменения содержания α -SiO₂ в натриевом полисиликатном растворе: 1 – содержание золя Nanosil 20 – 5 %; 2 – содержание золя Nanosil 20 – 15 %

Таблица 3.4 – Изменение α -SiO₂ и β -SiO₂ в процессе старения полисиликатных растворов

Время, минут	Натриевое жидкое стекло						Калиевое жидкое стекло					
	Содержание золя, %											
	5		10		15		5		10		15	
	α -SiO ₂	β -SiO ₂										
2,5	4,78	11,56	7,89	11,90	8,72	13,74	1,51	17,09	2,73	14,97	6,21	8,78
5,0	7,25	8,11	10,03	9,77	12,17	11,27	2,24	16,36	4,33	13,37	6,91	8,08
7,5	8,69	6,40	11,02	8,77	13,88	9,83	3,21	15,39	5,23	12,47	7,13	7,86
10	9,77	5,22	12,56	7,23	15,06	8,75	3,79	14,81	5,62	12,08	7,28	7,71
12,5	10,51	4,35	14,22	5,57	15,93	8,01	4,42	14,18	6,19	11,51	7,51	7,48
15	11,34	3,94	15,28	4,51	16,33	7,18	4,76	13,84	6,49	11,21	7,61	7,38
17,5	11,94	3,57	15,67	4,12	16,71	6,59	5,05	13,55	6,79	10,91	7,64	7,35
20	12,01	3,32	16,22	3,58	16,95	6,81	5,34	13,26	7,05	10,65	7,77	7,22
22,5	12,38	2,95	16,70	3,09	17,33	6,14	6,63	11,98	7,24	10,46	7,91	7,08
25	12,49	2,83	16,75	3,04	17,45	6,03	6,74	11,87	7,52	10,18	7,98	7,01
27,5	12,7	2,64	16,81	2,92	17,64	5,82	6,77	11,84	7,67	10,03	7,99	7,01
30	12,87	2,70	17,48	2,31	17,75	5,65	6,79	11,82	8,08	9,63	8,09	6,96
45	13,72	1,96	17,79	2,01	18,32	5,40	6,86	11,72	8,14	9,57	8,23	6,98

60	13,89	1,74	17,8	1,99	18,54	4,63	6,97	11,64	7,47	8,83	8,14	6,85
120	13,96	2,41	16,84	2,95	17,91	5,06	6,94	11,66	7,53	8,98	7,98	6,84
180	13,62	3,32	15,79	4,00	17,20	5,1	6,68	11,93	7,30	9,06	7,74	7,16
240	13,21	4,55	15,23	4,22	16,50	6,31	6,76	11,85	7,05	9,45	7,75	7,24
360	12,70	4,60	14,35	4,29	15,70	5,82	6,73	11,87	6,85	9,49	7,17	7,60

При смешивании калиевого жидкого стекла с золом образование α - SiO_2 на начальном этапе протекает медленнее по сравнению с натриевым жидким стеклом, конечное их содержание спустя 360 минут ниже, чем для натриевого: 15,68 % и 6,74 %, соответственно (при содержании золя в количестве 5 %) (рисунки 3.6, 3.7, таблица 3.4).

Дополнительно для изучения состава полисиликатных растворов использовали метод нарушения полного внутреннего отражения, который позволяет исследовать образцы с высоким коэффициентом поглощения [1, 2, 3, 4, 48, 113]. На рисунке 3.8 показан ИК-спектр МНПВО (многократного нарушения полного внутреннего отражения) золя кремневой кислоты Nanosil 20 и Nanosil 30 в спектральном диапазоне $750\text{-}4350\text{ см}^{-1}$. ИК-спектры МНПВО исследуемых золей Nanosil20 и Nanosil30 практически идентичны, что указывает на близкий качественный состав.

Из рисунка 3.8 видно, что золь Nanosil20 и Nanosil30 имеет ряд характерных полос поглощения, которые в спектральном диапазоне $1000\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниями Si-O-Si связей. Существует глубокая полоса поглощения с минимумом пропускания при $1114\text{-}1134\text{ см}^{-1}$, связанная с продольными, поперечными и смешанными колебаниями Si-O-Si связей. Пик поглощения $966\text{ - }972\text{ см}^{-1}$ идентичны валентным колебаниям связей Si-OH. Имеются широкие полосы отражения с максимумами $1655\text{-}1666\text{ см}^{-1}$, которые совпадают валентным и деформационным колебаниям молекул воды. В спектральном диапазоне $1000\text{ - }1250\text{ см}^{-1}$ наблюдается увеличение доли ИК-излучения проходящего через золь Nanosil20. Это объясняется уменьшением массовой доли гидроксида кремния, что характерно для золя Nanosil20. В спектральном диапазоне $3277\text{--}3765\text{ см}^{-1}$, который отвечает валентным колебаниям O-H связей, наблюдается некоторое уменьшение доли инфракрасного излучения, проходящего через золь Nanosil20, что объясняется увеличением содержания в составе золя воды H_2O .

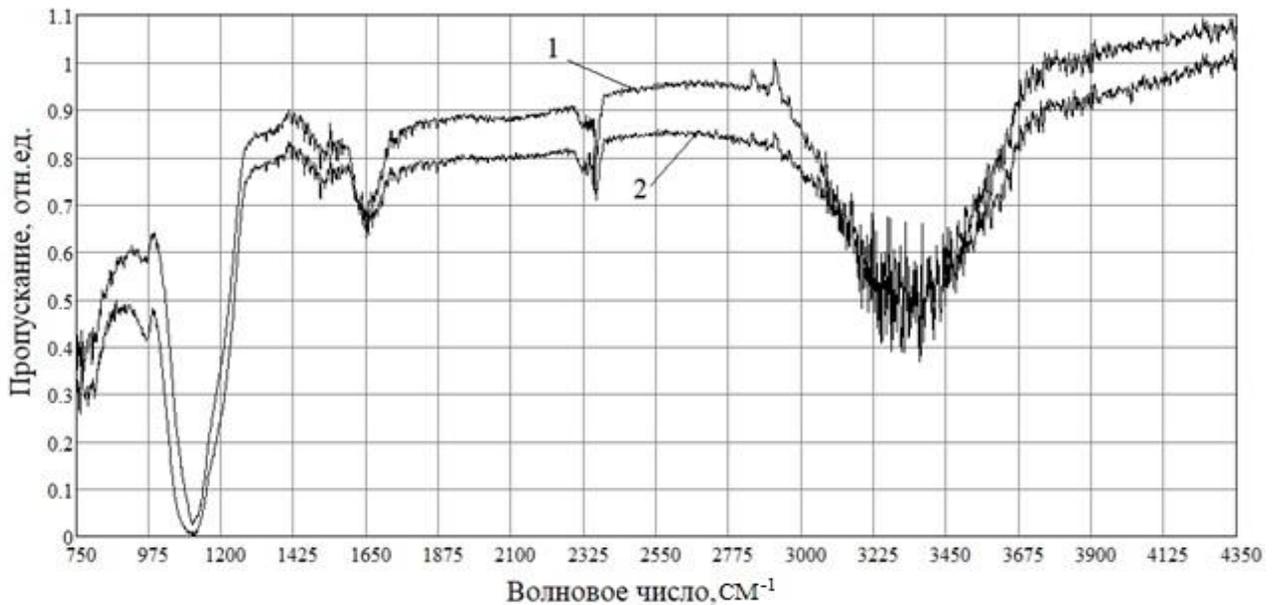


Рисунок 3.8 – ИК-спектр МНПВО золя Nanosil 20 и Nanosil 30: 1 – золь Nanosil 20; 2 – золь Nanosil 30

При анализе ИК-спектров жидкого стекла и полисиликатного раствора выявлены характерные для жидкого стекла полосы поглощения, соответствующие колебаниям групп Si-O-Si (1084 см^{-1}), H-O-H (1645 см^{-1}) и колебаниям групп -OH воды (несколько полос в интервале $3273\text{-}3670 \text{ см}^{-1}$) (рисунок 3.9, кривая 1). Отражения в области $980\text{-}880 \text{ см}^{-1}$ (963 и 969 см^{-1} на рисунок 3.9) характеризуют валентные колебания Si-(OH) трёх типов гидроксидов.

Также ИК-спектр представляет, что в составе полисиликатного раствора содержится вода. На это указывает широкие полосы отражения с максимумами в 3300 и 3688 см^{-1} и полосы с максимумами 1640 см^{-1} , которые соответствуют валентным и деформационным колебаниям молекул воды.

Углубление полосы 1111 см^{-1} соответствует колебаниям Si-O-Si. Сдвиг полосы в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом подтверждает большую степень полимеризации и увеличение числа силиконовых связей. Полосы отражения с максимумами в $978\text{-}900 \text{ см}^{-1}$ соответствует колебаниям гидроксидов в группах Si-O-H, очевидно, вызвано поликонденсацией гидратированных ионов HSiO_4 , H_3SiO_4 . Регистрируются

полосы поглощения при 1064 ; 789 см^{-1} , которые соответствуют колебаниям связей Si-O и Si-O-Si.

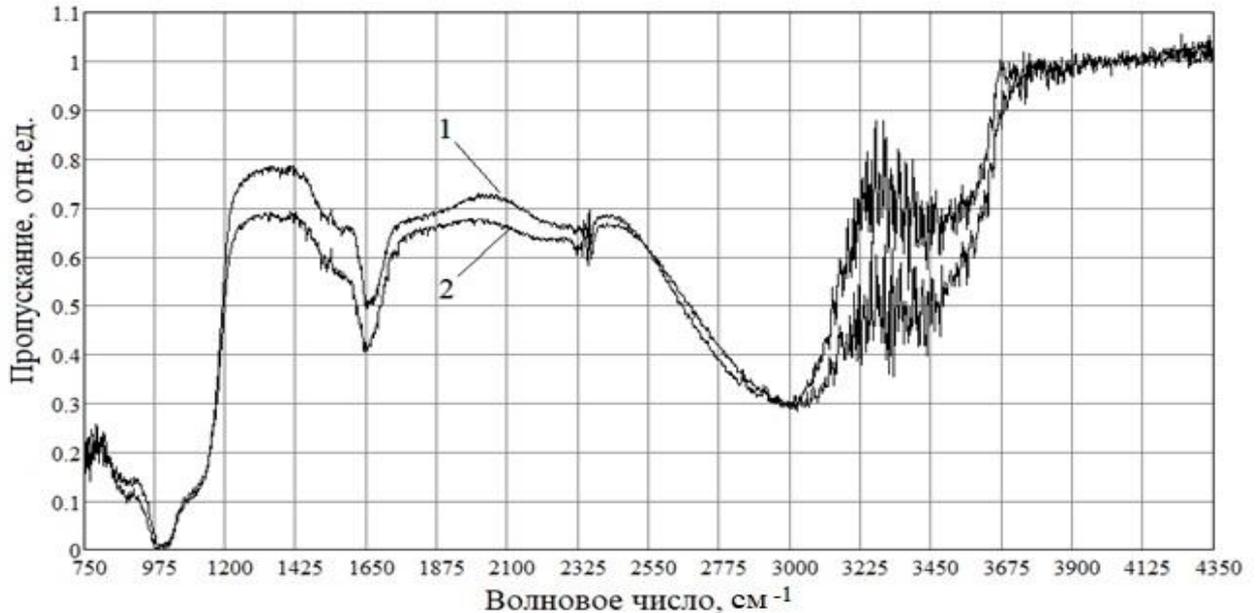


Рисунок 3.9 – ИК-спектр МНПВО натриевого жидкого стекла и полисиликатного раствора с добавкой золя кремневой кислот в количестве 15 %: 1 – натриево жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о сложном характере состава полисиликатного раствора. Наличие в составе полисиликатного связующего полимерных разновидностей кремнезёма обеспечивает повышение эксплуатационной стойкости силикатных покрытий. На рисунке 3.10 представлен ИК-спектр калиевого жидкого стекла и калиевого полисиликатного раствора в спектральном диапазоне $750\text{-}4350 \text{ см}^{-1}$.

Из рисунка 3.10 видно, что исследуемый калиевый полисиликатный раствор имеет ряд характерных полос поглощения, которые в спектральном диапазоне $1000\text{-}1250 \text{ см}^{-1}$ отвечают колебаниями Si-O-Si связей. Углубление 1095 см^{-1} соответствует колебаниям Si-O-Si. Сдвиг полосы в область более высоких частот по сравнению с жидким стеклом (1082 см^{-1}) свидетельствует о большей степени полимеризации и увеличении числа силоксановых связей. Отражения в области $980 - 880 \text{ см}^{-1}$ характеризуют валентные колебания Si-(OH) гидроксидов.

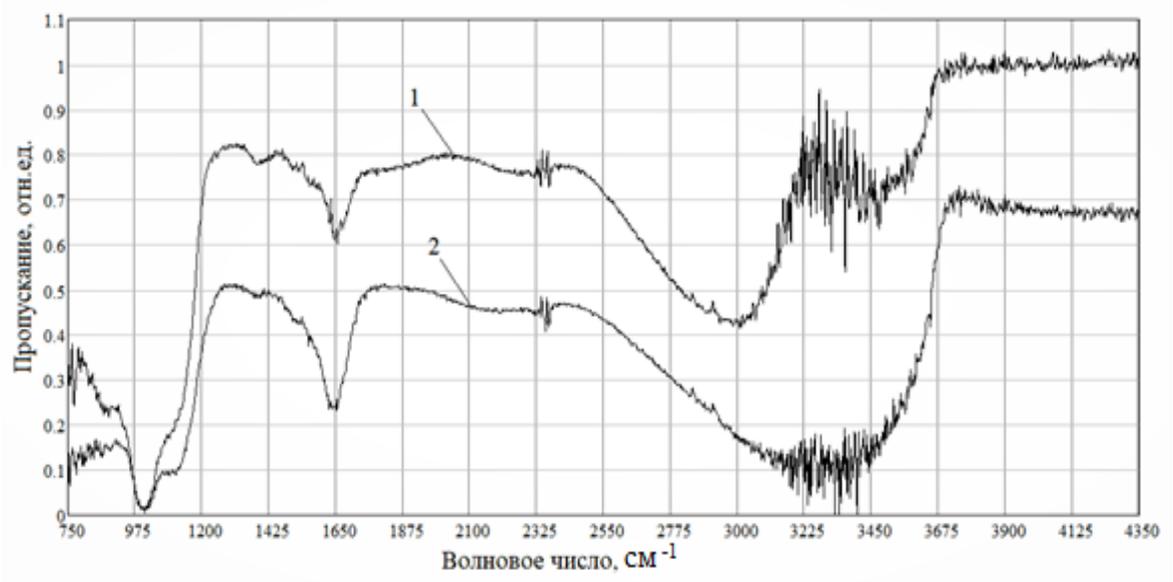


Рисунок 3.10 – ИК-спектры калиевого жидкого стекла (1) и калиевого полисиликатного раствора (2) с содержанием золя Nanosil 30 в количестве 15 %

На рисунке 3.11 представлены ИК-спектры МНПВО полисиликатных растворов различного состава. Для лучшей визуализации спектры сдвинуты друг относительно друга по абсолютной величине пропускания на 0.3, 0.6 и 0.9 отн. ед.

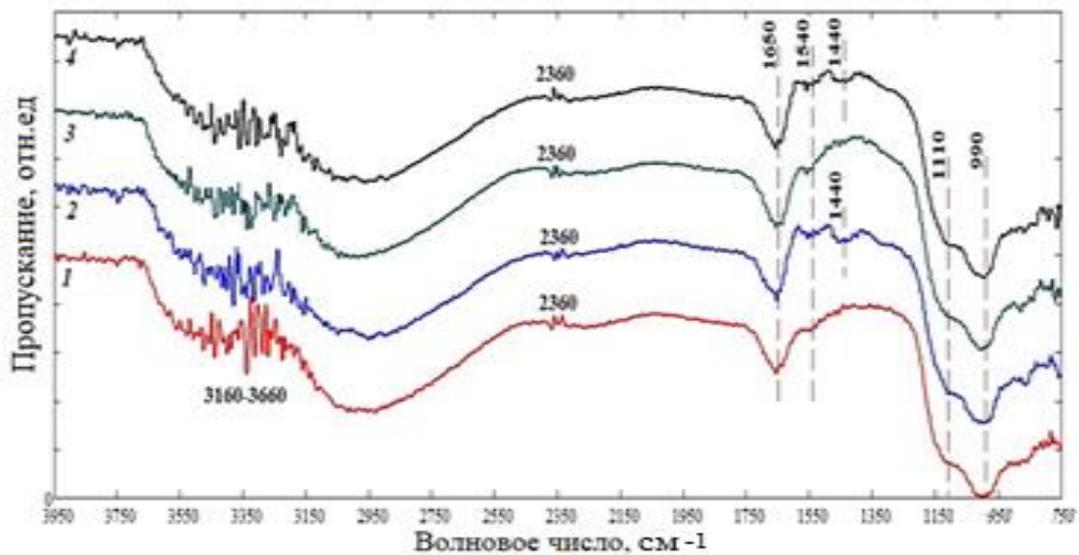


Рисунок 3.11 – ИК-спектры МНПВО полисиликатных растворов:
 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло + глицерин;
 3 – калиевое жидкое стекло + золь кремниевой кислоты; 4 – калиевое жидкое стекло + глицерин + золь кремниевой кислоты

Главной особенностью ИК-спектров МНПВО силикатных растворов с добавкой глицерина является наличие локального минимума при 1440 см^{-1} (рисунок 3.12), достоверная идентификация которого затруднена. Однако, поскольку данная колебательная мода присутствует только в полисиликатных растворах с добавкой глицерина, можно предположить, что она отвечает деформационным колебаниям $-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{X}$, где X – фрагмент молекулы глицерина, взаимодействующий с калиевым жидким стеклом. При этом другие полосы и пики поглощения, характерные для глицерина и его взаимодействия с компонентами исследуемых полисиликатных растворов, явным образом не прослеживаются, что, по всей видимости, связано с малым содержанием многоатомного спирта в связующем.

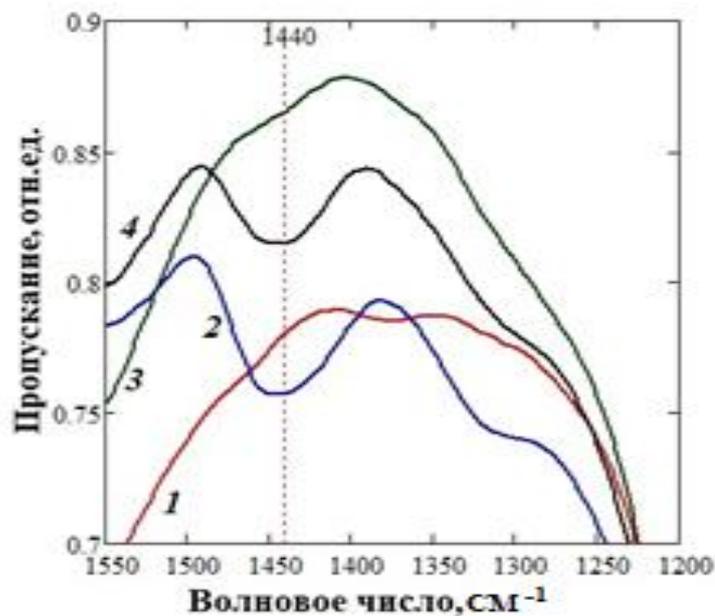


Рисунок 3.12 – Фрагмент ИК-спектров МНПВО полисиликатных растворов: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло + глицерин; 3 – калиевое жидкое стекло + золь кремниевой кислоты; 4 – калиевое жидкое стекло + глицерин + золь кремниевой кислоты

Обобщённые результаты анализа ИК-спектров полисиликатных растворов различного состава представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5 – Интерпретация характеристических полос и пиков поглощения в ИК-спектрах МНПВО полисиликатных растворов различного состава

Положение линий поглощения, см^{-1}	Интерпретация
990	валентные колебания Si-OH трех типов гидроксидов
1110	валентные асимметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si; деформационные C-O многоатомного спирта
1440	деформационные $-\text{CH}_2\text{-CO-R}$
1540	деформационные C=O
1650	деформационные Н-О-Н
2360	валентные асимметричные C=O
3160-3660	валентные симметричные О-Н

Вышеизложенное предположение о взаимодействии глицерина и калиевого жидкого стекла, проявляющееся в появлении колебательной моды $-\text{CH}_2\text{-CO-X}$, было проверено на полисиликатных растворах с различным содержанием глицерина. На рисунке 3.13 представлены ИК-спектры МНПВО полисиликатных растворов с различным содержанием калиевого жидкого стекла и глицерина.

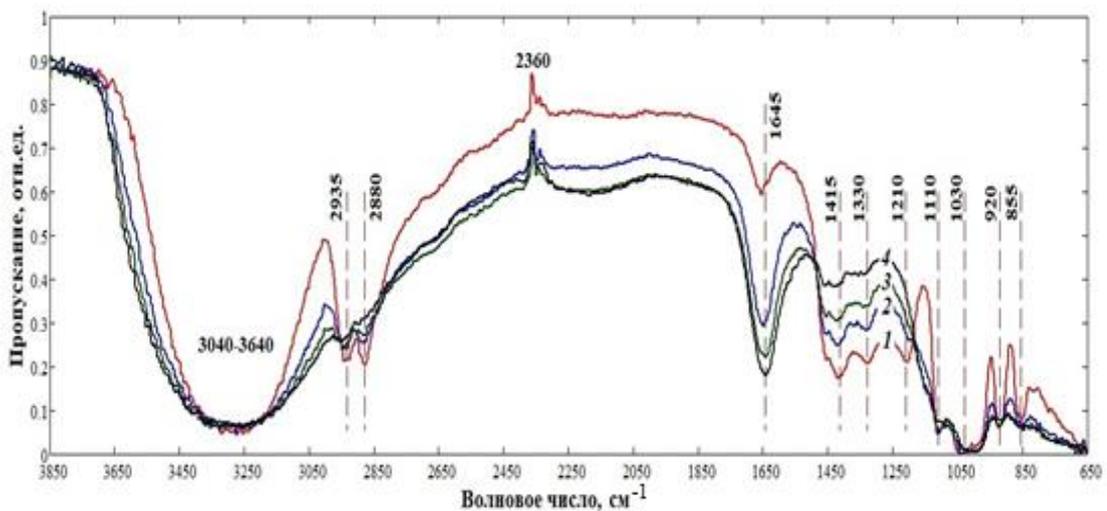


Рисунок 3.13 – ИК-спектры МНПВО полисиликатных растворов с различным содержанием калиевого жидкого стекла и глицерина: 1 – 20:80; 2 – 40:60; 3 – 60:40; 4 – 80:20

Анализ представленных ИК-спектров показывает, что для исследуемых полисиликатных растворов с различным содержанием калиевого жидкого стекла и глицерина характерны аналогичные колебательные моды. При этом характерные для глицерина полосы и пики поглощения проявляются более явно. Например, на ИК-спектрах наблюдаются две чётко выраженные полосы (2880 и 2935 см^{-1}), соответствующие валентным симметричным и асимметричным колебаниям $-\text{CH}_2$. В спектральном диапазоне $1150\text{-}1450\text{ см}^{-1}$, в дополнение к колебательной моде $-\text{CH}_2\text{-CO-X}$ (1440 см^{-1}), присутствуют относительно слабые пики поглощения 1210 и 1330 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниями C-C и $-\text{CH}_2$ - маятникового типа. Также в полисиликатных растворах с высоким содержанием глицерина чётко выражены полосы и пики поглощения, отвечающие деформационным колебаниями R-O-H (855 см^{-1}) и C-O-H (920 см^{-1}) связей. Сильное поглощение при 1030 см^{-1} , наблюдаемое ИК-спектрах МНПВО полисиликатных растворов, по всей видимости, соответствует как валентным симметричным колебаниям мостикового кислорода Si-O-Si (калиевое жидкое стекло), так и деформационным колебаниям C-O (глицерин) [4, 76].

Обобщённые результаты анализа ИК-спектров полисиликатных растворов с различным содержанием калиевого жидкого стекла и глицерина представлены в таблице 3.6.

Таблица 3.6 – Интерпретация характеристических полос и пиков поглощения в ИК-спектрах МНПВО полисиликатных растворов калиевого жидкого стекла и глицерина с различным содержанием компонентов

Положение линий поглощения, см^{-1}	Интерпретация
855	деформационные R-O-H
920	деформационные колебания C-O-H
1030	валентные симметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si ; деформационные C-O

1110	валентные асимметричные колебания мостикового кислорода Si-O-Si; деформационные C-O многоатомного спирта
1210	деформационные C-C
1330	маятниковые -CH ₂ -
1415 1420 1430 1440	деформационные -CH ₂ -CO-X
1645	деформационные Н-О-Н
2360	валентные асимметричные O=C=O
2880	валентные симметричные -CH ₂ -
2935	валентные асимметричные -CH ₂ -
3040-3640	валентные симметричные O-H

На рисунке 3.14 представлен фрагмент ИК-спектров МНПВО полисиликатных растворов с различным содержанием компонентов.

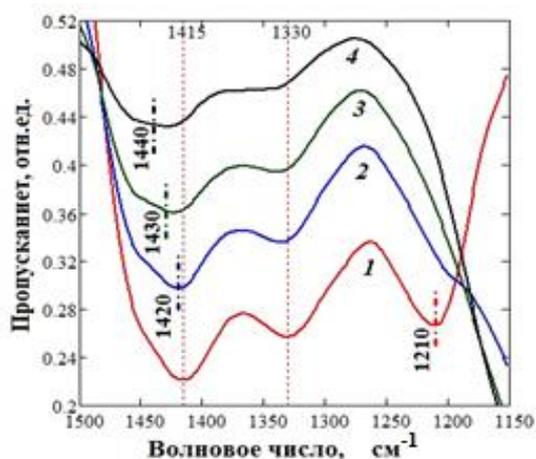
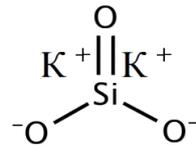
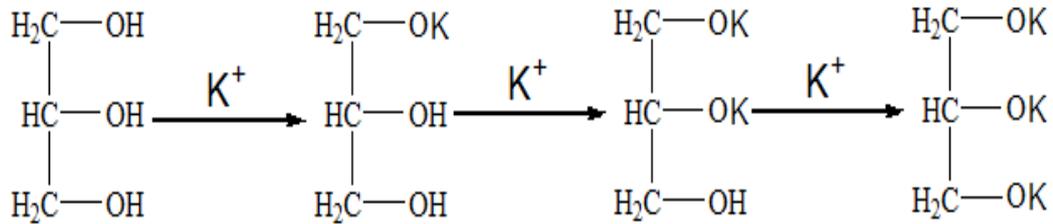


Рисунок 3.14 – Фрагмент ИК-спектров МНПВО полисиликатных растворов с различным содержанием калиевого жидкого стекла и глицерина: 1 – 20:80; 2 – 40:60; 3 – 60:40; 4 – 80:20

Исходя из анализа представленных ИК-спектров, можно сделать вывод как об уменьшении интенсивности пика поглощения, соответствующего деформационным колебаниям $-\text{CH}_2\text{-CO-X}$, так и о смещении его положения в длинноволновую область при увеличении содержания глицерина (с 1440 см^{-1} до 1415 см^{-1}). Данное явление, по всей видимости, может быть объяснено следующим механизмом взаимодействия калиевого жидкого стекла и глицерина. В частности, известно, что калиевое жидкое стекло включает ионы K^+ , а его развёрнутая химическая формула может быть записана как:



В свою очередь, глицерин, являющийся простейшим многоатомным спиртом, может вступить во взаимодействие с ионами K^+ , образовав глицерат калия:



При этом возможно как частичное замещение ионов водорода H^+ ионами K^+ , так и полное в зависимости от соотношения реагирующих компонентов. Это, в свою очередь, обуславливает различную интенсивность и положение (1415 , 1420 , 1430 и 1440 см^{-1}) пика поглощения, соответствующего деформационным колебаниям $-\text{CH}_2\text{-CO-X}$, где X – фрагмент молекулы глицерина, в котором ионы водорода H^+ частично или полностью замещены ионами K^+ .

3.3 Кинетика отверждения плёнок на основе полисиликатного связующего

Покрyтия на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением [47]. На рисунке 3.15 показана кинетика отверждения покpытия, которая характеризуется изменением относительной твёрдости. В

возрасте 24 часов относительная твёрдость плёнки на основе контрольного состава (без золя) составляет 0,28, а с добавлением золя Nanosil 20 в количестве 5, 10, 15 % от массы жидкого стекла соответственно 0,38; 0,43, 0,47. Процесс отверждения заканчивается спустя 7 суток.

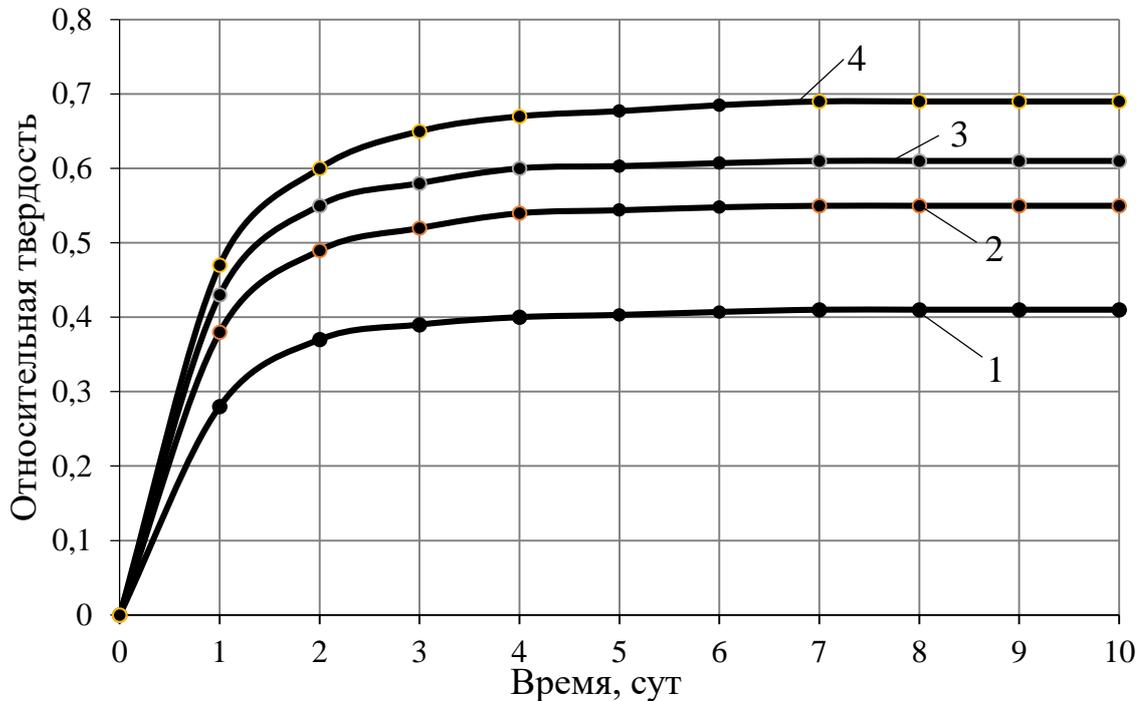


Рисунок 3.15 – Изменение во времени относительной твёрдости плёнок на основе полисиликатных растворов: 1 – калиевое жидкое стекло; 2 – калиевое жидкое стекло +5 % золя; 3 – калиевое жидкое стекло +10 % золя; 4 – калиевое жидкое стекло +15 % золя

Для плёнок на основе полисиликатных растворов характерно проявление масштабного фактора. С увеличением толщины покрытия наблюдается снижение относительной твёрдости (рисунок 3.16).

Как видно из полученных экспериментальных данных, с увеличением толщины полимерного покрытия с 0,1 до 0,3 мм, относительная твёрдость снижается с 0,6 до 0,48 МПа. Имеет место проявление масштабного фактора. Анализ полученной зависимости относительной твёрдости покрытий от их толщины показывает, что относительная твёрдость с увеличением толщины полимерного покрытия уменьшается по линейному закону. Полученная зависимость описывается уравнением:

$$y = a + bx, \quad (3.1)$$

где a, b – константы материала.

Получена расчётная зависимость относительной твёрдости плёнок на основе полисиликатного раствора от их толщины, которая имеет вид:

$$y = 0,983 - 3,333x. \quad (3.2)$$

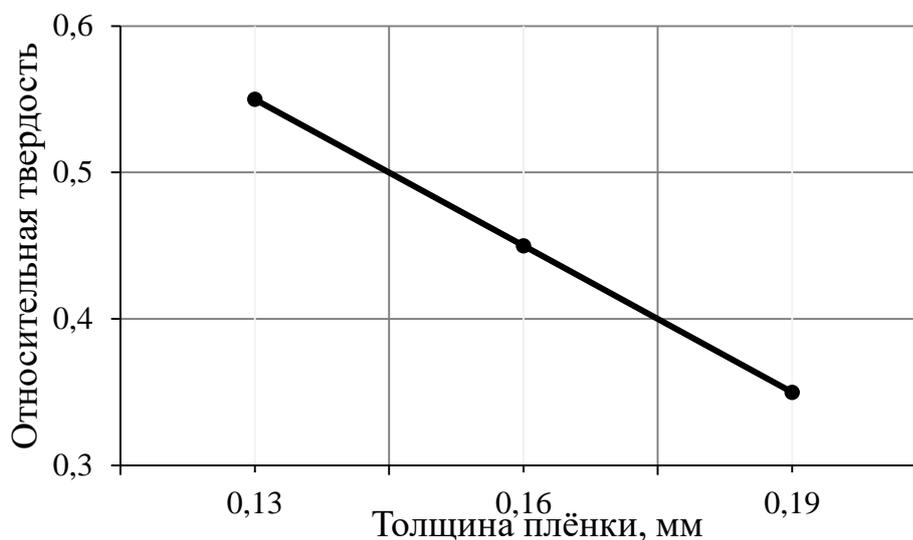


Рисунок 3.16 – Влияние толщины покрытие на изменение относительной твёрдости плёнок

Для оценки прочностных характеристик исследовали свободные плёнки. Установлено, что плёнки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой когезионной прочностью. Определение когезионной прочности проводили по ГОСТ 18299-72 на разрывной машине ИР 5057-50. Метод основан на растяжении испытуемого образца свободной плёнки с определённой скоростью до разрыва. Скорость раздвижения зажимов машины соответствовала 1 мм/мин.

Выявлено, что прочность при растяжении плёнки на основе калиевого жидкого стекла составляет $R_p = 0,39$ МПа, а прочность при растяжении плёнки на основе полисиликатного раствора (15 % Nanosil 20) – 1,14 МПа (рисунок 3.17). Увеличение прочности, на наш взгляд, обусловлено увеличением доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов (ККА) в структуре полисиликатного связующего по сравнению с жидким стеклом.

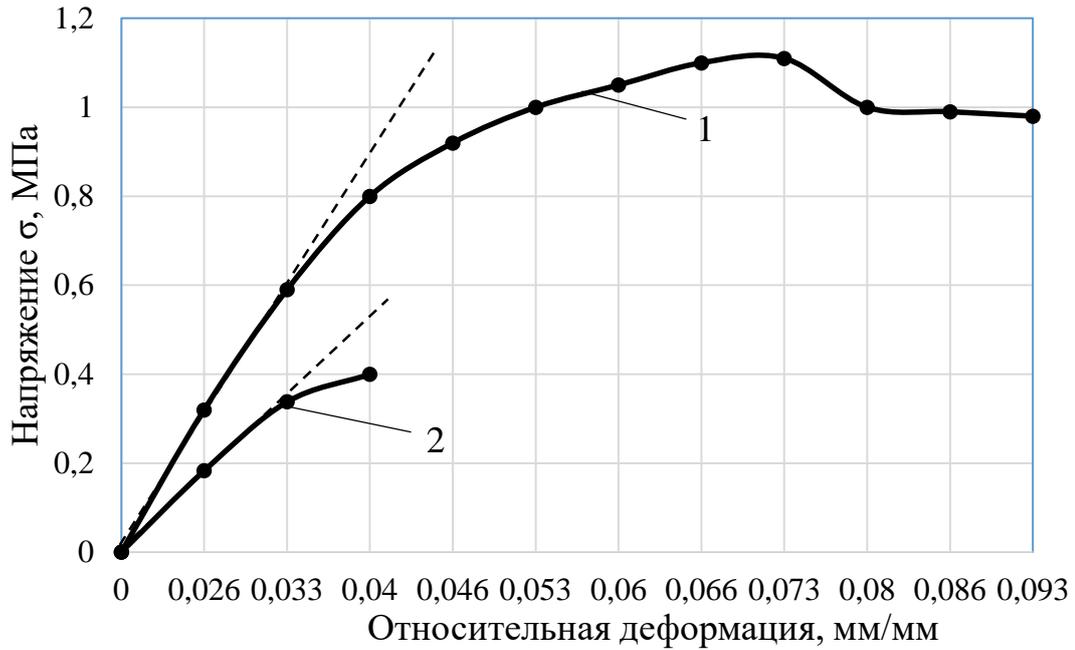


Рисунок 3.17 – Изменение относительной деформации при растяжении плёнок: 1 – жидкое стекло с 15 % содержанием Nanosil30; 2 – жидкое стекло

Модуль упругости плёнки на основе полисиликатного раствора составляет $0,05 \cdot 10^4$ МПа, а на основе жидкого стекла – $0,022 \cdot 10^4$ МПа.

На рисунке 3.18 представлена зависимость прочности при растяжении от содержания полимерной формы кремнезема на основе полисиликатного раствора.

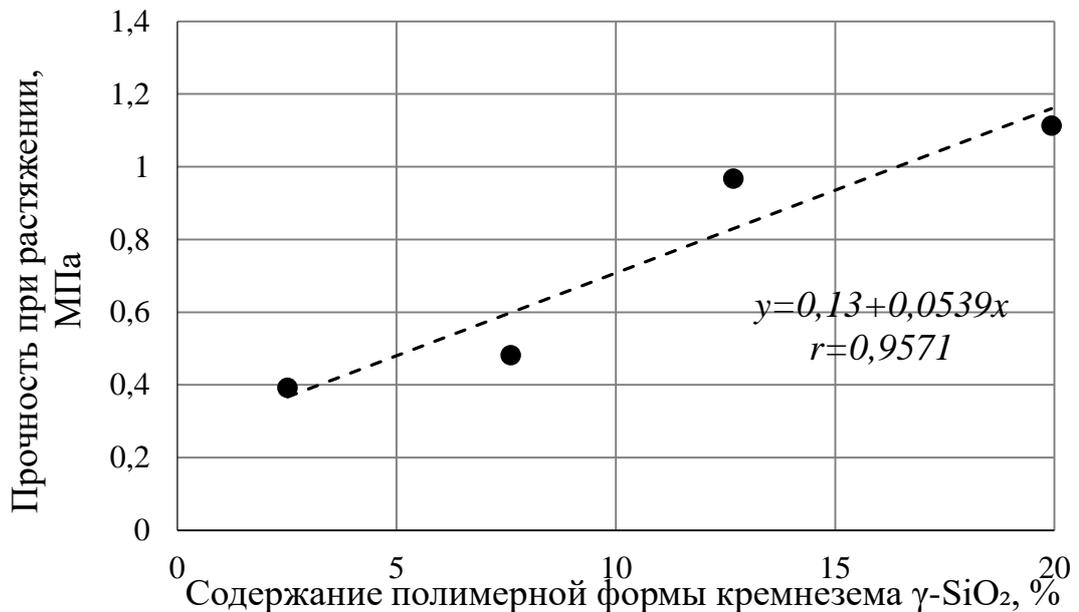


Рисунок 3.18 – Зависимость прочности при растяжении плёнок на основе калиевого полисиликатного раствора от содержания кремниевой кислоты в полимерной форме γ -SiO₂

Установлено, что между содержанием γ -SiO₂ в полисиликатном растворе и прочностью при растяжении плёнок существует корреляционная зависимость, заключающаяся в том, что при увеличении содержания кремнезёма в полимерной форме γ -SiO₂ наблюдается увеличение прочности при растяжении плёнок.

Выводы по главе 3

1. Предложено использовать в качестве связующего при изготовлении силикатных красок полисиликатные растворы, полученные смешением жидкого стекла и золя кремниевой кислоты. Установлено, что при увеличении количества вводимого золя кремниевой кислоты наблюдается снижение рН растворов при неизменной концентрации щелочи. Введение золя кремниевой кислоты приводит к изменению вязкости растворов.

2. Методом нарушения полного внутреннего отражения и молибдатным методом установлено, что введение золя кремниевой кислоты в жидкое стекло способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Выявлено, что зависимость содержания кремнезёма в мономерной форме на ранних стадиях взаимодействия золя кремниевой кислоты с жидким стеклом носит экстремальный характер.

3. Установлено, что введение добавки глицерина в состав полисиликатного раствора приводит к снижению вязкости раствора связующего. Определено оптимальное количество глицерина, составляющее 10 % от массы связующего.

4. Выявлено, что плёнки на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением. Для плёнок на основе полисиликатных растворов характерно проявление масштабного фактора. С увеличением толщины покрытия наблюдается снижение относительной твердости. Получена зависимость относительной твёрдости плёнок на основе полисиликатного раствора от их толщины.

5. Выявлено, что плёнки на основе полисиликатных растворов обладают более высокой прочностью при растяжении по сравнению с плёнками на основе жидких стекол. Установлена линейная зависимость между прочностью при растяжении плёнок на основе полисиликатного раствора и содержанием в нём высокополимерных фракций кремнекислородных анионов $\gamma\text{-SiO}_2$, обусловленная увеличением числа силоксановых связей.

Глава 4. Разработка рецептуры золь-силикатной краски

4.1 Определение оптимального наполнения краски

В работе использовали полисиликатные растворы с 10%-м содержанием золя кремневой кислоты Nanosil20. В качестве наполнителя использовали микрокальцит марки LinCarb-2хк (ГОСТ 56775-2015), микротальк марки МИТАЛ (ГОСТ 19284) и маршалит марки «А» (ГОСТ 9077-82), в качестве пигмента - диоксид титана CR02 (ТУ 2321-001-17547702-2014), оксид хрома (ТУ 6-18-23-87), железный сурик (ГОСТ 8135-74), охра (ГОСТ 8019-71) и оксид кобальта (ГОСТ 4467-79).

Выбор наполнителя в числе других факторов осуществлялся также на основании термодинамических критериев (критическое поверхностное натяжение, постоянная Гамакера).

Значение поверхностного натяжения твердого тела (наполнителя) определяли с помощью критического поверхностного натяжения жидкости (σ_k) на границе с твердым телом (метод Г.А. Зисмана) [7]. Для этого получали зависимость $\cos\theta=f(\sigma_{ж})$. Для различных жидкостей, экстраполируя усредненную кривую $\cos\theta=f(\sigma_{ж})$ на $\cos\theta=1$, определяли критическое значение поверхностного натяжения, $\sigma_{жк}$, которое и является характеристикой поверхностной энергии единицы поверхности твердой фазы (наполнителя).

Энергию взаимодействия между частицами наполнителя и жидкостью оценивали по значению постоянной Гамакера, рассчитанной по уравнению:

$$\cos\theta - 1 = \frac{A^*}{12h_{\min}\sigma_{жк}}, \quad (4.1)$$

где h_{\min} – наименьшая толщина плёнки, которая соответствует Ван-дер-Ваальсовому расстоянию (0,24 нм);

$\sigma_{жк}$ – поверхностное натяжение жидкости;

A^* – сложная постоянная Гамакера при взаимодействии жидкости с твердым телом на границе с воздухом.

Для определения постоянной Гамакера строили графическую зависимость $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{ж})$.

В качестве жидкости использовались растворы этанола с различным содержанием водной фракции. Угол смачивания поверхности наполнителя измеряли при температуре 20 °С на установке KRUSS Easy Drop, для чего были изготовлены образцы путем запрессовки соответствующего наполнителя при нагрузке 1,5 кПа диаметром 10 мм.

Определение поверхностного натяжения жидкости проводили методом счета капель (сталагмометрический метод). Все эксперименты проводились при температуре (20±1) °С.

Результаты исследований показали, что для всех исследуемых образцов наблюдается линейная зависимость (рисунки 4.1, 4.2).

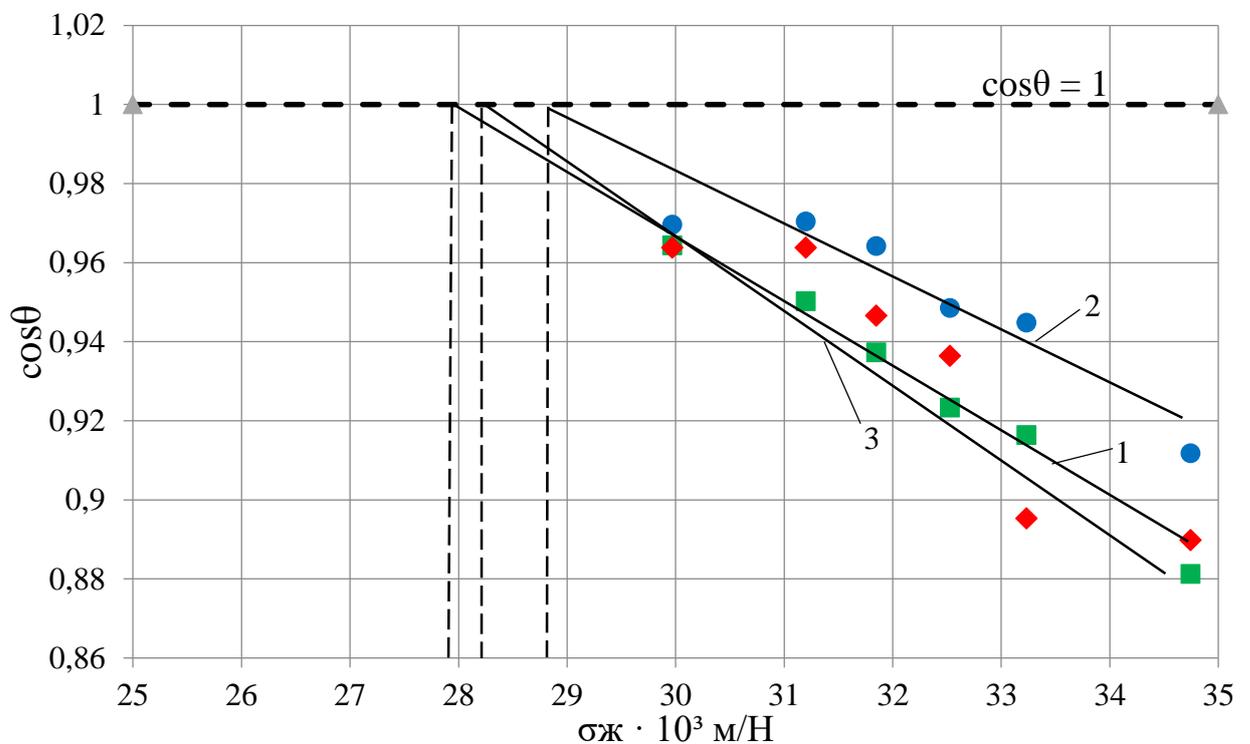


Рисунок 4.1 – Зависимость $\cos\theta = f(\sigma_{ж})$: 1 – микрокальцит; 2 – микроталек; 3 – маршалит

Анализ данных, приведенных в таблице 4.1, свидетельствует, что микрокальцит имеет более высокое значение критического поверхностного натяжения, равное $\sigma_k=28,8$ мН/м, по сравнению с остальными наполнителями. Значение постоянной Гамакера для микрокальцита составляет $A=3,15 \cdot 10^{-20}$ Дж, что характеризует более сильное взаимодействие в системе «наполнитель-связующее».

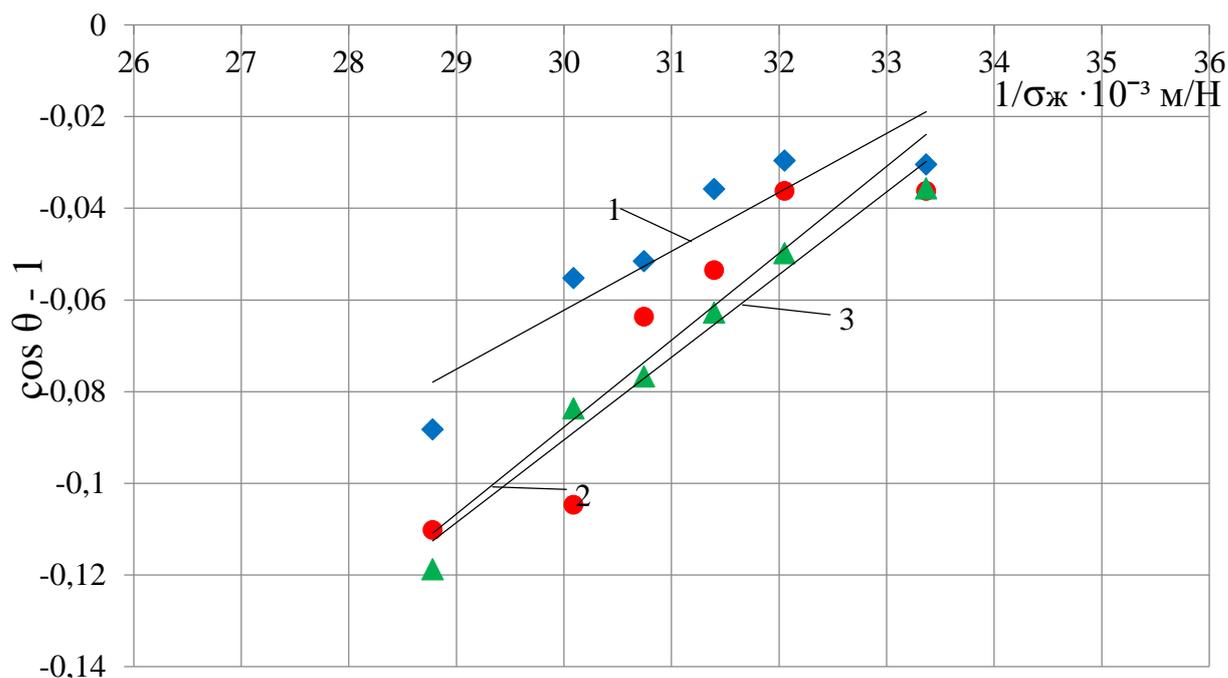


Рисунок 4.2 – Функциональная зависимость $\cos\theta - 1 = f(1/\sigma_{ж}):1$ – микротальк; 2 – микрокальцит; 3 – маршалит

Таблица 4.1 – Значения поверхностного натяжения наполнителей

Вид наполнителя	Значение критического поверхностного натяжения наполнителя, мН/м	Значение постоянной Гамакера $A \cdot 10^{-20}$, Дж
Микротальк $H_3Mg_3O_{12}Si_4$	27,8	2,54
Микрокальцит $CaCO_3$	28,8	3,15
Маршалит SiO_2	28,2	2,84

В продолжение дальнейших исследований была определена прочность при растяжении покрытий. В таблице 4.2 представлены значения прочности при растяжении покрытий в зависимости от вида наполнителя.

Таблица 4.2 – Значения прочности при растяжении покрытий в зависимости от вида наполнителя

Наименование наполнителя	Прочность при растяжении покрытий, МПа
Микрокальцит	1,83
Микротальк	0,36
Маршалит	1,23

Установлено, что между значением постоянной Гамакера и прочностью при растяжении покрытий существует линейная зависимость (рисунок 4.3). Получена математическая модель когезионной прочности в зависимости от постоянной Гамакера. Коэффициент корреляции составляет $R=0,9307$. Таким образом, когезионная прочность покрытий в значительной степени может быть увеличена за счет повышения силы взаимодействия «наполнитель-связующее».

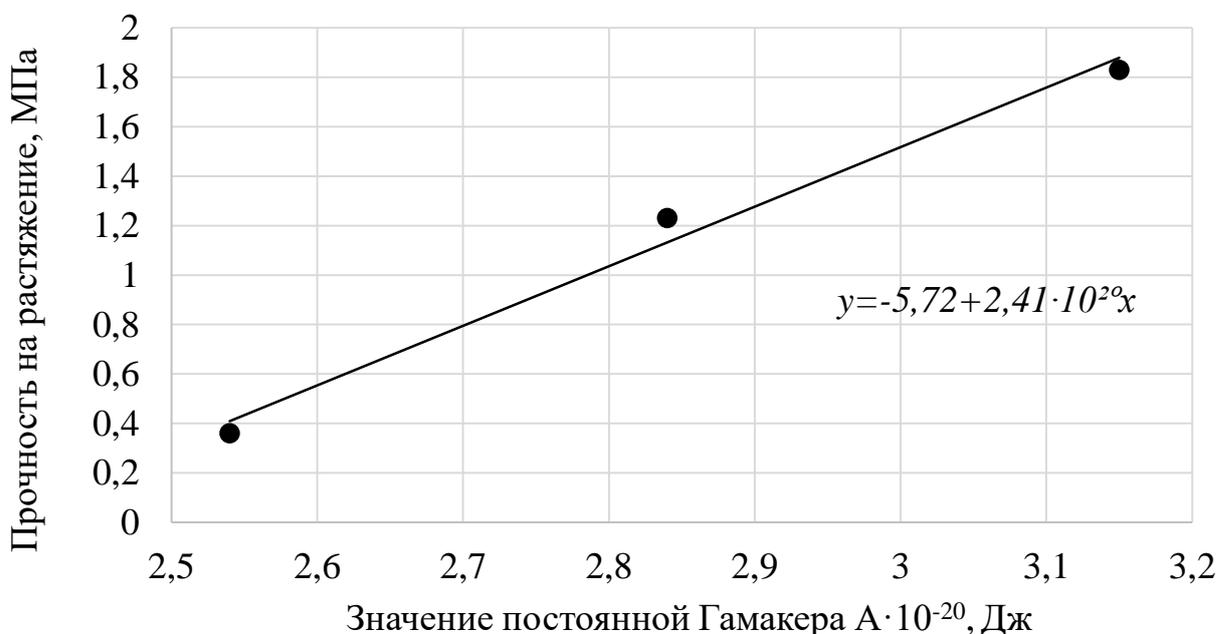


Рисунок 4.3 – Зависимость когезионной прочности покрытия от силы взаимодействия «наполнитель-связующее» – постоянной Гамакера

Выбор наполнителя в числе других факторов должен быть обусловлен также и с применением критерия оценки силы межчастичного взаимодействия – постоянной Гамакера. Установлено, что применение в золь-силикатных красках в качестве наполнителя кальцита способствует получению более высокой когезионной прочности покрытий, обусловленное увеличением вклада дисперсионных сил.

Критерием для определения необходимого количества плёнкообразующего в красочной суспензии служит соотношение между пигментом (наполнителем) и плёнкообразующим, которое определяется объёмной концентрацией пигмента (наполнителя) [50]. Известно, что при определенных ее значениях резко изменяются основные свойства красочных систем. Эти значения называются критической объёмной концентрацией пигментов (КОКП) [12, 34, 41, 128].

Оптимальное содержание пигмента и наполнителя было получено двумя методами: расчётный и экспериментальный.

В первом случае расход пигмента рассчитывали по следующим формулам:

$$V_n = \frac{1}{\alpha}, \quad (4.2)$$

$$V_{пл} = 1 - \frac{\rho_{нснп}}{\alpha \cdot \rho_{нап}}, \quad (4.3)$$

$$V_{мон} + V_{пл} = 1, \quad (4.4)$$

$$V_{мон} = V_{нап} - V_{нап} \cdot V_{Пнап}, \quad (4.5)$$

где $V_{нап}$ – объем частиц наполнителя, ед.об.;

$V_{пл}$ – объем раствора пленкообразователя, ед.об.;

α – коэффициент раздвижки частиц наполнителя;

$\rho_{нснп}$ – насыпная плотность наполнителя, кг/м³;

$\rho_{нап}$ – плотность наполнителя, кг/м³;

$V_{мон}$ – объем монолитных частиц наполнителя, ед.об.;

$V_{Пнап}$ – объем межчастичных пустот наполнителя, ед.об.

В свою очередь,

$$V_{Пнан} = 1 - \frac{\rho_{ннан}}{\rho_{нан}}, \quad (4.6)$$

Коэффициент раздвижки частиц наполнителя определяется по формуле:

$$\alpha = \left(\frac{d_{cp} + h}{d_{cp}} \right)^3, \quad (4.7)$$

где d_{cp} – средний размер частиц наполнителя, м;

h – средняя толщина прослойки пленкообразователя, м, принималась равной 1,4 мкм.

Полученные результаты теоретических расчётов представлены в таблицах 4.3-4.4.

На рисунках 4.4-4.8 представлены результаты экспериментальных исследований зависимости вязкости лакокрасочных составов от концентрации пигмента оксида титана, охры, сурика железного, оксида хрома и оксида кобальта.

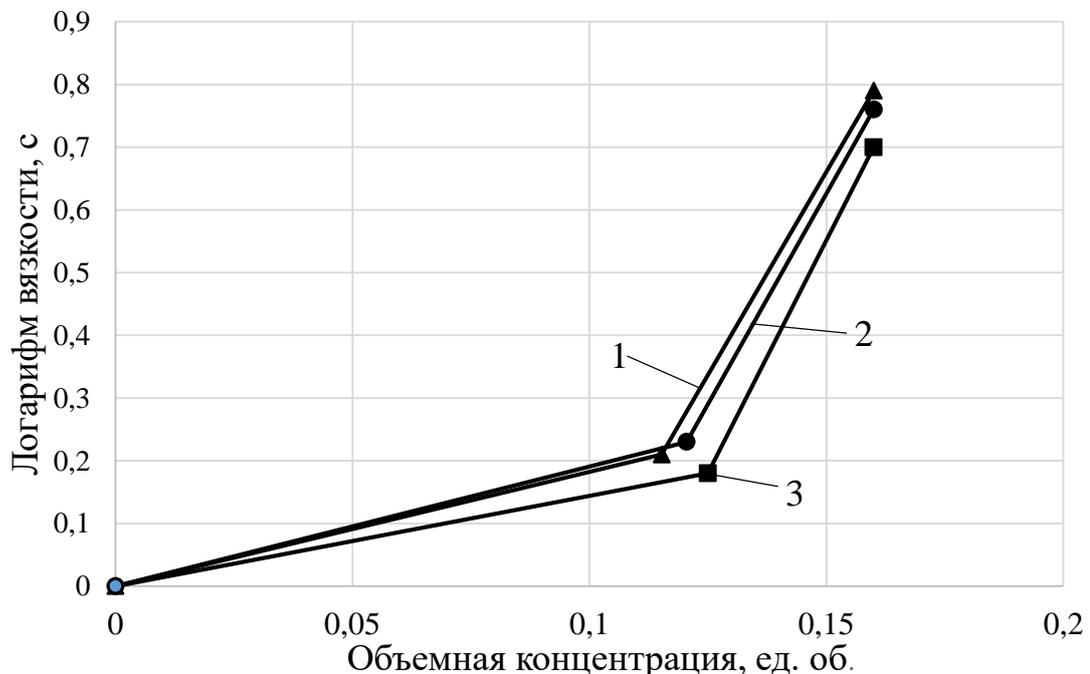


Рисунок 4.4 – Зависимость логарифма вязкости системы от объемной концентрации пигмента (оксида титана): 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

Таблица 4.3 – Результаты теоретических расчётов расхода пигментов

Вид пигмента	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /кг	Средний размер частиц $d_{cp} \cdot 10^{-6}$, м	Насыпная плотность, $\rho_{нас}$, кг/м ³	Истинная плотность $\rho_{ист}$, кг/м ³	Коэффициент раздвижки частиц, α	Объем частиц пигмента $V_{нар}$, ед.об.	Объем монолитных частиц пигмента $V_{мон}$, ед.об.	Объем раствора пленкообразователя $V_{пл}$, ед.об.
Оксид титана	1565	1,6	800	4000	6,59	0,121	0,0303	0,969
Сурик железный	750,53	2,04	1072	4000	4,79	0,112	0,0559	0,944
Охра	1128,83	1,83	730	3000	5,49	0,142	0,044	0,955
Оксид хрома	1012,64	1,13	882	5210	11,22	0,095	0,015	0,984
Оксид кобальта	2630	0,9	750	6450	16,69	0,119	0,0069	0,993

Таблица 4.4 – Результаты теоретических расчётов расхода наполнителей и компонентов золь силикатной краски

Наименование	Удельная поверхность S_u , м ² /кг	Средний размер частиц $d_{cp} \cdot 10^{-6}$, м	Насыпная плотность ρ_n , кг/м ³	Истинная плотность $\rho_{нан}$, кг/м ³	Коэффициент раздвижки частиц, α	Объем частиц пигмента $V_{нан}$, ед.об.	Объем монолитных частиц пигмента $V_{мон}$, ед.об.	Объем раствора плёнообразователя $V_{пл}$, ед.об.
Микротальк	2184,3	0,9	400	2700	16,7	0,06	0,009	0,99
Микрокальцит	1096,4	2	950	2600	4,913	0,204	0,0744	0,926
<i>TiO₂</i> CR02	1565	1,6	800	4000	6,59	0,151	0,0303	0,969
Состав пигментной части (оксид титана : микротальк : микрокальцит)								
Состав 1 1 : 1,5 : 5,5	1577,6	1,5	528	3000	7,23	0,14	0,0244	0,975
Состав 2 1 : 0,7 : 2	1335,3	1,2	625	3100	5,25	0,12	0,0356	0,945
Состав 3 1 : 2 : 2,5	1456	1,4	637	3500	6,37	0,11	0,3025	0,962



Рисунок 4.5 – Зависимость логарифма вязкости системы от объёмной концентрации пигмента (сурик железный): 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

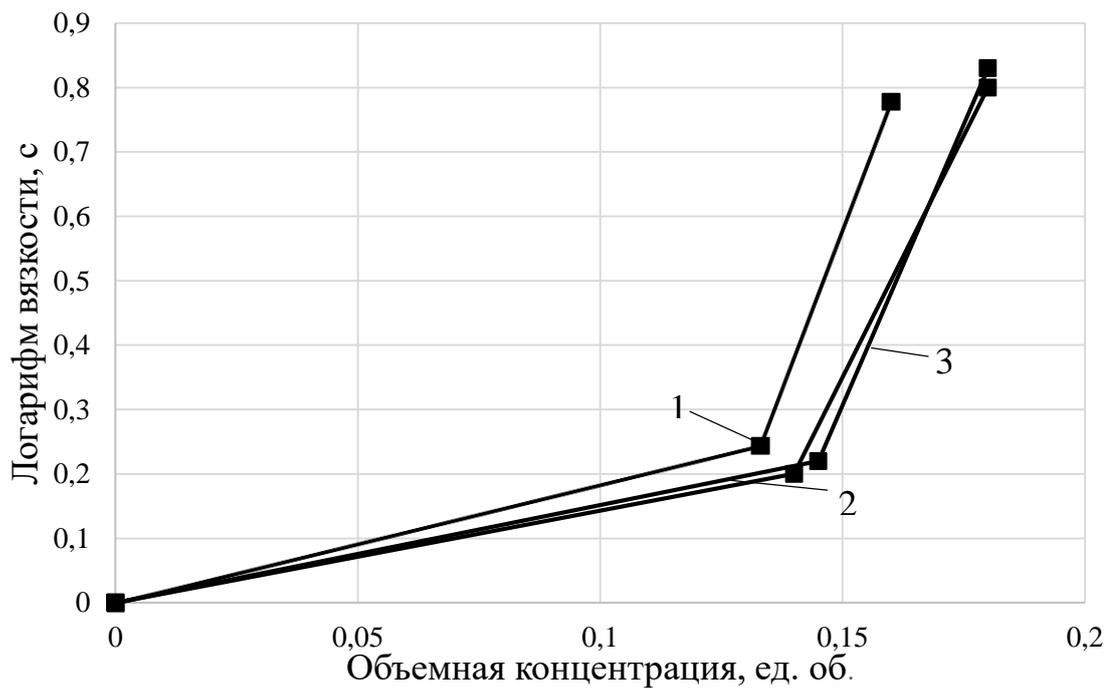


Рисунок 4.6 – Зависимость логарифма вязкости системы от объёмной концентрации пигмента (охры): 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

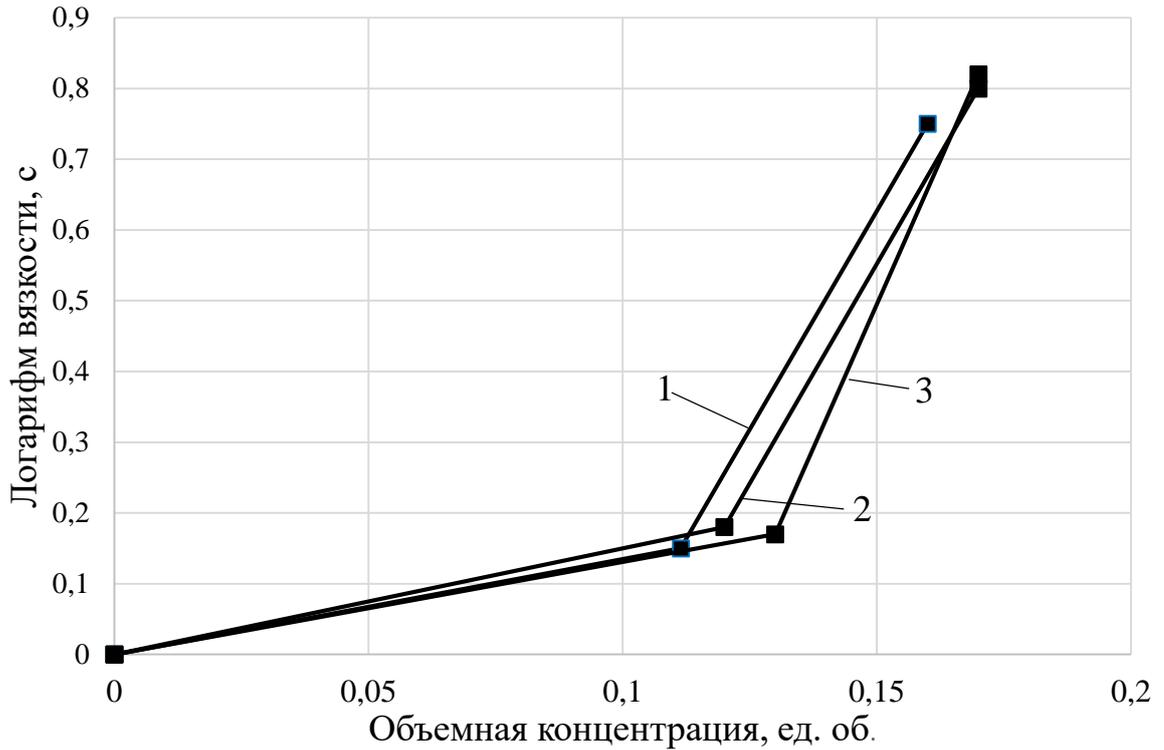


Рисунок 4.7 – Зависимость логарифма вязкости системы от объёмной концентрации пигмента (оксид кобальта): 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

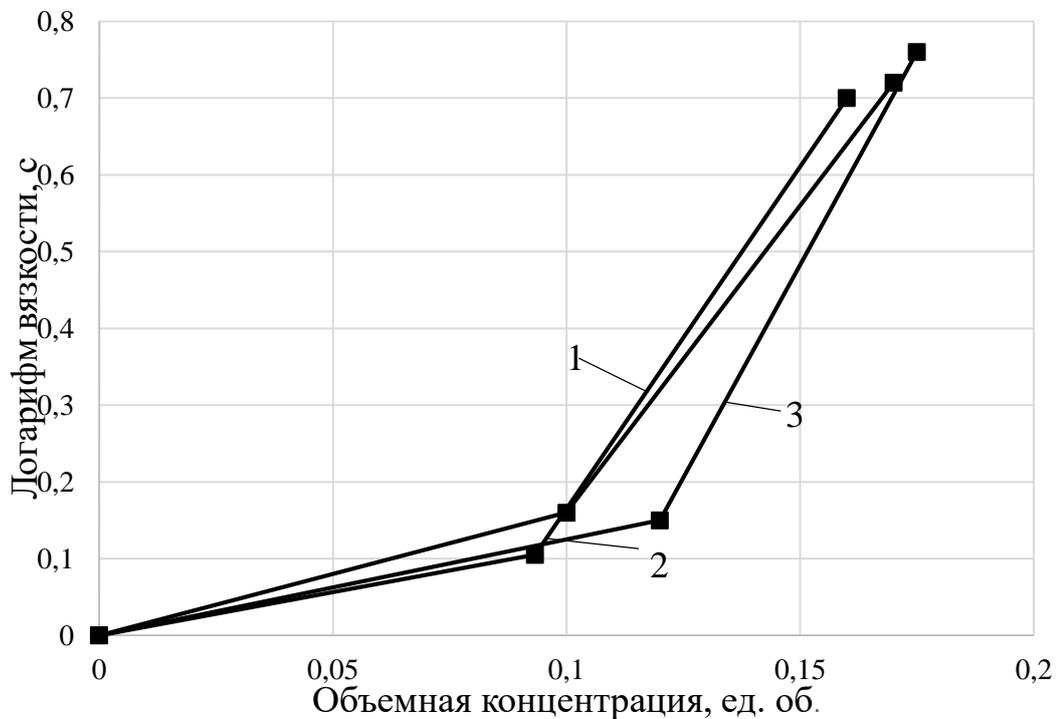


Рисунок 4.8 – Зависимость логарифма вязкости системы от объёмной концентрации пигмента (оксид хрома): 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

Значение КОКП является характеристикой данной системы, по которой можно судить о преобладающем влиянии взаимодействия в системе: пигмент-связующее или пигмент- пигмент. В том случае, когда взаимодействие в системе пигмент-связующее преобладает над взаимодействием в системе пигмент-пигмент, перегиба на кривой зависимости $\lg \eta = f(c)$ может и не быть. Как видно из данных, представленных на рисунках 4.4-4.8, в нашем случае преобладает взаимодействие в системе пигмент- пигмент.

Анализ экспериментальных данных показывает, что при концентрациях, выше критических, количества пигмента оказывается достаточно, чтобы образовать структурную сетку типа наполнитель пигмент – пигмент.

Результаты определения критической объёмной концентрации пигмента (КОКП), полученные экспериментальным методом, представлены в таблице 4.5.

Таблица 4.5 – Значения критической объёмной концентрации пигментов

Состав	КОКП				
	Оксид титана	Сурик железный	Оксид кобальта	Оксид хрома	Охра
Жидкое стекло	0,1152	0,1158	0,1111	0,0934	0,1331
Полисиликатный раствор	0,1211	0,1114	0,1231	0,1045	0,1419
Полисиликатный раствор с глицерином	0,1256	0,2443	0,1312	0,1202	0,1452

Установлено, что при введении в рецептуру золя кремневой кислоты и глицерина наблюдается увеличение значений КОКП по сравнению контрольным составов (таблица 4.5). При использовании полисиликатных растворов значения критической объёмной концентрации пигментов(КОКП) также возрастают по сравнению с контрольными составами независимо от вида пигмента. Так, значения КОКП (пигмент TiO_2) полисиликатного раствора с глицерином

составили 0,1256, сурик железный - 0,2443, оксид хрома – 0,1202, оксид кобальта – 0,1312, а при использовании охры – 0,1452.

Также экспериментально определяли КОКП различных красочных составов на основе полисиликатного раствора в зависимости от суммарного содержания пигмента и наполнителя. Результаты исследований представлены на рисунке 4.9.

Из анализа расчётных (таблица 4.4) и экспериментальных (рисунок 4.9) данных видно, что различное соотношение пигмента и наполнителей влияют на объёмное содержание частиц наполнителей и пигмента. Так, значение КОКП (состав 1) составляет 0,146, а у составов № 2 и №3 – 0,135 и 0,122 соответственно. Поэтому для дальнейших исследований принимали состав 1 (оксид титана : микрокальцит : микротальк - 1 : 1,5 : 5,5).

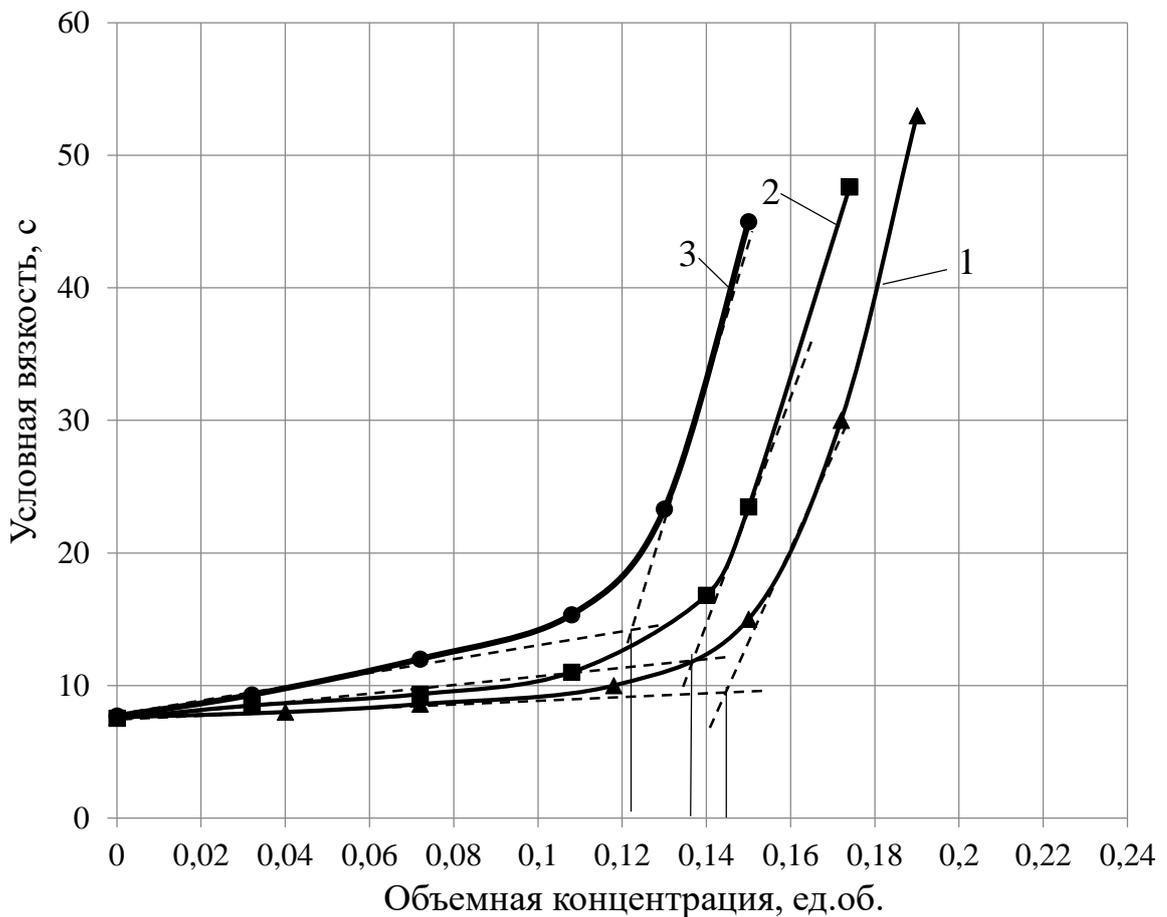


Рисунок 4.9 – Зависимость вязкости от объёмной концентрации пигментов и наполнителей: 1 – состав 1; 2 – состав 2; 3 – состав 3

На рисунках 4.10-4.11 представлена зависимость вязкости от объёмной концентрации пигмента и наполнителя (состав 1). Как видно из полученных данных, при наполнении в интервале примерно $0 < \varphi < 0,08$ увеличение вязкости незначительно, полимерная матрица лишь частично переходит в плёночное состояние. При малой концентрации пигмента (наполнителя) граничные слои удалённых друг от друга частиц не представляют собой выделенной в объёме материала самостоятельной фазы, способной оказывать влияние на его свойства. При дальнейшем наполнении ($\varphi > 0,08$) происходит значительное изменение соотношения объёмной и плёночной фаз матрицы, наблюдается резкое повышение вязкости состава [71].

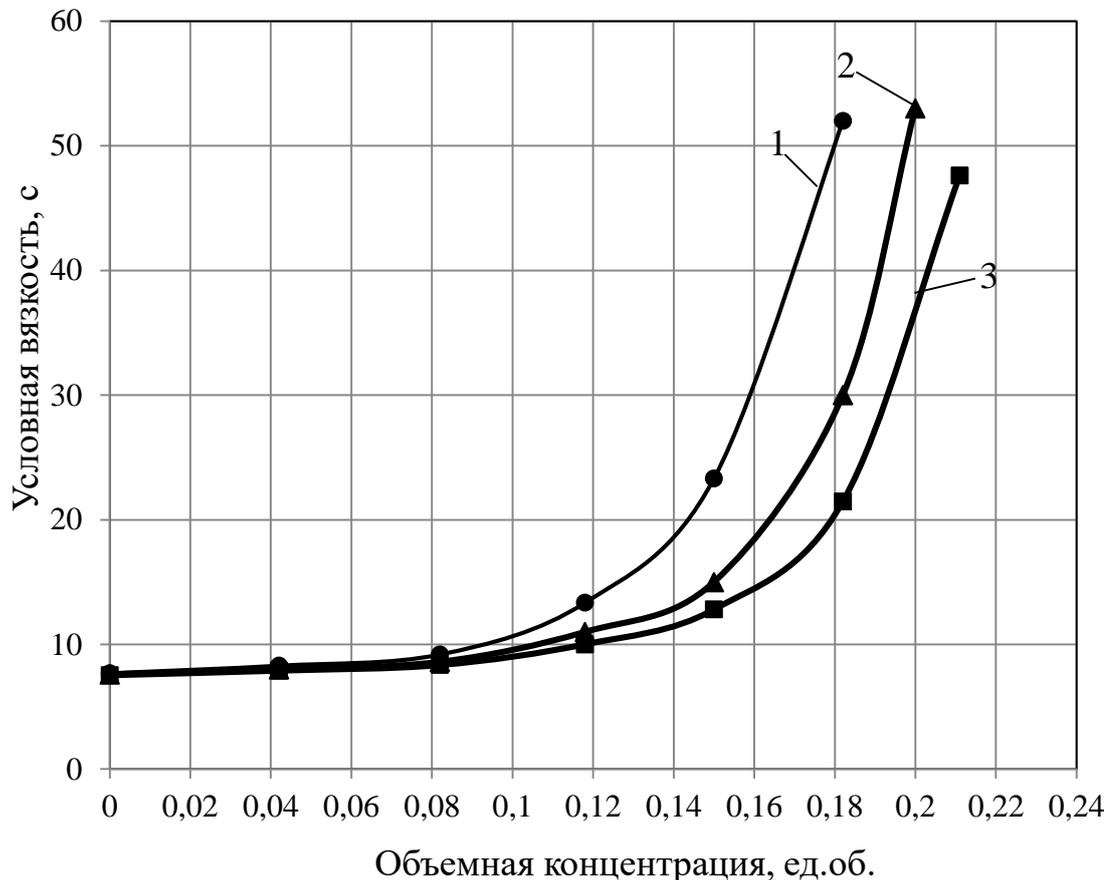


Рисунок 4.10 – Зависимость вязкости составов от содержания пигмента и наполнителя: 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

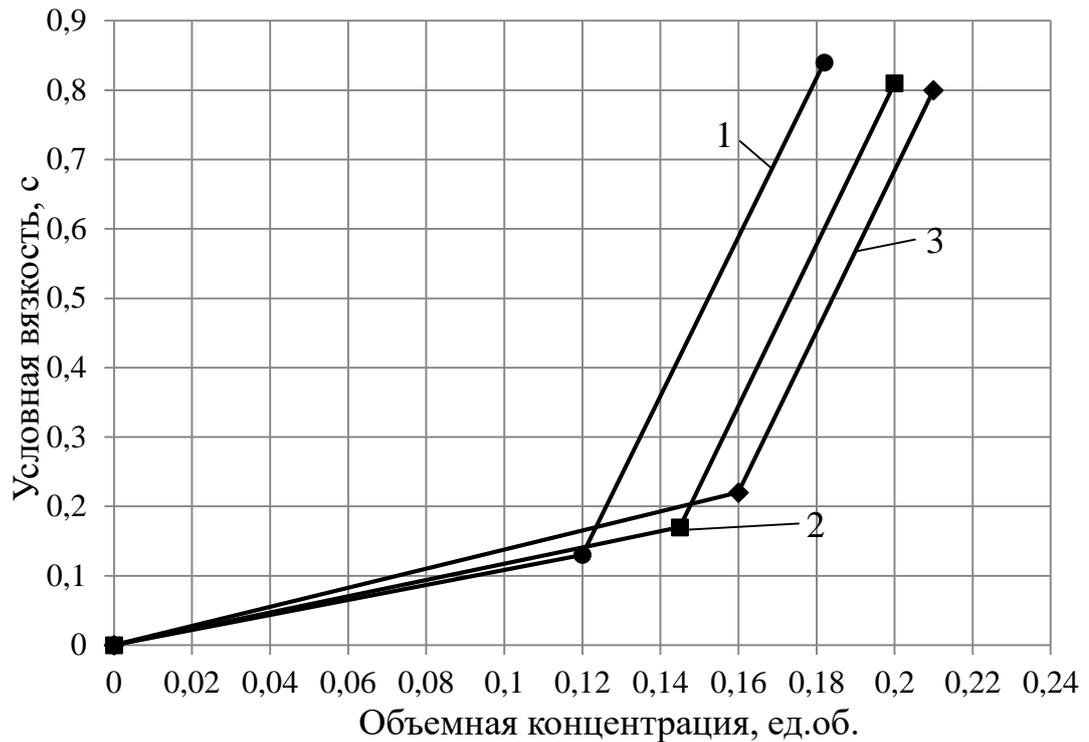


Рисунок 4.11 – Зависимость логарифма вязкости связующих от объёмной доли пигмента и наполнителя: 1 – жидкое стекло; 2 – полисиликатный раствор; 3 – полисиликатный раствор с глицерином

Результаты эксперимента показывают, что при применении полисиликатного связующего значение КОКП выше по сравнению с жидким стеклом. Так, значение КОКП при применении полисиликатного связующего с глицерином составляет 0,16, а при применении жидкого стекла – 0,12.

Применяемая объёмная концентрация пигмента (ОКП) в составах ниже КОКП, полученного экспериментально. Процентное отношение ОКП/КОКП называют коэффициентом лакокрасочной системы. Коэффициенты лакокрасочных систем (ОКП/КОКП): при использовании в качестве связующего жидкого стекла составило 46 %, а при использовании полисиликатных растворов – 53 %.

Определяли степень перетира красочного состава по ГОСТ 6589. В качестве оборудования использовался лабораторный смеситель УДИМ-1П (1200 об./мин). Процесс диспергирования длился 40 минут. Установлено, что степень перетира краски на основе жидкого стекла составила 65 мкм, а на основе полисиликатного

раствора – 57 мкм. Для улучшения перетира краски было предложено вводить 1,5 % триполифосфата натрия (ТПФ). Присутствие диспергатора в составе увеличивает сегментационную устойчивость и оптимизирует реологические свойства композиции [94]. Увеличение содержания диспергатора более 2 % отрицательно влияет на процессе отверждения и полимеризации покрытия. Для состава с диспергатором ТПФ на основе жидкого стекла степень перетира по «клину» составляет 45 мкм, на основе полисиликатного раствора – 35 мкм.

4.2 Исследование межфазного взаимодействия в золь-силикатных красках

Плёнкообразователи и вспомогательные вещества, адсорбируясь на поверхности пигментов и наполнителей, образуют граничные межфазные слои, отличающиеся по структуре и свойствам от исходного плёнкообразователя. Эти межфазные прослойки влияют на многие свойства лакокрасочных материалов. Как и любая коллоидная система, ЛКМ имеют запас поверхностной энергии Гиббса, определяемой поверхностным натяжением пигмента σ и площадью межфазной поверхности S [77].

Поверхностная энергия Гиббса пигментной фазы воздействует на окружающие её молекулы плёнкообразователя как в жидких системах, так и в покрытиях. Наиболее распространённым случаем этого воздействия является адсорбционное взаимодействие поверхности пигментов с плёнкообразователями, играющее решающую роль в создании высокодисперсных и стабильных красочных систем. Мерой адсорбционного взаимодействия является работа адгезии между фазами, количественно определяемая термодинамическим уравнением Дюпре – Юнга:

$$W_a = \sigma(1 + \cos \theta) . \quad (4.8)$$

где W_a – работа адгезии;

σ – поверхностное натяжение;

θ – равновесный краевой угол смачивания.

Работа смачивания определялась соотношением:

$$W_{cm} = \sigma \cos \theta. \quad (4.9)$$

Работа когезии определяли по уравнению:

$$W_k = 2\sigma. \quad (4.10)$$

Смачивание характеризовали коэффициентом смачивания S и определяли отношением работы адгезии к работе когезии (относительная адгезия):

$$S = \frac{W_a}{W_k}. \quad (4.11)$$

Дополнительно определяли коэффициент растекания f , так как от этого параметра зависят блеск, ровность поверхности покрытия, наличие или отсутствие кратеров, шагрени. Коэффициент растекания f определяли по формуле:

$$f = W_a - W_k. \quad (4.12)$$

Связь между работой адгезии и работой смачивания определялась соотношением:

$$W_a = W_{cm} + \sigma_{ж-з}. \quad (4.13)$$

В соответствии с уравнением (4.9) параметром, определяющим работу адгезии, является способность полимерного плёнкообразователя смачивать пигментные частицы.

Исходя из вышесказанного, в работе исследовалось способность полисиликатного связующего смачивать поверхность пигмента (наполнителя).

Была рассчитана работа адгезии жидкого стекла и полисиликатного раствора к пигменту (наполнителю). Исследования выполнены с использованием оборудования на базе Центра Высоких Технологий БГТУ им. В.Г. Шухова. Краевой угол смачивания определяли на приборе KRUSS DSA-30 (рисунок 4.12). Для определения краевого угла смачивания были заформованы таблетки диаметром 40 мм из смеси пигмента и наполнителя (состав 1) с помощью автоматического гидравлического пресса Vaneox — 40t automatic с давлением в

18 тонн за 11 секунд. Порошок прессовали в сухом состоянии, без дополнительной обработки. Поверхностное натяжение растворов определяли сталагмометрическим методом.

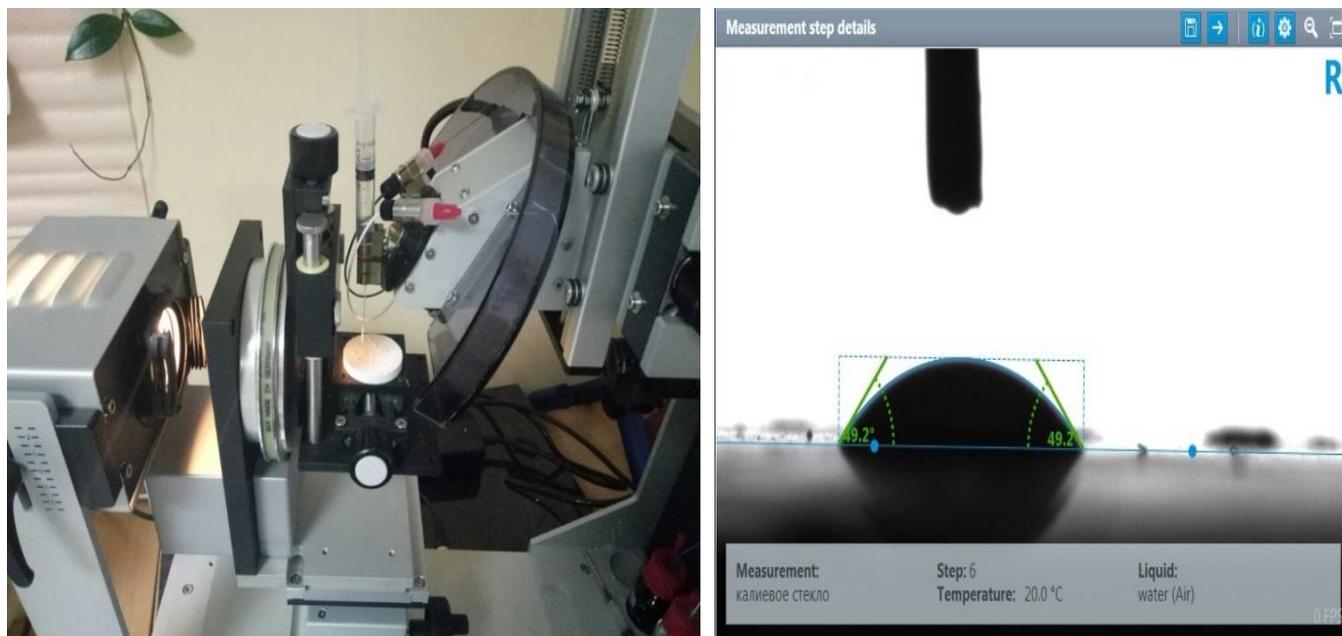


Рисунок 4.12 – Прибор для измерения краевого угла смачивания KRUSS DSA30

При определении краевого угла смачивания было установлено, что капли из натриевого стекла на поверхности образца образовывали угол намного больше, чем калиевого, и в течение 5 минут держались на поверхности без изменений, в то время как капли из калиевого стекла на полсекунды сохраняли форму, а затем расплывались. Капли на основе натриевого полисиликатного раствора быстрее впитывались в материал, образуя пирамидную форму.

Результаты исследований и расчётов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6 – Работа адгезии полисиликатного связующего к наполнителю (пигмент)

Наименование	Поверхностное натяжение, мН/м	Угол смачивания, °	Работа адгезии, мН/м	Работа смачивания, мН/м
Вода	72,8	46,2	123,18	50,38

Связующее				
Калиевое жидкое стекло	55,22	53,9	87,74	32,52
Калиевый полисиликатный раствор (15 % Nanosil20)	64,06	51,6	103,85	39,78
Калиевый полисиликатный раствор с глицерином	59	48	98,0	39,3
Натриевое жидкое стекло	51,66	74,7	65,3	13,64
Натриевый полисиликатный раствор (15 % Nanosil20)	55,22	62,5	80,73	25,51

Анализ данных, приведённых в таблице 4.6, свидетельствует, что для калиевого полисиликатного раствора характерна большая работа адгезии к наполнителю (пигменту), составляющая 103,85 мН/м, в то время как работа адгезии калиевого жидкого стекла - 87,74 мН/м. Аналогичные закономерности наблюдаются при применении натриевого жидкого стекла и натриевого полисиликатного раствора. Для калиевого полисиликатного раствора характерна и большая работа смачивания, составляющая 39,78 мН/м. Установлено, что введение глицерина приводит к некоторому уменьшению угла смачивания. Наличие более полного смачивания поверхности наполнителя и пигмента в случае применения калиевого полисиликатного раствора способствует формированию более плотной структуры покрытия и повышению физико-механических свойств.

Об этом свидетельствуют данные об изменении прочности при растяжении плёнок на основе красочных составов (рисунок 4.13).

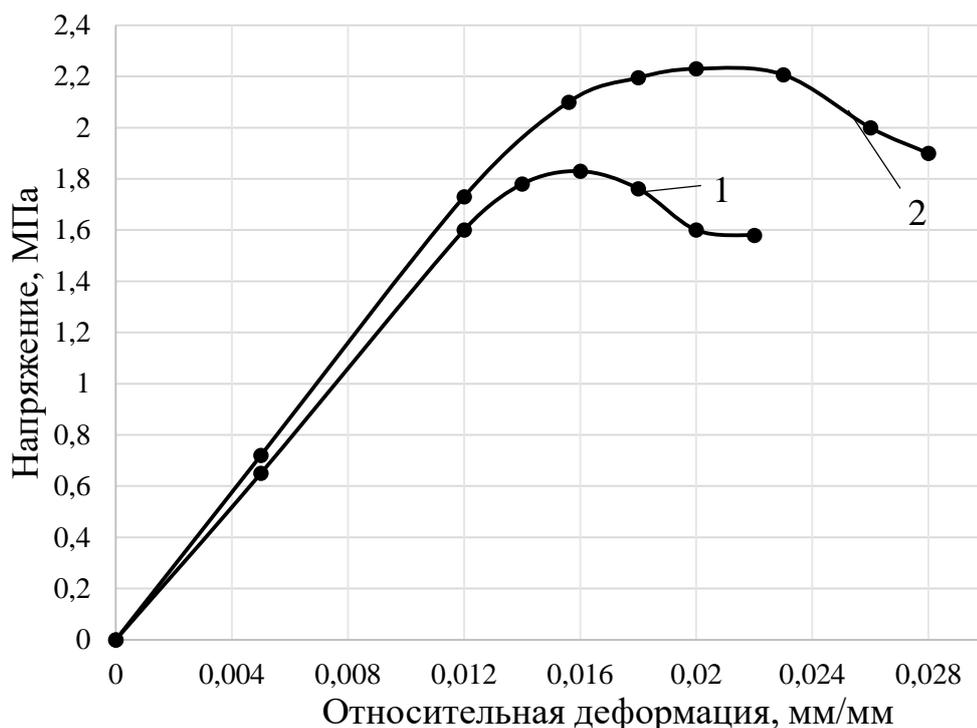


Рисунок 4.13 – Диаграмма "напряжение-деформация" для плёнок на основе:
1 – силикатной краски; 2 – золь-силикатной краски

Прочность при растяжении плёнок краски на основе золь-силикатной краски составляет $R_p=2,30$ МПа, а на основе силикатной – 1,86 МПа. Плёнки на основе золь-силикатной краски характеризуются большей растяжимостью, составляющей 0,028 мм/мм, в то время как основе силикатной краски – 0,023 мм/мм. Модуль упругости плёнки краски на основе силикатной краски составляет $E=0,130 \cdot 10^4$ МПа, а на основе золь-силикатной – $0,144 \cdot 10^4$ МПа.

4.3 Реологические и технологические свойства золь-силикатной краски

Реологические свойства лакокрасочных материалов (ЛКМ) определяют такие важные технологические свойства, как образование плотных пигментных осадков, способность к нанесению кистью, образование потёков, розлив. От реологических показателей лакокрасочных материалов зависит качество получаемых покрытий в исходном состоянии, что определяет их надёжность в эксплуатации. Поэтому направленное регулирование реологических свойств

материалов является одним из путей получения покрытий с заданными свойствами [77, 153].

В ходе исследования определили условную вязкость и розлив красок. Также определили время высыхания по ГОСТ 19007-73. В качестве подложки применяли цементно-песчаный раствор. Результаты исследований представлены в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Технологические свойства золь-силикатной краски

Вид краски	Вязкость краски, с	Время розлива, мин.	Розлив, балл	Время высыхания на цементной подложке, мин., до степени	
				3	5
Силикатная краска	21,47	7 мин. 20 с	9	23 мин. 40 с	36 мин. 20 с
Золь-силикатная краска	23,31	8 мин. 40 с	9	28 мин. 55 с	39 мин.
Золь-силикатная краска с глицерином	22,45	6 мин. 15 с	9	30 мин.	41 мин. 30 с

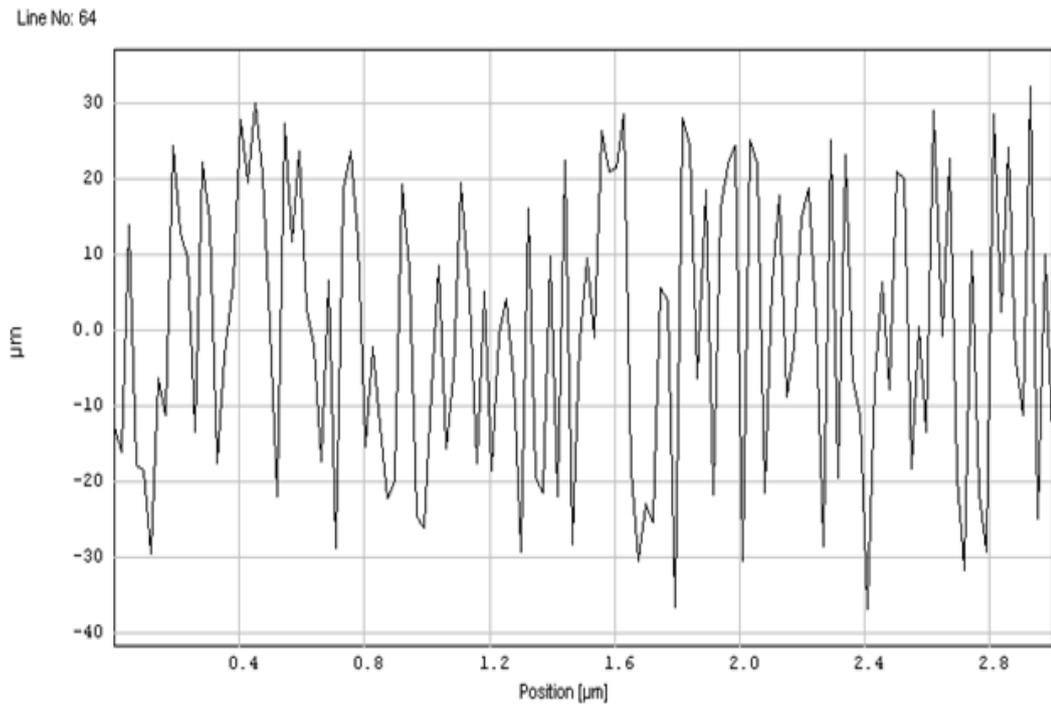
Анализ данных, приведённых в таблице 4.7, свидетельствует, что силикатные краски на основе полисиликатных растворов характеризуется большим временем розлива. Так, время для розлива краски на основе калиевого стекла составляет 7 минут 20 секунд, а для краски на основе полисиликатных растворов 8 минут 40 секунд. При введении глицерина в полисиликатную краску время розлива уменьшается на 14,7 % и составляет 6 минут 15 секунд.

Также выявлено, что время высыхания на цементно-песчаной подложке лакокрасочных составов на основе полисиликатных растворов больше по сравнению с красками на основе калиевого жидкого стекла. Так, время высыхания покрытий на основе силикатной краски до степени 5 составляет 36 минут 20 секунд, а на основе золь-силикатной краски – 39 минут.

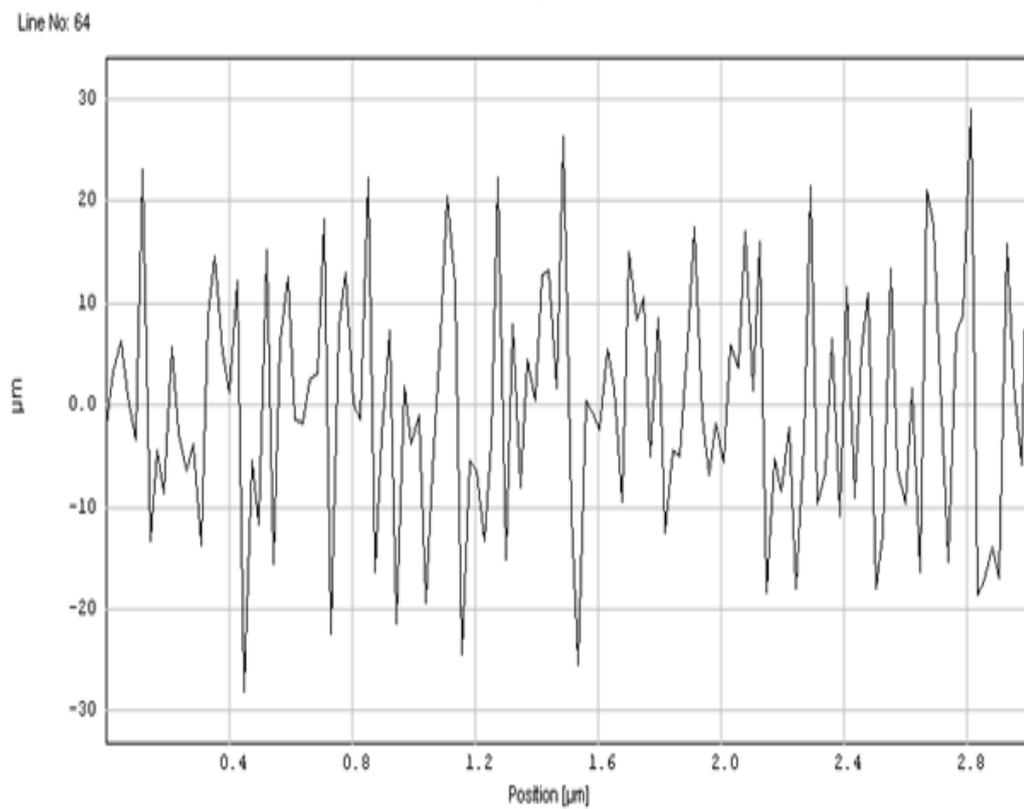
Выявлен водоудерживающий эффект от введения глицерина. Для исследования водоудерживающей способности красок в качестве пористой поверхности применяли фильтровальную бумагу. При нанесении капли краски на фильтровальную бумагу диаметром $d_{кр}$ водная фаза образует кружок вокруг капли диаметром $d_{ф}$. Диаметр этого кружка характеризует степень проникновения водной фазы в подложку. По отношению $d_{ф}/d_{кр}$ можно судить о водоудерживающей способности краски. Анализ результатов проведённых исследований свидетельствует, что значения $d_{ф}/d_{кр}$ для золь-силикатной краски (без глицерина) составляет 1,45, а для краски с глицерином – 1,06, что свидетельствует о большей водоудерживающей способности золь-силикатной краски с добавкой глицерина, что улучшает розлив краски.

Реологические свойства красочных составов определяют формирование качества внешнего вида покрытий. Под качеством внешнего вида понимается наличие включений, волнистость, меление и т.д. В связи с этим в работе изучались закономерности формирования качества поверхности покрытий на основе краски с полисиликатным плёнкообразующим. Качество внешнего вида покрытий оценивали по шероховатости поверхности.

Для оценки локальной структуры поверхности покрытий применяли методы сканирующей зондовой микроскопии (СЗМ) [64, 80, 124, 150]. Обработка полученных изображений осуществлялась с помощью программного обеспечения SPIP Image Metrology и заключалась в анализе параметров шероховатости поверхности: R_y — размах высот (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля), R_a — средняя арифметическая шероховатость, R_q — среднее квадратичное отклонение, R_z — шероховатость поверхности по выбранным десяти максимальным высотам и впадинам (среднее абсолютное значение пяти наивысочайших пиков и пяти самых глубоких впадин. Результаты исследований приведены на рисунках 4.14-4.15.



а



б

Рисунок 4.14 – Шероховатость поверхности силикатных покрытий: а – на основе калиевого жидкого стекла; б – на основе калиевого полисиликатного раствора.

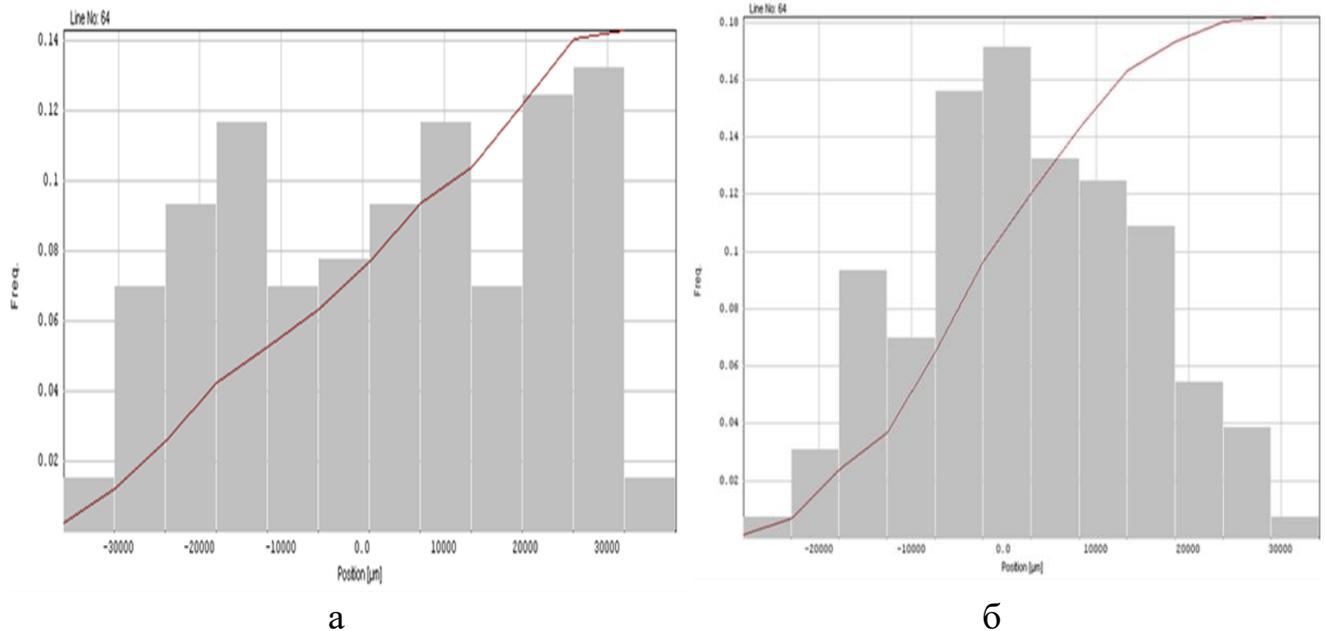


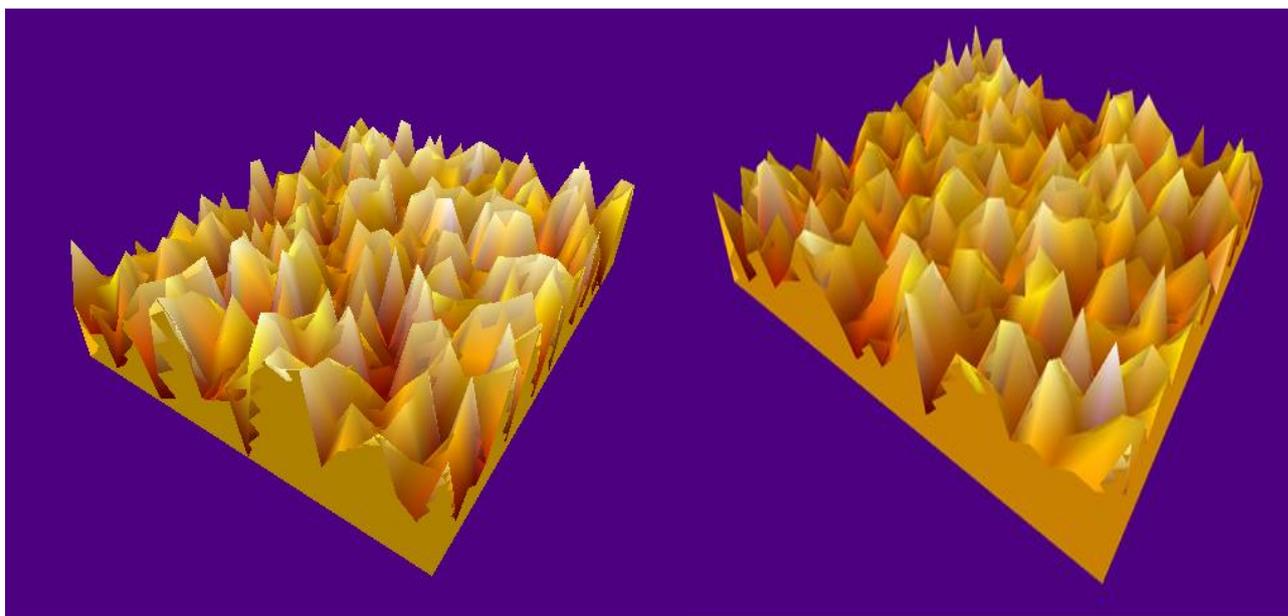
Рисунок 4.15 – Гистограмма распределения шероховатости поверхности покрытий: а – на основе калиевого жидкого стекла; б – на основе калиевого полисиликатного раствора

Установлено, что шероховатость поверхности покрытий на основе калиевого жидкого стекла составляет $R_a = 16,21$ мкм, а на основе калиевого полисиликатного раствора – 10,88 мкм.

Максимальный перепад шероховатости поверхности покрытий на основе силикатной краски составляет 65,5 мкм, а для покрытий на основе золь-силикатной краски – 57,2 мкм. Для покрытий на основе золь-силикатной краски характерно более равномерное распределение шероховатости поверхности (рисунок 4.15, б).

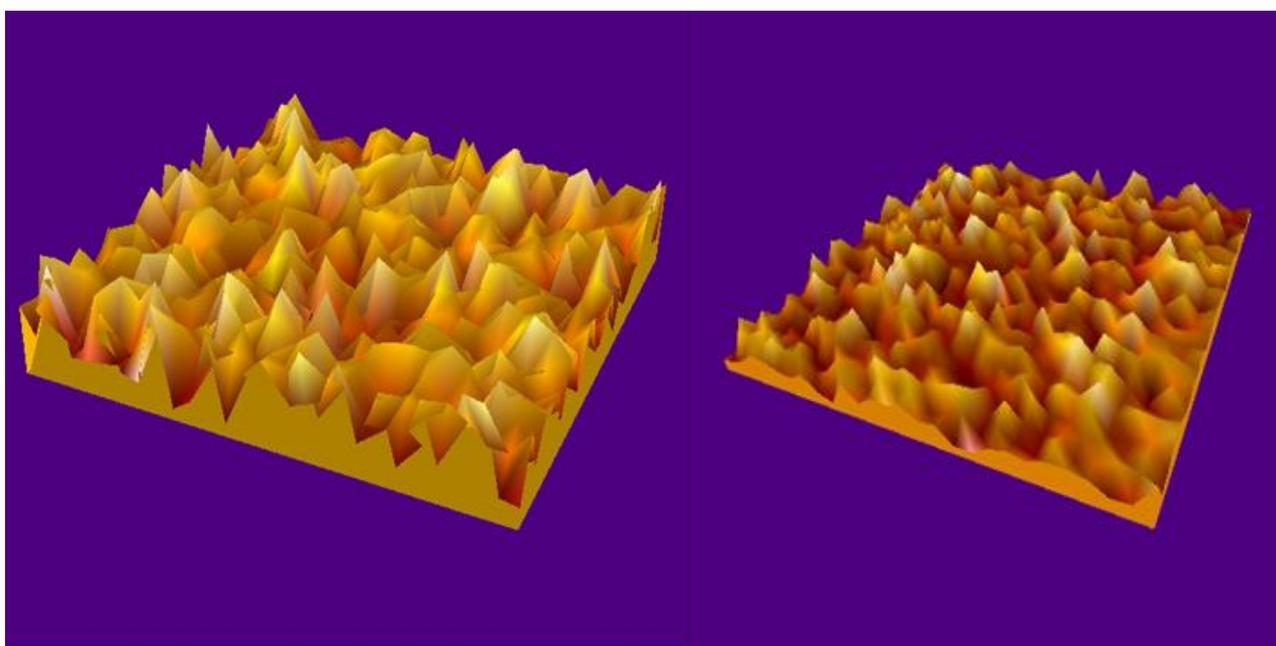
Данные, приведённые на рисунках 4.16, 4.17, свидетельствуют, что изображение поверхности покрытий имеет вид развитой хаотичной структуры, отличающейся друг от друга показателем шероховатости поверхности R_a , R_y .

Установлено, что значение шероховатости поверхности на основе силикатной краски составляет $R_a = 9,1$ мкм, а на основе золь-силикатной краски – 6,2 мкм (рисунок 4.16-4.17).



а

б



в

г

Рисунок 4.16 – Трехмерные изображение поверхности покрытий на основе: а – калиевого жидкого стекла; б – калиевого полисиликатного раствора; в – натриевого жидкого стекла; г – натриевого полисиликатного раствора

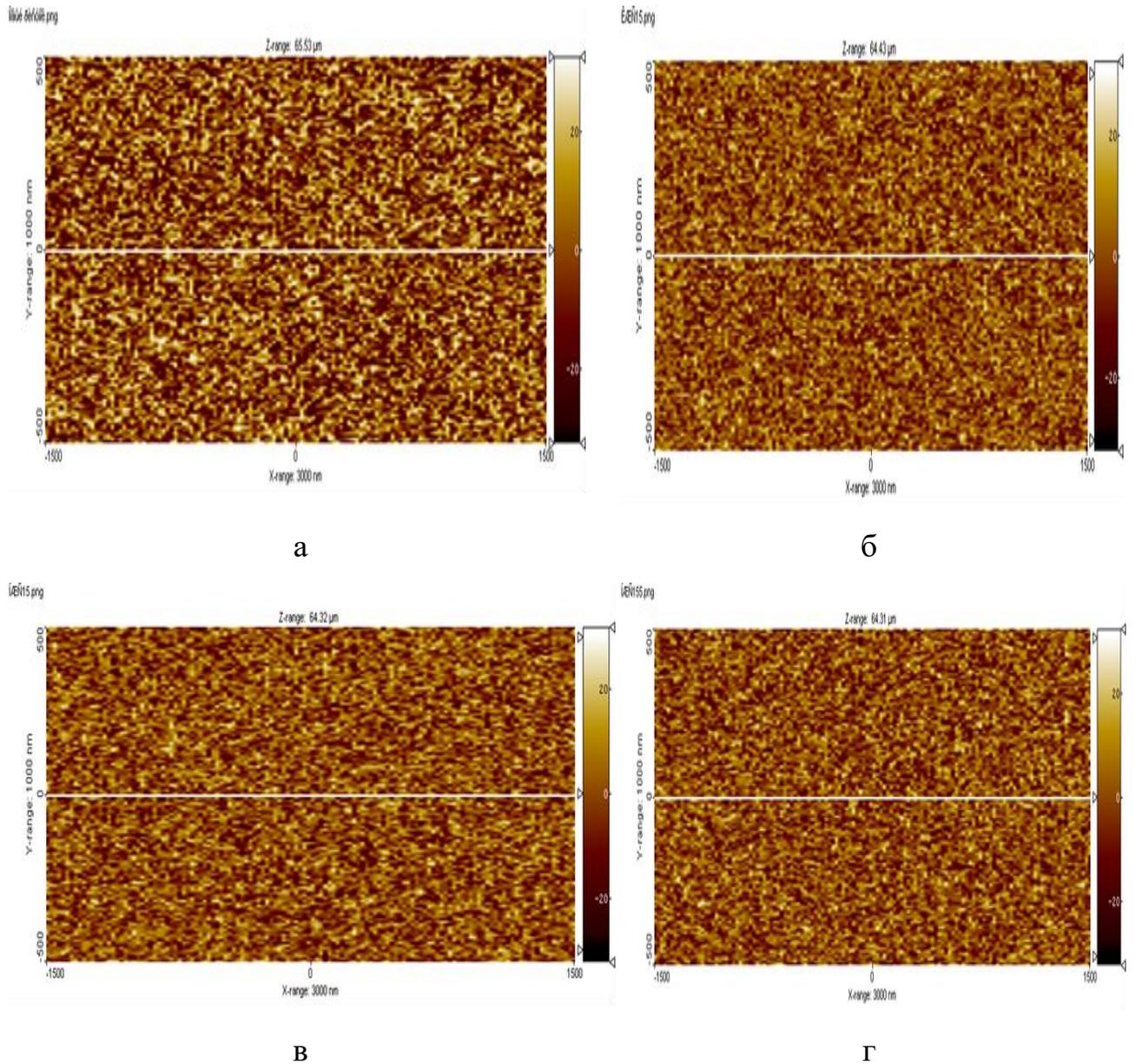
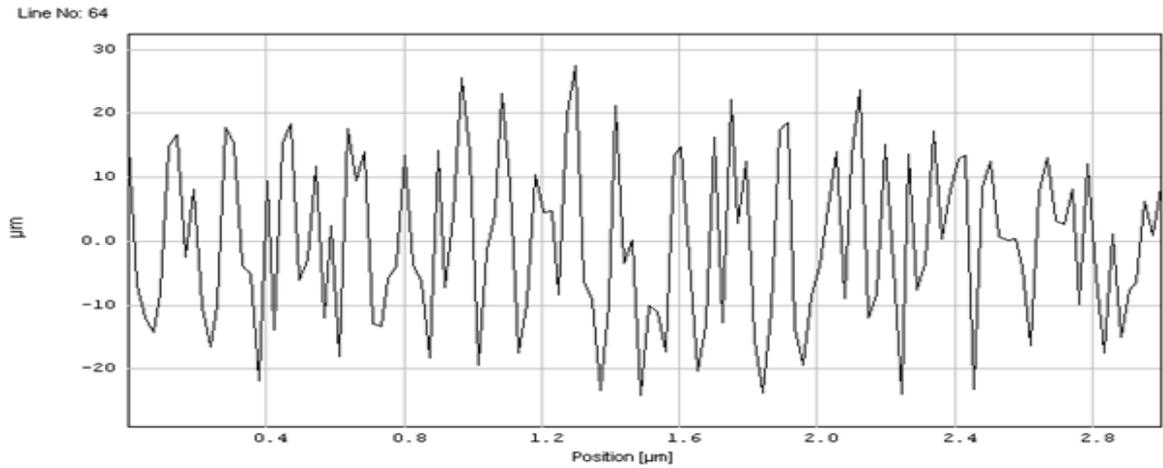
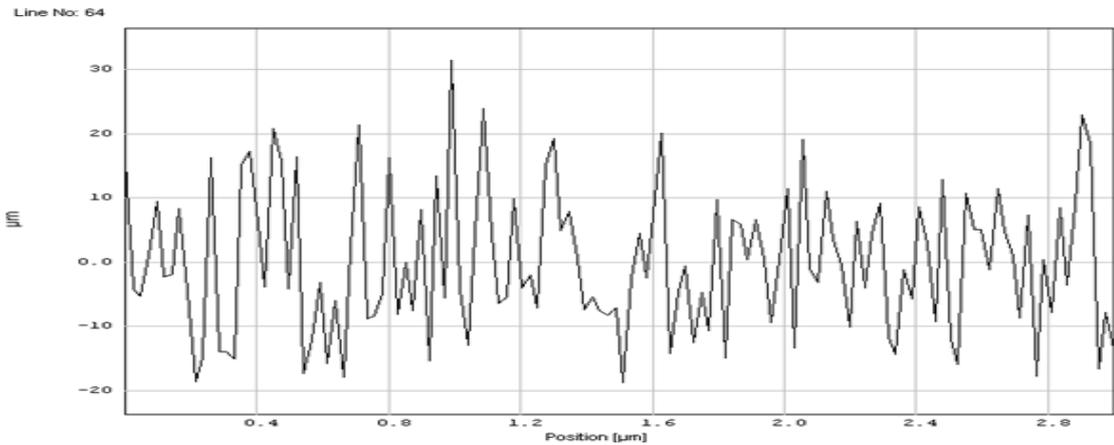


Рисунок 4.17 – Изображение поверхности покрытий на основе: а – калиевого жидкого стекла; б – калиевого полисиликатного раствора; в – натриевого жидкого стекла; г – натриевого полисиликатного раствора

Для покрытий на основе натриевого жидкого стекла самая высокая относительная частота соответствует значению высоты профиля от 15 до 20 мкм, а для покрытий на основе натриевого полисиликатного раствора – от 0 до 5 мкм (рисунок 4.18-4.19).

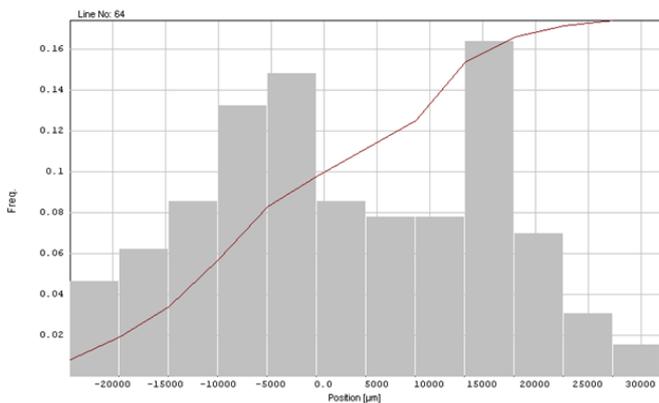


а

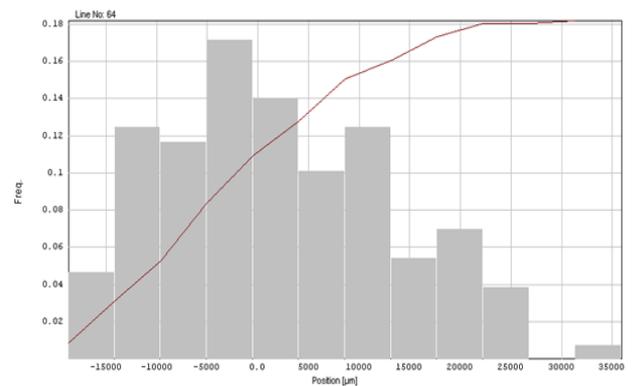


б

Рисунок 4.18 – Шероховатость поверхности силикатных покрытий: а – на основе натриевого жидкого стекла; б – на основе натриевого полисиликатного раствора.



а



б

Рисунок 4.19 – Гистограмма распределения шероховатости поверхности покрытий: а – на основе натриевого жидкого стекла; б – на основе натриевого полисиликатного раствора

Полученные гистограммы распределения высот демонстрируют смещение распределения в сторону больших значений от среднего.

При введении глицерина в состав краски было выявлено, что уменьшается шероховатость поверхности покрытий, что способствует повышению качества их внешнего вида. Об этом свидетельствует анализ данных, приведённых в рисунке 4.20. Шероховатость поверхности покрытия на основе натриевой золь силикатной краски – $R_a = 11,3$ мкм, а на основе золь-силикатной краски с добавкой глицерина – 9,1 мкм.

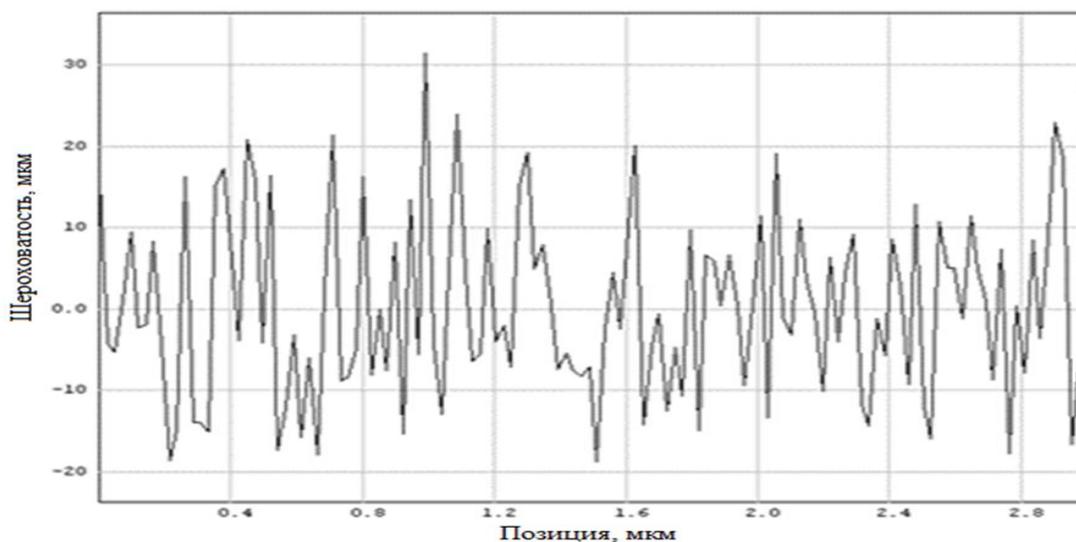


Рисунок 4.20 – Шероховатость поверхности золь силикатной краски с глицерином

Качество внешнего вида поверхности покрытий, образуемой золь-силикатной краской, в соответствии с ГОСТ 9.032-74* "Единая система защиты с коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы, технические требования и обозначения" оценивается IV классом, с применением в рецептуре глицерина – также IV классом.

Выводы по главе 4

1. Разработана рецептура золь силикатной краски, предназначенной для отделки наружных и внутренних стен зданий. Рассчитана оптимальная степень наполнения. Установлено, что значения критической объёмной концентрации

пигмента (наполнителя) (КОКП) при применении полисиликатного раствора в качестве плёнкообразователя меньше по сравнению с жидким стеклом.

2. Установлено, что применение в золь-силикатных красках в качестве наполнителя микрокальцита способствует получению более высокой когезионной прочности покрытий, обусловленное увеличением вклада дисперсионных сил в системе «наполнитель-связующее». На основании термодинамических критериев (критическое поверхностное натяжение, постоянная Гамакера) оптимизирован состав наполнителя для золь-силикатной краски. Установлено, что между значением энергии взаимодействия между частицами наполнителя (постоянной Гамакера) и прочностью при растяжении покрытий существует линейная зависимость.

3. Исследовано межчастичное взаимодействие между полисиликатным связующим и пигментом (наполнителем). Выявлено, что для полисиликатного раствора характерна большая работа смачивания и адгезии к наполнителю (пигменту). Введение глицерина приводит к увеличению коэффициента смачивания.

4. Выявлено, что силикатные краски на основе полисиликатных растворов характеризуется большим временем розлива и временем высыхания. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что для покрытий на основе золь-силикатной краски характерно более равномерное распределение шероховатости поверхности. Шероховатость поверхности покрытия на основе золь-силикатной краски составляет $R_a = 9,1$ мкм, а на основе золь-силикатной краски с добавкой глицерина – 6,2 мкм. Качество внешнего вида поверхности покрытий на основе золь-силикатной краски оценивается IV классом,

5. Установлено повышение трещиностойкости покрытий на основе золь-силикатной краски. Покрытия на основе золь-силикатной краски характеризуются более высокой прочностью при растяжении, более высокой предельной растяжимостью. Прочность при растяжении покрытий составляет $R_p = 2,3$ МПа, предельная растяжимость 0,028 мм/мм.

Глава 5. Эксплуатационная стойкость покрытий на основе золь-силикатной краски

5.1 Длительная прочность покрытий на основе золь-силикатной краски

Для изучения условий разрушения покрытий под действием внутренних напряжений необходимо знать не только значения прочности при кратковременных испытаниях, но и временные зависимости прочности.

Разрушение твёрдых тел под действием внутренних напряжений происходит при достижении критического напряжения не мгновенно, а постепенно, по мере накопления в образцах необратимых изменений, процесс разрушения носит не критический, а кинетический характер [118].

Таким образом, условие разрушения покрытий под действием внутренних напряжений должно рассматриваться с учётом временной зависимости прочности покрытия, т.к. внутренние напряжения длительное время воздействуют на материал покрытия.

Температурно-временная зависимость прочности лакокрасочных материалов может быть описана уравнением Журкова С.Н. [36-38]:

$$\tau = \tau_o \exp[(U_o - \gamma\sigma) / RT], \quad (5.1)$$

где γ – структурно-чувствительный фактор, характеризующий перенапряжение связей в структуре материала;

U_o – энергия активации процесса разрушения;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура, К.

Для определения длительной прочности образцы размером 10×30 мм вырезали из свободной лакокрасочной плёнки. Для оценки параметров U_o , γ проводили серии экспериментов измерения долговечности при различных температурах и напряжениях [65].

Испытания проводились при температурах 293, 313 и 333 К. Определение U_o , γ , τ_o выполняли графическим методом. Взяв за основу веер прямых в координатах $\lg \tau - \sigma$, находили точку пересечения ординаты с графиком $\lg \tau(\sigma)$ и использовали их для построения второго веера прямых в координатах $\lg \tau - 1/T$ при фиксированных значениях σ . По наклону полученных прямых вычисляли энергию активации процессов разрушения $U_o - \sigma$. Экстраполируя к $\sigma = 0$, получали значение U_o и по наклону прямых определяли значение γ [65].

На рисунках 5.1-5.3 в полулогарифмических координатах приведена экспериментальная зависимость длительной когезионной прочности покрытий от величины напряжений и температуры для исследуемых покрытий. Значения структурно-чувствительного фактора и энергии активации процесса разрушения покрытий приведены в таблице 5.1.

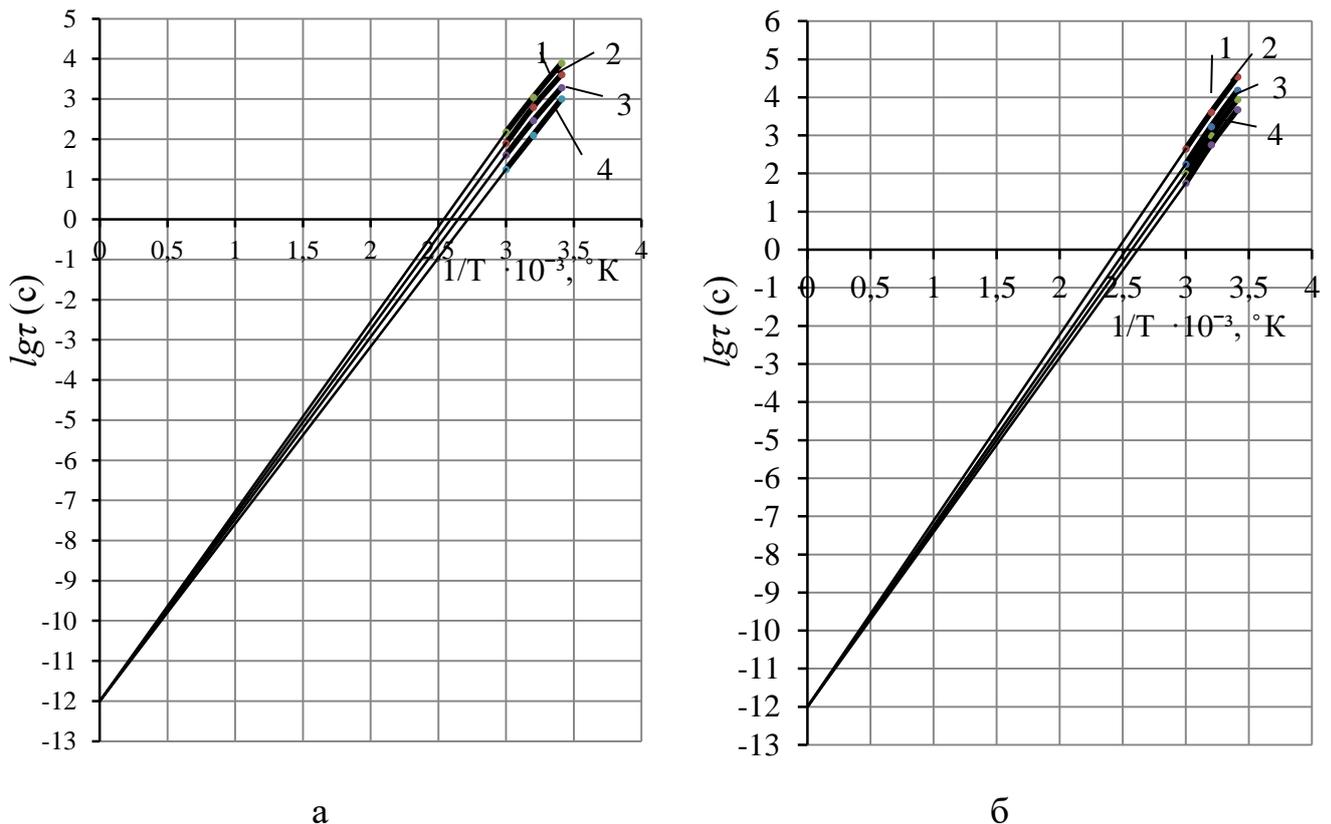
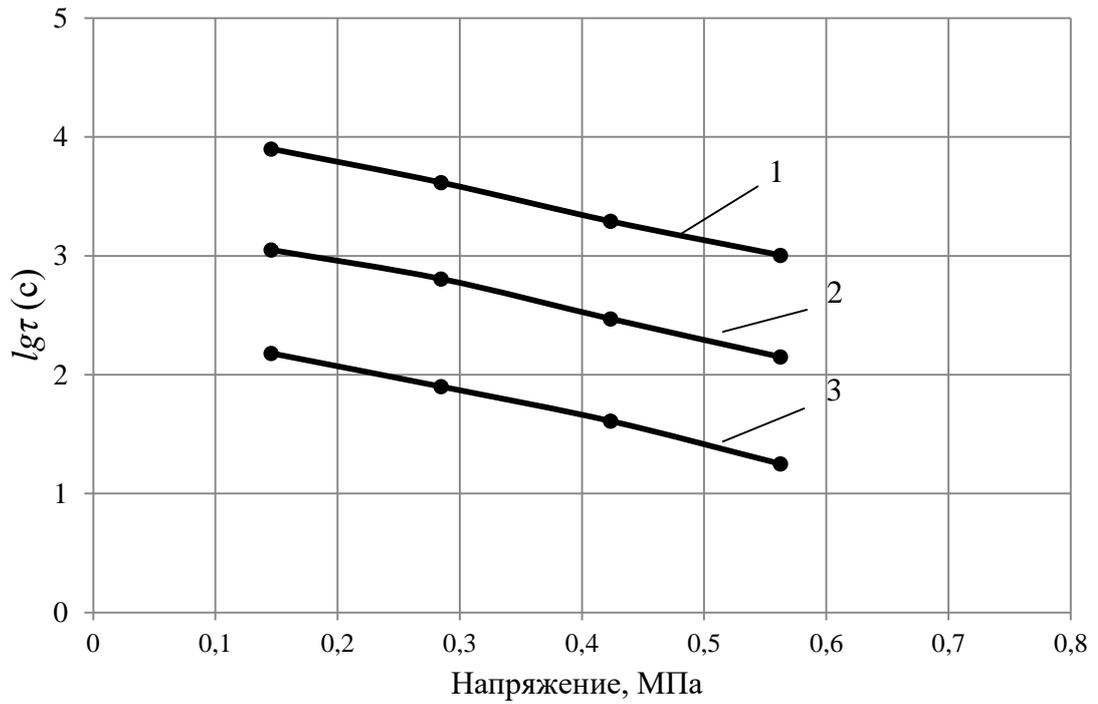
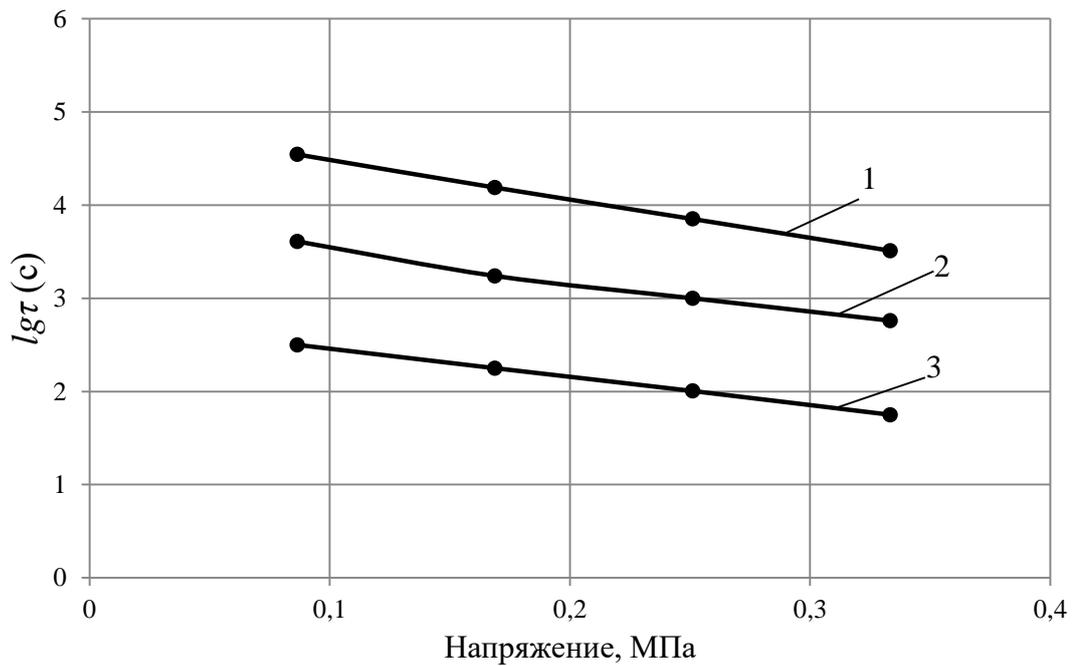


Рисунок 5.1 – Температурная зависимость $\lg \tau$ (с): а – покрытие на основе силикатной краски; б – покрытие на основе золь-силикатной краски: 1 – напряжение $\sigma = 0,14$ МПа; 2 – напряжение $\sigma = 0,28$ МПа; 3 – напряжение $\sigma = 0,42$ МПа; 4 – напряжение $\sigma = 0,56$ МПа



а)



б)

Рисунок 5.2 – Зависимость длительной прочности покрытий от напряжений:
 а – покрытие на основе силикатной краски; б – покрытие на основе золь -
 силикатной краски :1 – при температуре 293 К; 2 – при температуре 313 К, 3 – при
 температуре 333 К

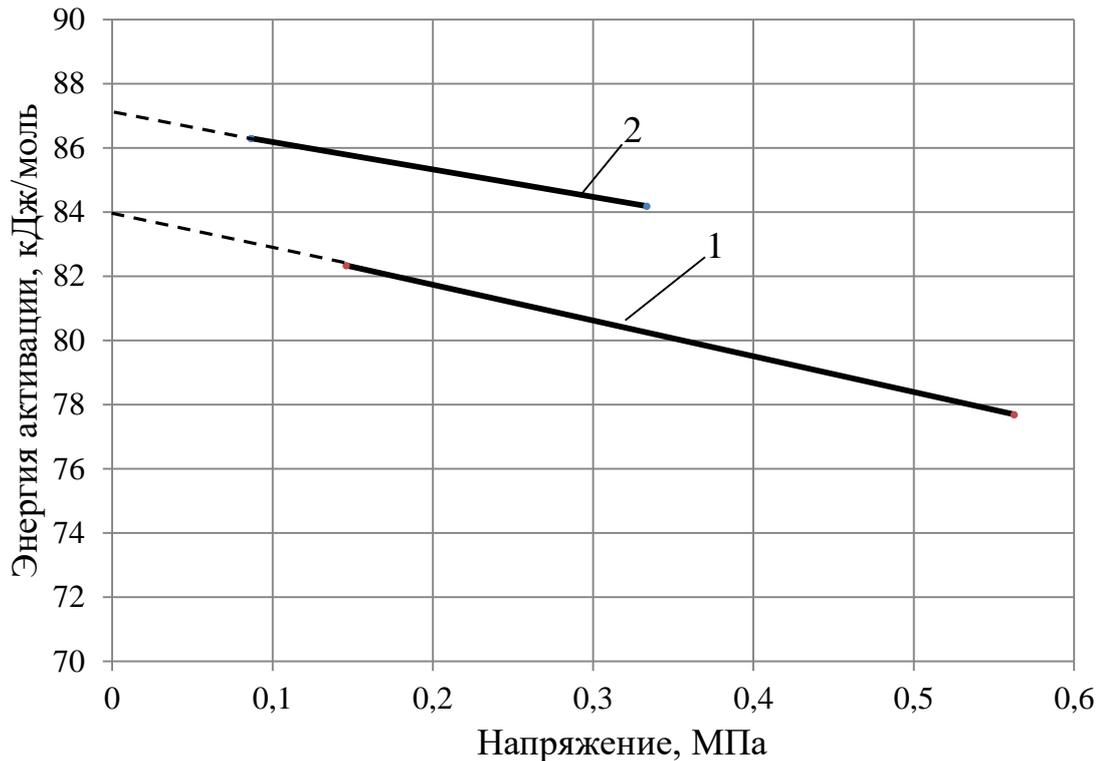


Рисунок 5.3 – Значения энергии активации процесса разрушения покрытий в зависимости от напряжений: 1 – покрытие на основе силикатной краски; 2 – покрытия на основе золь-силикатной краски

Таблица 5.1 – Значения U и γ силикатных и золь-силикатных покрытий

Вид покрытия	U_0 , кДж/моль	γ , Дж/(моль·МПа)
На основе силикатной краски	84	11,14
На основе золь-силикатной краски	87	8,55

Анализ данных таблицы 5.1 свидетельствует, что энергия активации когезионного разрушения покрытий уменьшается при увеличении напряжений, действующих на покрытия. Более высокое значение энергии активации и меньшее значение структурно-чувствительного фактора для покрытий на основе золь-силикатной краски свидетельствует об их большой прочности и долговечности.

Длительность сохранения когезионной прочности покрытий в процессе эксплуатации определяется также стойкостью к периодическому воздействию факторов среды: увлажнению-высушиванию, замораживанию-оттаиванию. В

связи с этим было оценено влияние увлажнения на изменение длительности сохранения когезионной прочности. С этой целью увлажнённые образцы плёнок подвергались растяжению. Результаты исследований приведены на рисунке 5.4.

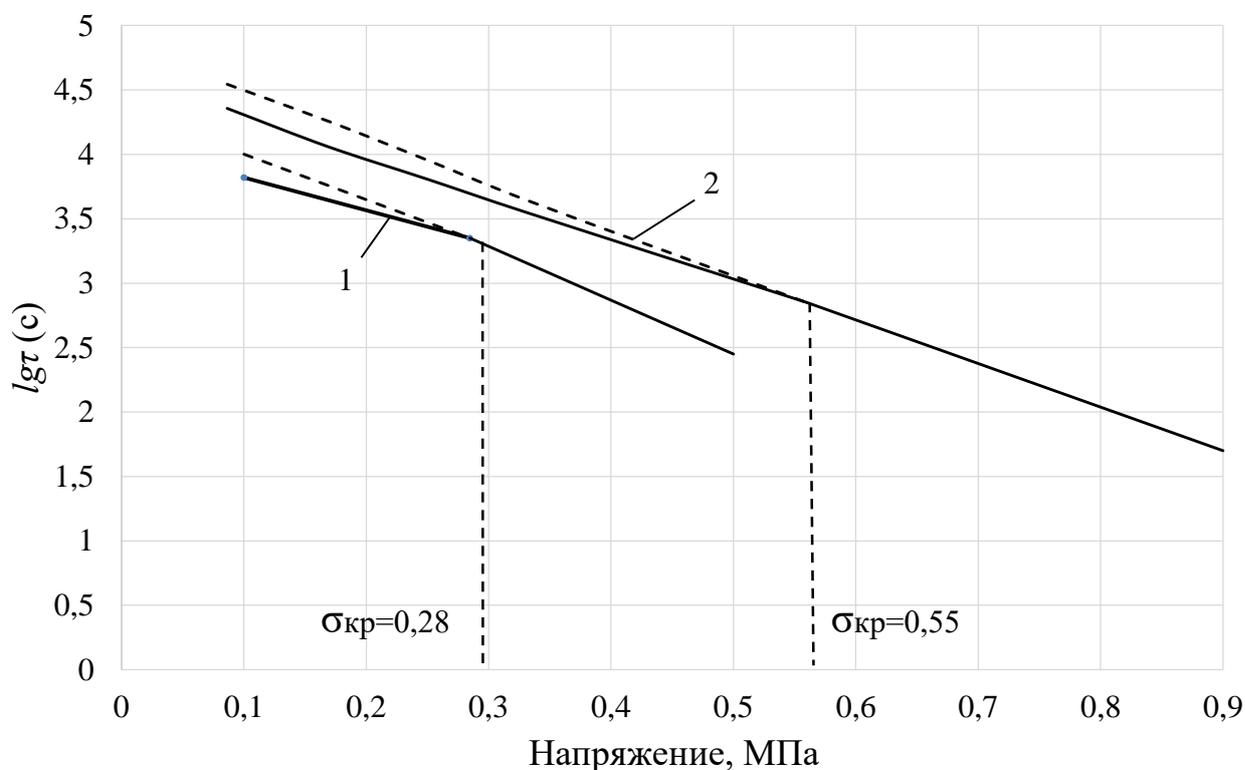


Рисунок 5.4 – Зависимость длительной прочности покрытий от напряжений в увлажнённом состоянии при температуре 293 К: 1 – покрытие на основе силикатной краски; 2 – покрытие на основе золь-силикатной краски

Анализ данных, приведённых на рисунке 5.4, свидетельствует, что при увлажнении графическая зависимость логарифма времени сохранения когезионной прочности изображается двумя прямолинейными участками. В области напряжений $\sigma > \sigma_{кр}$ наблюдается участок, совпадающий с линейной зависимостью $lg\tau(\sigma)$. При испытании покрытий, подвергающихся увлажнению, при $\sigma < \sigma_{кр}$ появляется другой участок, отклоняющийся от этой исходной кривой, что, видимо, обусловлено наложением двух процессов: термофлуктуационного накопления повреждений и действия влаги. Более высокое значение $\sigma_{кр}$, равное $\sigma_{кр}=0,55$ МПа для покрытий на основе золь-силикатной краски, свидетельствует о их большей стойкости покрытий к действию влаги [65].

5.2 Морозостойкость покрытий на основе золь-силикатной краски

В природных атмосферных условиях существенное влияние на старение покрытий оказывает отрицательная температура воздуха. При воздействии отрицательных и знакопеременных температур резко снижается адгезия покрытий, возрастают внутренние напряжения, происходит микро- и макрорастрескивание и отслаивание плёнки от подложки. Для определения стойкости покрытий к действию замораживания-оттаивания образцы были окрашены силикатной и золь-силикатной краской с промежуточной сушкой в течение 20 минут. После отверждения покрытий были проведены испытания на морозостойкость. Оценку внешнего вида покрытий проводили по ГОСТ 6992-68 «Покрытия лакокрасочные. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях». За «отказ» принималось состояние покрытия, оценённое III.3 баллами. [28]

Испытание на морозостойкость проходило по следующему режиму. Окрашенные образцы цементно-песчаного раствора после насыщения в воде помещались в морозильную камеру с температурой минус 15 °С и выдерживались 4 часа, после чего помещались в воду с температурой 20 °С на четыре часа (один цикл).

Установлено, что состояние покрытия на основе разработанного состава золь-силикатной краски после 40 циклов испытания оценено как АД2, АЗ2, что соответствует состоянию покрытия с отсутствием изменения цвета, меления, грязеудержания (рисунок 5.5, г). Покрытия на основе силикатной краски более подвержены разрушению (рисунок 5.5, в). Состояние покрытия на основе силикатной краски после 40 циклов оценено как АД3, АЗ3 (таблица 5.2).

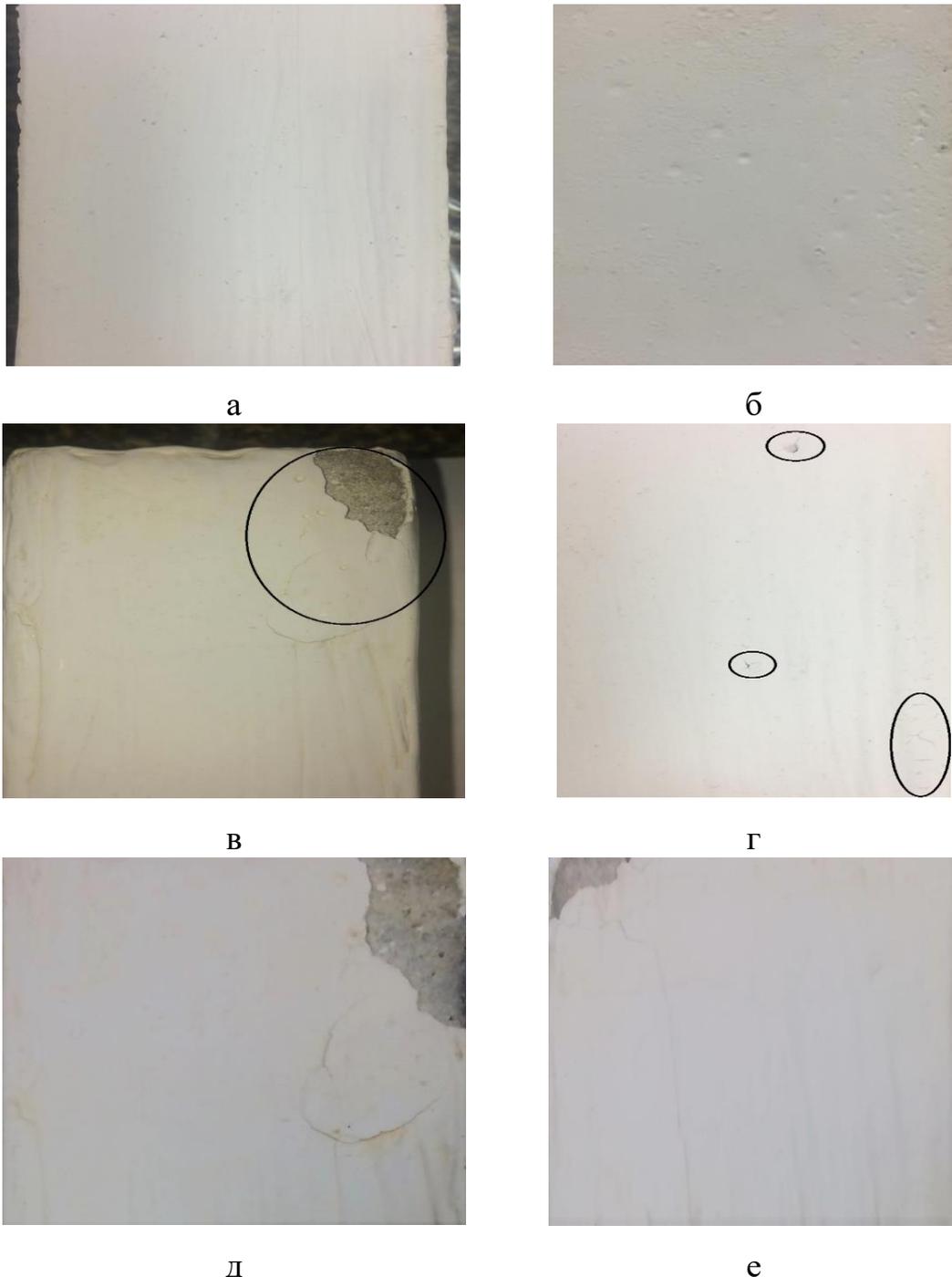


Рисунок 5.5 – Внешний вид покрытий: а, в, д – на основе силикатной краски; б, г, е – на основе золь-силикатной краски; а, б – до испытаний, в, г – после 40 циклов испытаний; д, е – после 50 циклов испытаний

Результаты испытаний показали, что «отказ» покрытия на основе золь-силикатной краски наступил после 40 циклов замораживания-оттаивания, в то время как состояние покрытия оценено как АД2, АЗ2. «Отказ» покрытия на основе силикатной краски наступил после 35 циклов испытаний (рисунок 5.5, д).

Таблица 5.2 – Качество внешнего вида покрытия на основе золь-силикатной краски

Количество циклов до испытания	Баллы
6	V. 8
12	V. 8
18	V. 7
24	V. 5
30	IV. 4
35	III. 4
40	III.3

Прочность сцепления после 40 циклов испытаний в соответствии с ГОСТ 31149 «Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза» у покрытий на основе золь-силикатной краски составила 2 балла. Оценку прочности сцепления покрытия с подложкой проводили также методом отрыва штампа. Результаты исследований приведены в таблице 5.3.

Таблица 5.3 – Прочность сцепления с подложкой после циклов замораживания и оттаивания

Количество циклов	Оценка прочности сцепления покрытия с подложкой методом отрыва штампа
0	<u>0,80</u> 100
5	<u>0,78</u> 97,4
10	<u>0,76</u> 94,8
15	<u>0,73</u> 92,1
20	<u>0,70</u> 89,5

25	<u>0,68</u> 86,9
30	<u>0,66</u> 86,5
35	<u>0,62</u> 81,6
40	<u>0,60</u> 79

Примечание: Над чертой указана средняя прочность сцепления отделочного состава (МПа), под чертой – изменение средней прочности сцепления отделочного состава (%).

При оценке сцепления золь-силикатной краски с подложкой рассмотрено межфазное взаимодействие на границе золь силикатная краска – подложка. В таблице 5.4 приведены результаты расчётов.

Таблица 5.4 – Работа адгезии и смачивания золь-силикатной краски к подложке

Вид краски	Поверхностное натяжение, мН/м	Угол смачивания, град	Работа адгезии, мН/м	Работа когезии, мН/м	Коэффициент смачивания	Работа смачивания, мН/м
Силикатная краска	60,66	65	86,29	121,32	0,711	25,63
Золь-силикатная краска	66,18	50,66	108,13	132,36	0,816	41,95

Выявлено, что золь-силикатная краска характеризуется высокой работой адгезии, составляющей 108,13 мН/м, работой смачивания, составляющей 41,95 мН/м, что и определяет высокую прочность сцепления краски с подложкой в процессе замораживания. Наблюдается увеличение коэффициента смачивания с 0,711 до 0,816.

Анализ данных, приведённых в таблицах 5.2-5.4, свидетельствует, что покрытия на основе золь-силикатной краски обладают большей стойкостью при действии знакопеременных температур. Марка по морозостойкости контактной зоны покрытия составила F35.

Более высокая стойкость покрытий на основе золь-силикатной краски по сравнению с силикатной краской обусловлена большим значением свободной энергии поверхности (СЭП) покрытий.

Для определения значения свободной энергии поверхности (СЭП) покрытий был использован метод ОВРК (метод Оугса, Вендта, Рабеля и Кьельбе) [66, 77], при котором рассматривали поверхностное натяжение с точки зрения полярной и дисперсионной составляющих материала. В качестве рабочих жидкостей выбраны вода, глицерин, этанол, этиленгликоль. Полярную и дисперсионную составляющие рассчитывали с помощью линейной регрессии:

$$\frac{\sigma_L(1 + \cos \theta)}{2\sqrt{\sigma_L^d}} = \sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^d}} + \sqrt{\sigma_S^d} \quad (5.2)$$

где σ_L – поверхностное натяжение рабочих жидкостей;

σ_L^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

σ_L^P – полярная составляющая поверхностного натяжения рабочих жидкостей;

σ_S^d – дисперсионная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

σ_S^P – полярная составляющая поверхностного натяжения исследуемого материала;

θ – краевой угол смачивания исследуемого материала.

Данное уравнение разрешается графически: измеряли углы смачивания поверхности жидкостями с известными полярными и дисперсными составляющими и строили график $y=F(x)$. Для построения графиков использовали глицерин и воду. На рисунке 5.6 и в таблице 5.5 показаны результаты расчётов.

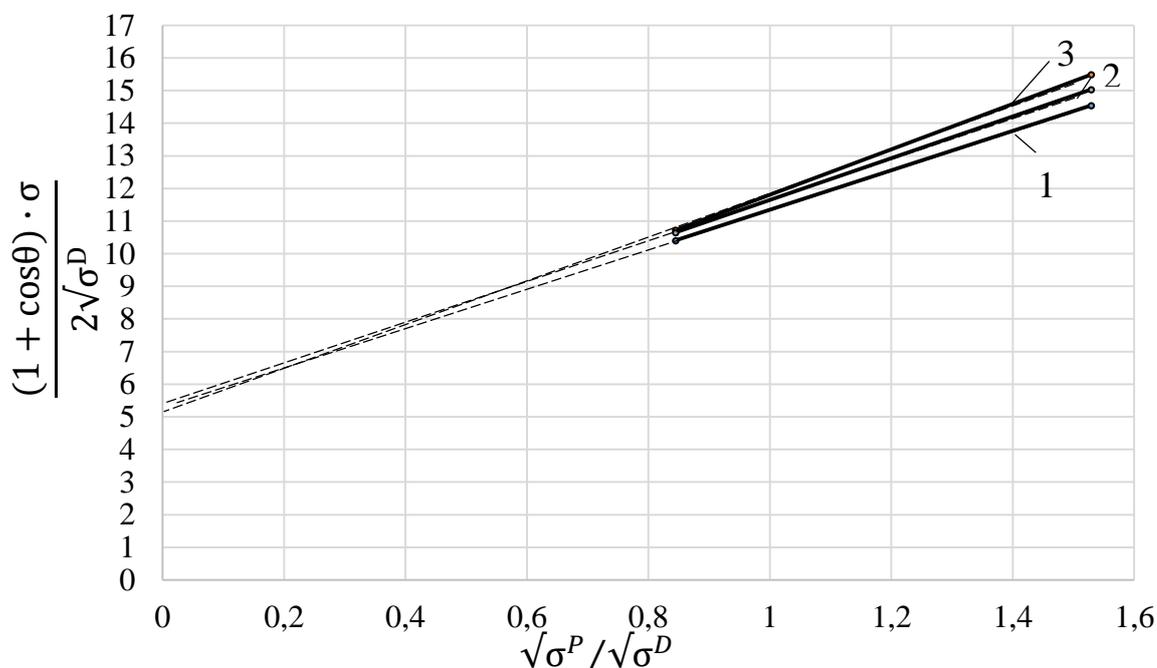


Рисунок 5.6 – Свободная энергия поверхности (СЭП) силикатных покрытий: 1 – на основе жидкого стекла; 2 – на основе полисиликатных растворов; 3 – на основе полисиликатных растворов с добавлением глицерина

Таблица 5.5 – Свободная энергия поверхности (СЭП) с полярными и дисперсными составляющими силикатных красок

Наименование краски	СЭП, мН/м	Дисперсионная составляющая, мН/м	Полярная составляющая, мН/м
Силикатная краска на основе калиевого жидкого стекла	63,59	27,04	36,55
Золь-силикатная краска	69,7	28,7	41,0
Золь-силикатная краска с глицерином	74,12	27,56	46,56

Анализ данных, представленных в таблице 5.5, показывает, что покрытие на основе золь-силикатной краски характеризуется большей свободной энергией

поверхности (СЭП). Так, СЭП для покрытий на основе силикатной краски составляет 63,59 мН/м, на основе золь-силикатной краски – 69,7 мН/м, а на основе золь-силикатной краски с глицерином – 74,12 мН/м.

Было выявлено изменение СЭП силикатных покрытий после 40 циклов замораживания. Покрытия на основе золь-силикатной краски с добавкой глицерина после испытаний на морозостойкость характеризуются большим значением свободной энергии поверхности, составляющей 64,04 мН/м, в то время как значение СЭП покрытия на основе контрольного состава (без глицерина) – 57,4 мН/м (рисунки 5.7, 5.8, таблица 5.6). Уменьшение СЭП покрытий происходит в основном за счёт дисперсионной составляющей. Отношение полярной к дисперсионной составляющей свободной энергии поверхности для покрытий на основе золь-силикатной краски до испытаний составляет 1,42, а после 50 циклов испытаний – 2,10.

Таблица 5.6 – Свободная энергия поверхности покрытий после 40 циклов испытаний

Покрытие на основе	Свободная энергия поверхности, мН/м	Дисперсионная составляющая свободной энергии поверхности, мН/м	Полярная составляющая свободной энергии поверхности, мН/м	Отношение полярной к дисперсионной составляющей свободной энергии поверхности
Золь-силикатной краски	<u>69,7</u>	<u>28,7</u>	<u>41,0</u>	<u>1,42</u>
	57,4	18,49	38,91	2,10
Золь-силикатной краски с глицерином	<u>74,12</u>	<u>27,56</u>	<u>46,56</u>	<u>1,69</u>
	64,04	20,21	43,83	2,17

Примечание. Над чертой приведены значения свободной энергии поверхности до испытаний, под чертой – после 40 циклов испытаний на замораживание-оттаивание.

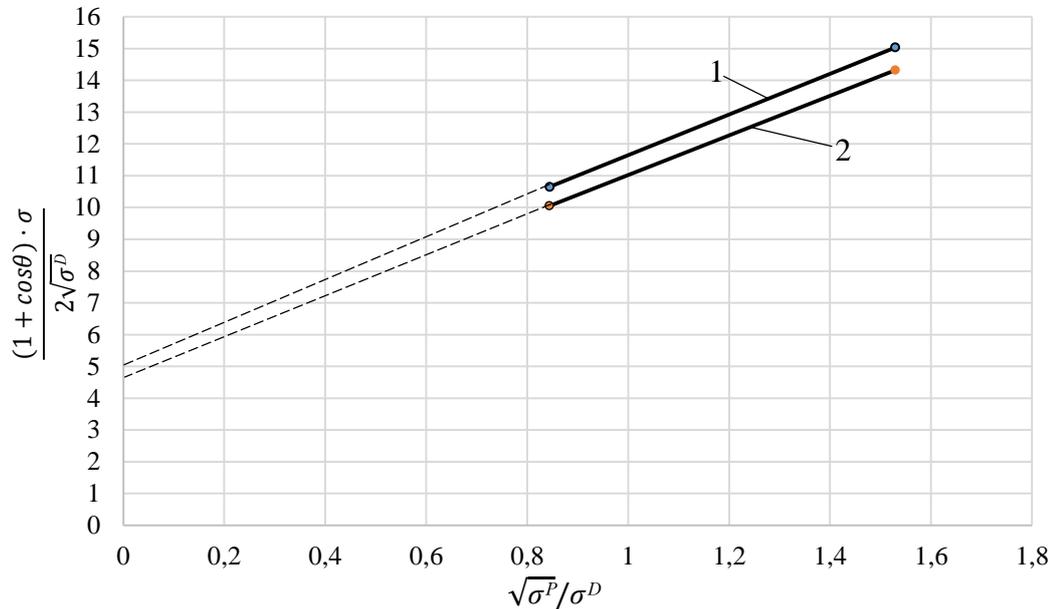


Рисунок 5.7 – Функциональная зависимость вида $\cos\theta = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ до испытаний покрытий на основе золь силикатной краски: 1 – до испытаний; 2 – после 40 циклов замораживания-оттаивания

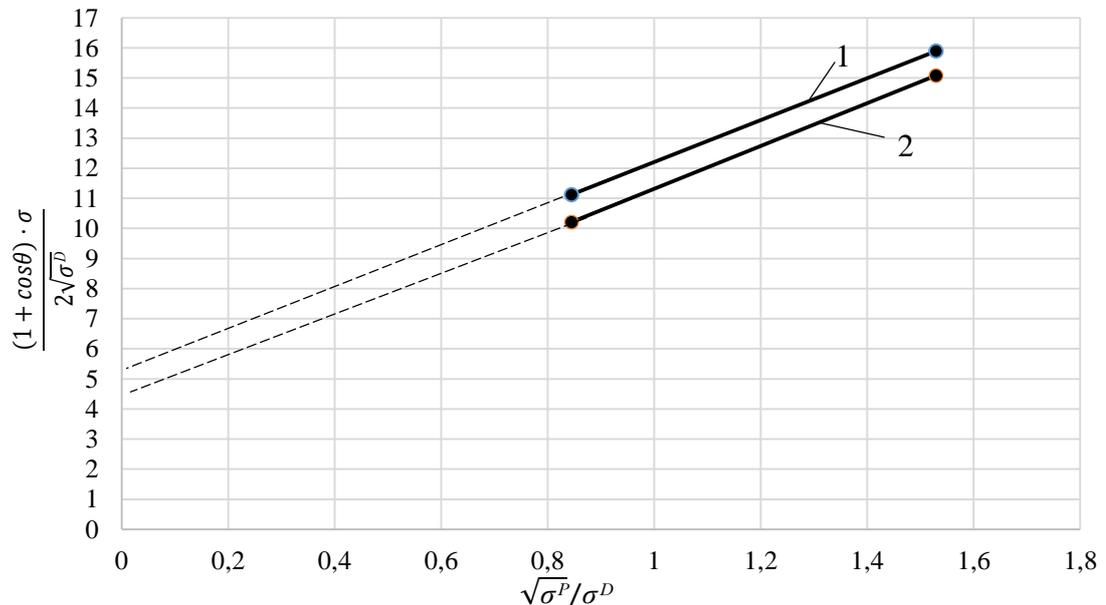


Рисунок 5.8 – Функциональная зависимость вида $\cos\theta = f(1/\sigma_{\text{ж}})$ до испытаний покрытий на основе золь силикатной краски с глицерином: 1 – до испытаний; 2 – после 40 циклов

Также было оценено изменение СЭП силикатных покрытий после увлажнения (рисунки 5.9-5.11). После увлажнения в течение 7 суток СЭП покрытия на основе золь- силикатной краски составила 61,69 мН/м, а покрытия на основе золь-силикатной краски с добавкой глицерина – 69,04 мН/м (таблица 5.7).

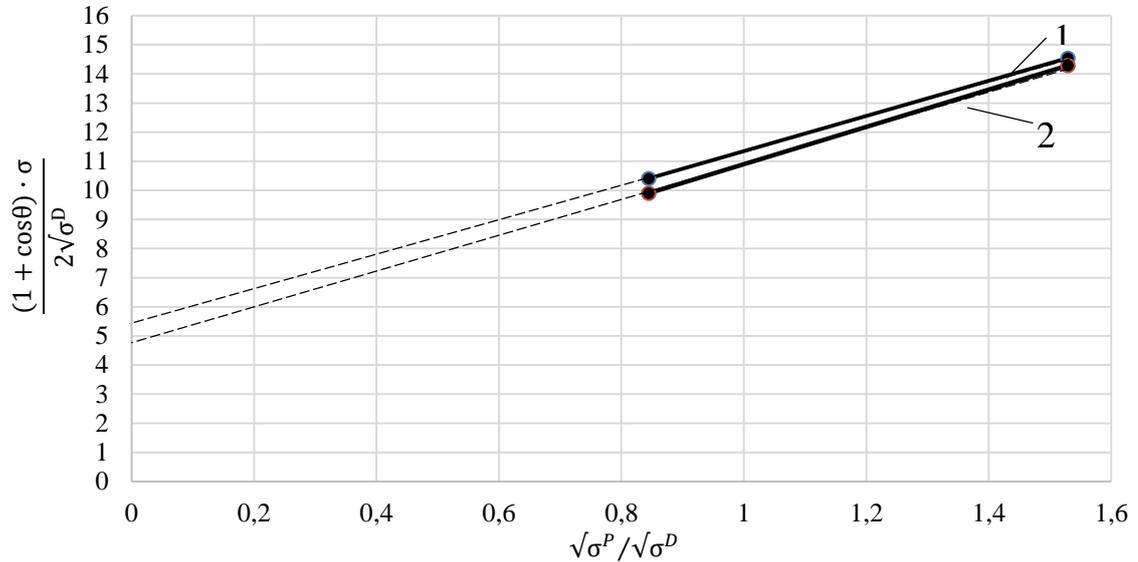


Рисунок 5.9 – Функциональная зависимость вида $\cos\theta = f(1/\sigma_{ж})$ до испытаний покрытий на основе силикатной краски: 1 – до испытаний; 2 – после 7 суток увлажнения

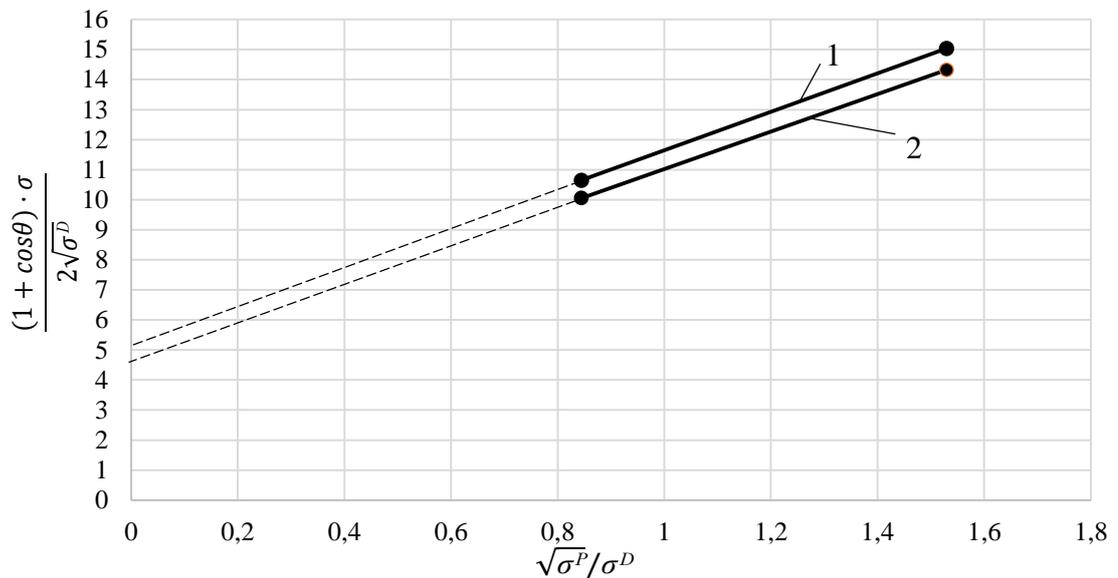


Рисунок 5.10 – Функциональная зависимость вида $\cos\theta = f(1/\sigma_{ж})$ до испытаний покрытий на основе золь силикатной краски: 1 – до испытаний; 2 – после 7 суток увлажнения

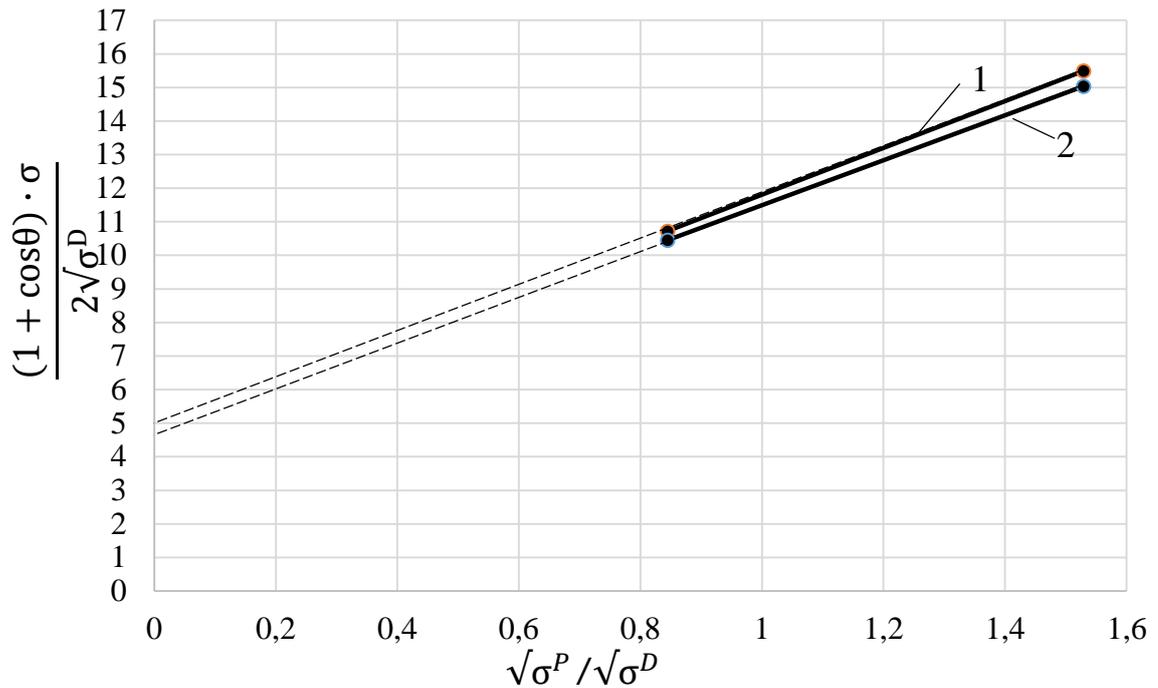


Рисунок 5.11 – Функциональная зависимость вида $\cos\theta = f(1/\sigma_{ж})$ до испытаний покрытий на основе золь силикатной краски с добавкой глицерина: 1 – до испытаний; 2 – после 7 суток увлажнения

Таблица 5.7 – Свободная энергия поверхности покрытий

Покрытие на основе	Свободная энергия поверхности, мН/м	Дисперсионная составляющая свободной энергии поверхности, мН/м	Полярная составляющая свободной энергии поверхности, мН/м	Отношение полярной к дисперсионной составляющей свободной энергии поверхности
Силикатная краска	<u>63,59</u>	<u>27,04</u>	<u>36,55</u>	<u>1,35</u>
	54,58	21,48	33,55	1,56
Золь-силикатная краска	<u>74,12</u>	<u>27,56</u>	<u>46,56</u>	<u>1,69</u>
	69,04	22,21	44,83	2,02

Примечание: Над чертой приведены значения свободной энергии поверхности до увлажнения, под чертой – после увлажнения

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что уменьшение СЭП происходит за счет в основном уменьшения дисперсионной составляющей, Так, уменьшение после 7 суток увлажнения СЭП покрытия на основе золь-силикатной краски составило 5,08 мН/м, в том числе дисперсионной составляющей 5,35 мН/м. Уменьшение после 7 суток увлажнения СЭП покрытия на основе силикатной краски составляет 9,01 мН/м.

5.3 Определение паропроницаемости и водопоглощения полисиликатных покрытий

Защитные свойства системы лакокрасочного покрытия определяются совокупностью показателей проницаемости, химической стойкости, когезии и адгезии её к защищаемой поверхности в заданных агрессивных условиях. Основной критерий оценки защитных свойств покрытия – период времени, в течение которого сохраняется его способность изолировать от разрушающего действия окружающей среды защищаемый материал.

В ходе эксплуатации здания в месте контакта лакокрасочного покрытия с конструкцией стены происходит образование конденсата. Из-за этого снижается срок службы данного покрытия, на его поверхности появляются трещины и иные повреждения. Для предотвращения конденсации влаги материалы, применяемые для отделки стен, должны обладать достаточно высокой паропроницаемостью.

В работе была проведена оценка проницаемости покрытий в соответствии с ГОСТ 25898-2012 «Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию» (ISO 12572:2001, NEQ) и ГОСТ 33355-2015 (ISO 7783:2011) «Материалы лакокрасочные. Определение характеристик паропроницаемости. Метод чашки».

Коэффициент паропроницаемости μ (мг/(м·ч·Па)) покрытия определяли по формуле:

$$\mu = \frac{P \cdot \delta}{F \cdot (E \cdot e_{60} \cdot \tau)}, \quad (5.3)$$

где P – общее количество паров воды, перемещающейся путём диффузии через покрытие, соответствующее увеличению массы плёнки за время испытаний, мг;

δ – толщина отделочного слоя, м;

F – площадь отделочного слоя, м²;

E – парциальное давление водяного пара при влажности 100 %, Па, (упругость водяного пара);

e_{60} – парциальное давление водяного пара при влажности 60 %, Па, (упругость водяного пара);

τ – продолжительность испытания, ч.

Установлено, что коэффициент паропроницаемости покрытий на основе золь-силикатной краски, определённый в соответствии с ГОСТ 25898-2012, составляет 0,002 мг/(м·ч·Па), а на основе силикатной – 0,0018 мг/(м·ч·Па).

Коэффициент проницаемости покрытий на основе золь-силикатной краски, определённый в соответствии с ГОСТ 33355-2015, составляет 155 г/(м² сутки), а на основе силикатной – 137 г/(м² сутки).

В стационарных условиях массовая скорость потока водяного пара через образец покрытия на основе силикатной краски составляет 0,0108 г/час, а на основе золь-силикатной – 0,0161 г/час. Увеличение числовых значений коэффициента паропроницаемости и скорости потока водяного пара через образцы покрытий на основе золь-силикатной краски свидетельствуют об изменении их поровой структуры по сравнению с покрытиями на основе силикатной краски.

Для оценки водозащитных свойств покрытий были проведены испытания растворных образцов размерами 0,04×0,04×0,16 м, окрашенных силикатной и золь-силикатной красками. Боковые грани образцов обрабатывали водонепроницаемым составом (парафином) и укладывали образцы торцевой гранью на подставку в ванну. Ванну заполняли водой с температурой 15-25 °С

таким образом, что торец балки оказывался погружен в воду на 5-10 мм. После было определено водопоглощение при капиллярном подсосе окрашенных образцов (рисунок 5.12).

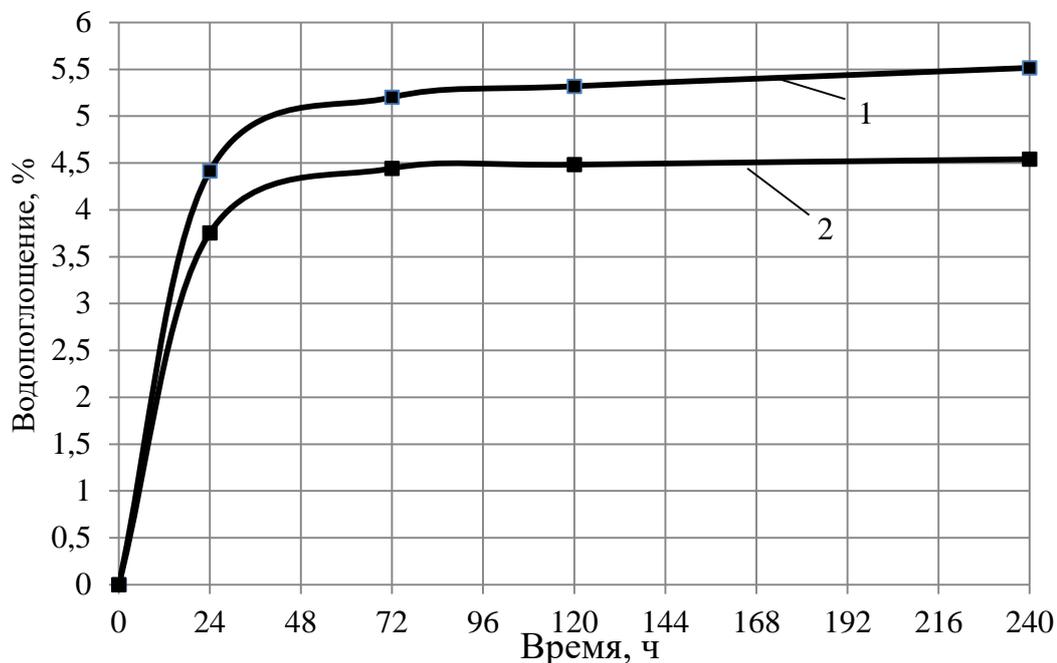


Рисунок 5.12 – Кинетика водопоглощения при капиллярном подсосе окрашенных растворных образцов: 1 – образцы окрашены силикатной краской; 2 – образцы окрашены золе-силикатной краской

Установлено, что водопоглощение при капиллярном всасывании образцов, окрашенных золе-силикатной краской, составляет 4,5 %, а окрашенных силикатной краской – 5,4 %. Более низкое значение водопоглощения образцов, окрашенных золе-силикатной краской, свидетельствует об изменении размеров пор в структуре покрытия по сравнению с покрытием на основе силикатной краски.

Для оценки поровой структуры покрытий использовали также метод островов среза. Для использования данного метода применяли программный комплекс (ПК) «Идентификация и анализ пористости строительных материалов», позволяющий определять суммарную площадь пор исследуемого материала, а также распределение пор по размерам [67, 109, 110, 111].

Выявлено, что поровая структура покрытий на основе силикатной краски представлена в основном порами размером 10, 50 и 100 мкм. Максимальный размер пор составляет 174 мкм. Количество пор на 1 см² поверхности покрытия 564 шт. Суммарная площадь пор на покрытии площадью 1 см² составляет 1609526 мкм². Относительная площадь пор радиусом от 0 до 10 мкм составляет 0,026 %, пор радиусом от 10 до 50 мкм – 0,68 %, пор радиусом от 50 до 100 мкм – 0,651 %, пор радиусом от 100 до 200 мкм – 0,253 % (рисунок 5.13).

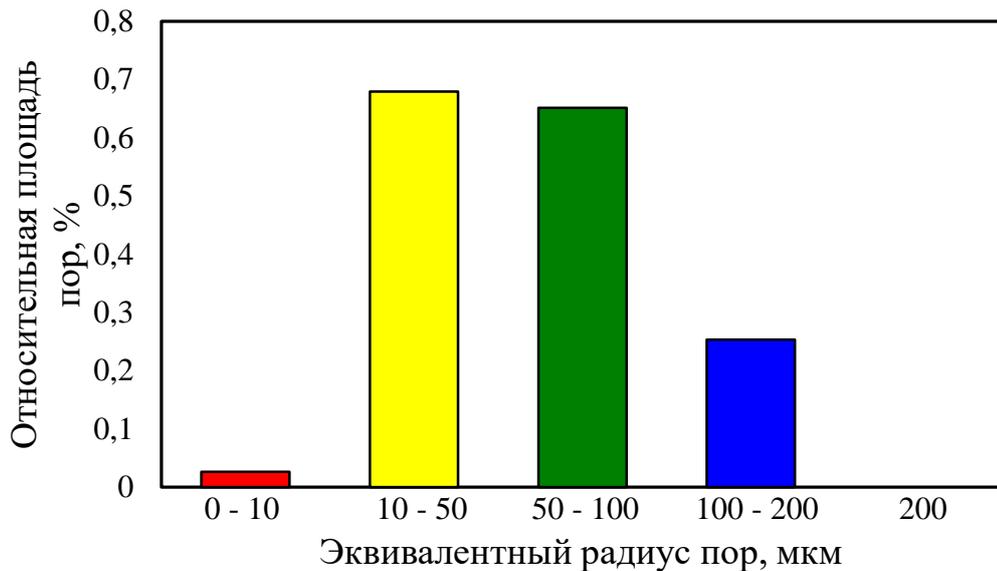


Рисунок 5.13 – Гистограммы распределения относительной суммарной пористости от эквивалентного радиуса пор на покрытии на основе силикатной краски

Поровая структура покрытий на основе золь-силикатной краски имеет также поры размерами 10, 50 и 100 мкм, максимальный размер пор – 156 мкм. Однако, количество пор на 1 см² поверхности покрытия меньше и составляет 90 шт. Суммарная площадь пор на покрытии площадью 1 см² составляет 227141 мкм². Относительная площадь пор радиусом от 0 до 10 мкм составляет 0,004 %, пор радиусом от 10 до 50 мкм – 0,099 %, пор радиусом от 50 до 100 мкм – 0,071 %, пор радиусом от 100 до 200 мкм – 0,053 % (рисунок 5.14).

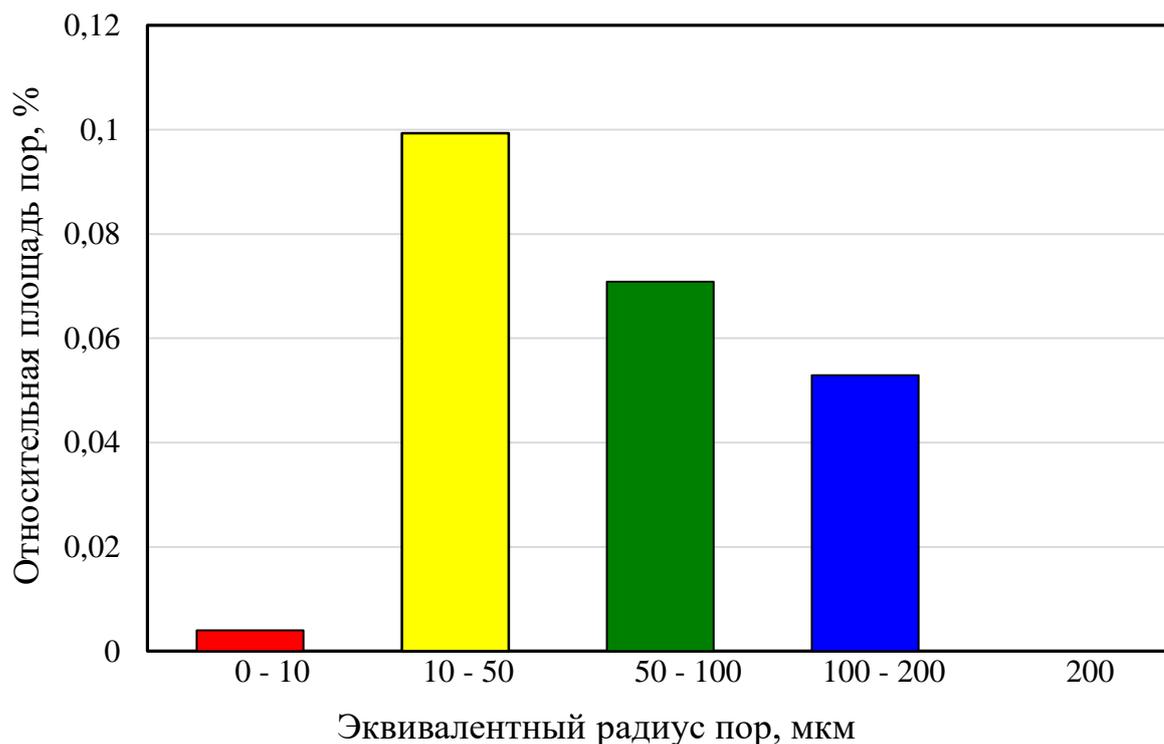


Рисунок 5.14 – Гистограммы распределения относительной суммарной пористости от эквивалентного радиуса пор на поверхности покрытия на основе золь-силикатной краски

Величину фрактальной размерности определяли по углу наклона графика изменения площадей пор от их периметров, построенного в двойных логарифмических координатах $\log(A(\varnothing)) - \log P(\varnothing)$ (рисунок 5.15).

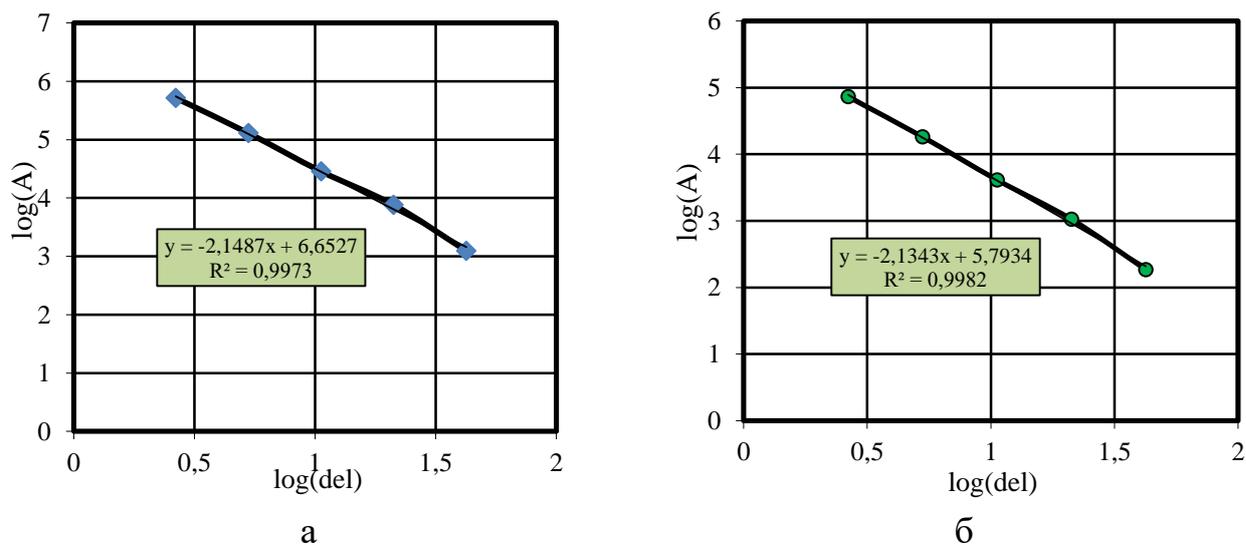


Рисунок 5.15 – Связь между периметром и площадью пор: а – покрытие на основе силикатной краски; б – покрытие на основе золь-силикатной краски

Из анализа полученных данных видно, что связь между периметром и площадью пор, полученных при сканировании исследуемых поверхностей с разрешением 4800 Dpi, описывается линейной зависимостью с коэффициентом детерминации $R^2 = 0,9973-0,9982$ (рисунок 5.15).

Анализ данных о фрактальной размерности свидетельствует о более развитой поровой структуре покрытий на основе силикатной краски. Фрактальная размерность поровой структуры покрытия на основе силикатной краски равна $D=2,15$, а фрактальная размерность поровой структуры покрытия на основе золь-силикатной краски – 2,13.

5.4 Оценка горючести покрытий на основе золь-силикатной краски

В соответствии с ГОСТ 12.1.044 все твёрдые вещества и материалы подразделяют на три группы горючести [25, 26,]:

- негорючие (негорючие) – вещества и материалы, которые в условиях высоких температур не подвержены воспламенению, тлению или обугливанию;
- трудногорючие (трудногорючие) – вещества и материалы, которые под воздействием высоких температур с трудом воспламеняются, тлеют и обугливаются, но только в присутствии огня. При удалении огня процессы горения, тления и обугливания прекращаются;
- горючие (горючие) – вещества и материалы, которые под воздействием огня или высокой температуры воспламеняются и горят или тлеют и после удаления источника огня;

Для выявления степени противодействия покрытий распространению огня вначале проводили испытания с помощью прибора «Огневая труба», при этом материал, не выдержавший испытаний на «Огневой трубе», относили к группе горючих (рисунок 5.16). Если материал «проходит» испытания по этому методу, то для установления группы горючести его испытывают в более жёстких условиях.

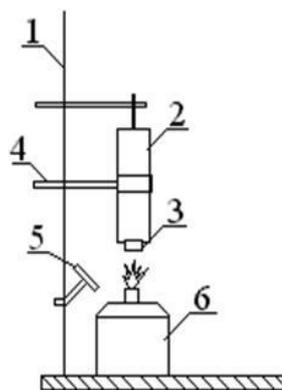


Рисунок 5.16 – Схема лабораторной установки для огневого испытания по методу сжигания в «огневой трубе»: 1 – штатив; 2 – огневая труба; 3- испытуемый образец; 4 – держатели; 5 – зеркало; 6 – горелка

При испытании с помощью прибора «Огневая труба» были изготовлены образцы покрытий размером $150 \times 35 \times 1,8$ мм. В верхней части на продольной оси образца просверливали отверстие для крепления образца при испытании. Высота пламени горелки составляла (40 ± 5) мм, расстояние между нижним краем образца и верхней кромкой горелки 5 мм. Образец взвешивали и помещали в испытательную установку. В ходе испытаний определяли время зажигания, обеспечивающее устойчивое горение образца. Затем горелку удаляли и фиксировали время самостоятельного горения пламенем и тлением. После испытаний, образцы, остывшие до комнатной температуры, извлекали из прибора и взвешивали. Критериями оценки горючести материала по методу «Огневая труба» являлись потеря массы образца и время самостоятельного горения пламенем или тлением.

Потерю массы образца (Δm) рассчитывали по формуле:

$$\Delta m = \frac{m - m_1}{m} \cdot 100, \quad (5.4)$$

где m – масса образца покрытия до испытания, г;

m_1 – масса образца покрытия после испытания, г.

Полученные экспериментальные данные приведены в таблице 5.8.

Таблица 5.8 – Результаты испытаний покрытий

Вид покрытия	Масса образца до испытания, m , г	Масса образца после испытания, m_1 , г	Время самостоятельного горения образца, $\tau_{сам.гор}$, с		Потеря массы образца, Δm , %
			пламенем	тлением	
На основе силикатной краски	6,34	5,74	нет	нет	10
На основе золь-силикатной краски	13,68	13,23	нет	нет	3,27

Для покрытий на основе золь-силикатной краски характерна более низкая потеря массы. Так, снижение массы покрытий на основе золь-силикатной краски составляет 3,27 %, а для покрытий на основе силикатной – 10 %. Таким образом, разработанный состав краски образует покрытия, которые не относятся к группе сгораемых материалов (рисунок 5.17).



Рисунок 5.17 – Внешний вид образцов после испытаний на горючесть по методу «Огневая труба»: 1 – покрытие на основе силикатной краски; 2 – покрытие на основе золь-силикатной краски

В работе также была определена способность материала к возгоранию и распространению горения при воздействии тех или иных источников зажигания (ГОСТ 30244-94) [25]. Испытание образцов проводилось на испытательной установке «ОТП». Сущность метода заключается в определении параметров воспламеняемости материала при заданных стандартом уровнях воздействия на поверхность образца лучистого теплового потока и пламени от источника зажигания. За температуру воспламенения исследуемого вещества (материала) принимается среднее арифметическое двух температур, отличающихся не более чем на 10 °С, при одной из которых наблюдается воспламенение трёх образцов, а при другой – три отказа.

При испытании выявлено, что покрытия на основе силикатной краски и золь-силикатной краски не воспламенились (тления тоже замечено не было), даже при температуре 760°С. Не наблюдается дымовыделение. Однако было зафиксировано изменение формы и цвета. Потеря массы образца покрытия на основе силикатной краски составила 30,14 % по массе, а образца покрытия на основе золь-силикатной краски – 27,14 % (рисунки 5.18, 5.19).

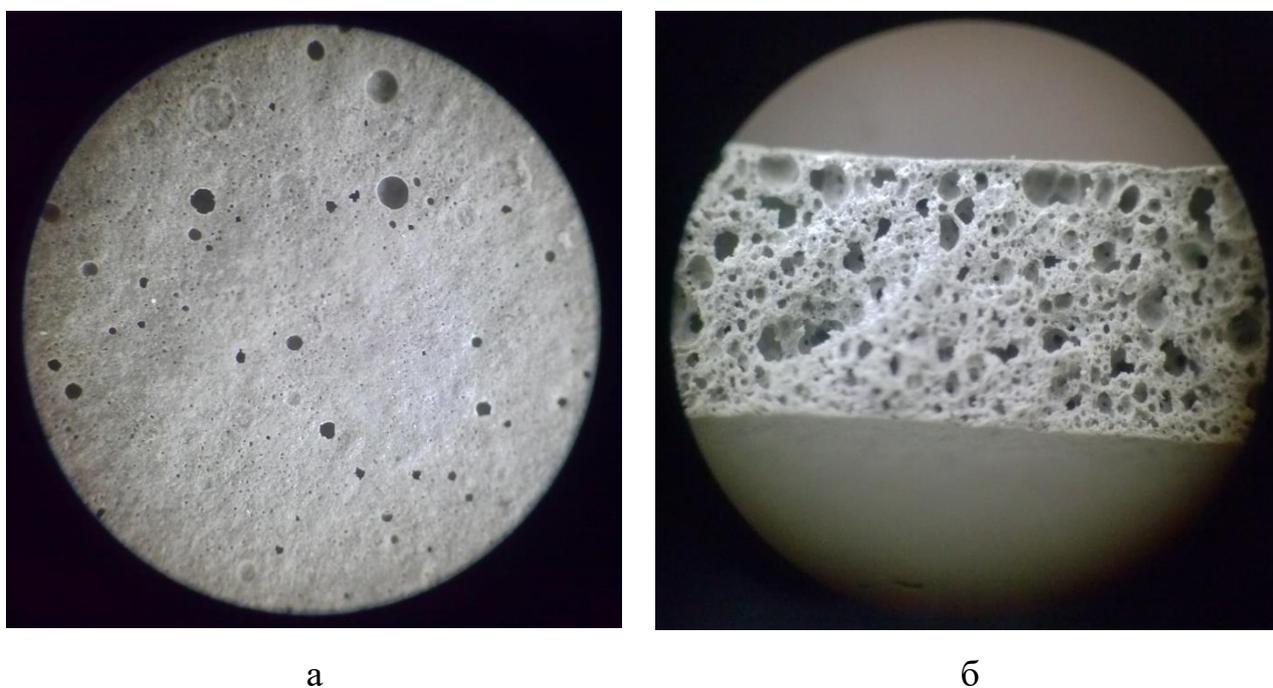


Рисунок 5.18 – Покрытие на основе силикатной краски: а – внешний вид покрытия; б – структура покрытия на сломе

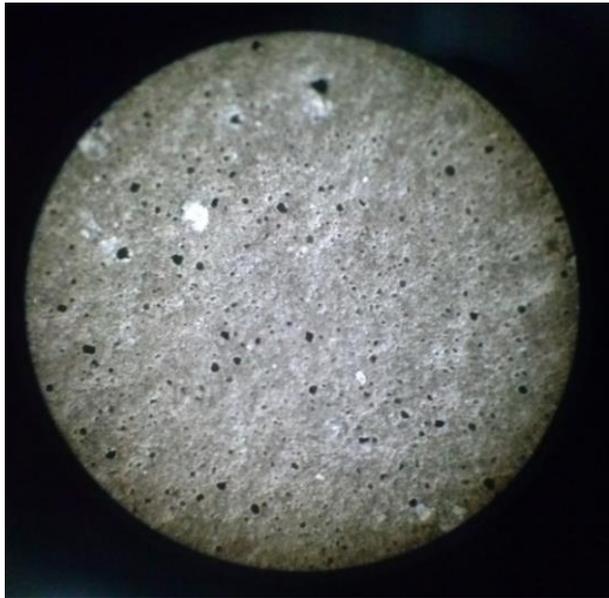


Рисунок 5.19 – Покрытие на основе золь-силикатной краски

На основании комплексных исследований разработана оптимальная рецептура золь-силикатной краски. В таблице 5.9 представлена рецептура золь-силикатной краски при оптимальном содержании пигмента и наполнителей.

Таблица 5.9 – Рецептура золь-силикатной краски

Наименование компонентов	Массовая доля компонентов, %
Жидкое стекло	40,67
Золь Nanosil20	4,5
Гидроксид лития	0,83
Микрокальцит	25,3
Тальк	13,2
Пигмент	10
Глицерин	4
Триполифосфат натрия	1,5
Всего	100

В таблицах 5.10 и 5.11 приведены декоративные, защитные, реологические свойства краски и эксплуатационные свойства покрытий на её основе.

Таблица 5.10 – Декоративные свойства золь-силикатных красок

Цвет	Наименование пигмента	Укрывистость, г/м ²	Блеск, %	Степень меления, балл
Белый	Оксид титана	186,5	4,1	0
Красный	Сурик железный	197	3,66	0
Синий	Оксид кобальта	116,4	3,07	0
Жёлтый	Охра	108	3,1	0
Зелёный	Оксид хрома	152	3,21	0
Голубой	Оксид титана	112,3	4,3	0
	Оксид кобальта			

Анализ данных, приведённых в таблице 5.10, показывает, что декоративные свойства соответствуют ГОСТ 9.407-2015 «ЕСЗКС. Покрытия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида. Блеск покрытий, измеренный на блескомере ФБ-2, составляет в диапазоне от 3,07 % до 4,3 %, что соответствует матовым поверхностям (рисунок 5.20) [9].

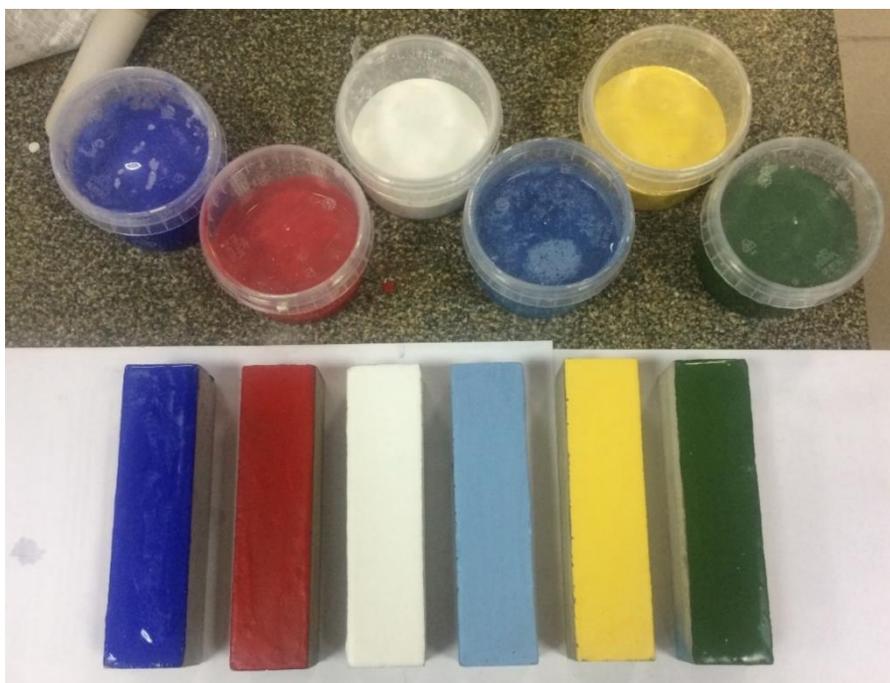


Рисунок 5.20 – Внешний вид покрытий на основе золь-силикатной краски

Таблица 5.11 – Технологические и эксплуатационные свойства золь-силикатных красок и покрытий на их основе

Параметр	Разрабатываемый состав	Прототип 1	Прототип 2	Прототип 3
Условная вязкость по ВЗ-4, с	25-30	25	40-45	25-30
Плотность, кг/м ³	1400	1500	1600	1440
pH	10	10,5-12	11	11
Время высыхания до степени 5 при 20 °С, мин., не более	41	30	25	30
Удобнонаносимость	хорошая	хорошая	хорошая	хорошая
Паропроницаемость, г/(м ² ·сут.) (ГОСТ 33355-2015)	155	135	152,5	137
Розлив, оценка	1	1	1	1
Прочность на растяжение, МПа	2,30	1,84	2,22	1,95
Группа горючести	Г1	Г2	Г1	Г1
Укрывистость, г/м ²	186,5	210	185	190
Морозостойкость, цикл	35	30	35	35
Расход краски, г/м ²	378	300	560	0,25-0,3

В качестве прототипа 1 выбрана КАЙМАН, производимая компанией Alligator, в качестве прототипа 2 – золь-силикатная краска KEIM Sodalit фирмы KeimFarben, в качестве прототипа 3 – Histolith Sol-Silikat, производимая компанией Caparol.

Анализ данных, приведенных в таблице 5.11, показал, что разработанные золь-силикатные краски имеют рядом преимуществ по сравнению с прототипами: высокая прочность на растяжения $R_p = 2,3$ МПа, высокая паропроницаемость $\mu = 155$ г/(м²·сут.).

5.5 Технологическая схема производства золь-силикатных красок

Технологическая линия по производству золь-силикатной краски включает следующие основные операции:

1. Приготовление наполнителей и пигментов;
2. Дозировка и смешивание плёнкообразующего компонента и золя кремниевой кислоты с получением полисиликатного раствора;
3. Получение пигментной пасты;
4. Диспергирование золь силикатной краски
5. Контроль качества лакокрасочного материала;
6. Фасовка готовой краски и складирование.

Технологическая схема производства золь-силикатной краски представлена на рисунке 5.21.

Описание схемы производства. На первом этапе производства жидкое стекло (1) подают в смеситель (10) и разбавляют водой (2) до плотности 1200 кг/м³. Затем через дозатор вводят гидроксид лития (3), золь кремниевой кислоты (4) и глицерин (5). Полученный раствор перемешивают при низких оборотах (100 об/мин) при температуре 80°C в течении 60 минут. Далее добавляется смачиватель триполифосфат натрия (6) в количестве 1,5 % и перемешивается 15 минут. На втором этапе наполнители и пигменты с помощью

роторного компрессора (18) транспортируются в силосы (7,8,9), откуда по шнековым конвейерам подаётся на весовой дозатор (11). После достижения заданного веса все компоненты загружаются в диссольвер (12). Все компоненты тщательно перемешиваются в диссольвере, затем туда постепенно вводят часть полисиликатного раствора (50 %). Подача готовой пасты в бисерные мельницы (13) осуществляется насосами и перемешивается 15 минут со средней скоростью 3000 об/мин до получения необходимой степени перетира краски. После смешивания компонентов краски и измельчения пигмента в полученную пасту добавляют оставшееся количество полисиликатного раствора (14) и перемешивают в смесителе СМ-242 (15). Готовую краску очищают на фильтровальных агрегатах типа DP-220 с вибросито с 900 отв./см² для процеживания (16), затем краску перекачивают насосами на линию розлива и упаковки (17). Все переделы контролируются автоматизированной системой управления (АСУ) (19).

Перед нанесением золь-силикатной краски имеет большое значение подготовка окрашиваемой поверхности. При необходимости надо очистить поверхность от продуктов коррозии, старой краски и других загрязнений.

После подготовки и очистки поверхности при необходимости грунтуют, при этом слой грунтовки должен быть равномерным, без потёков. Для грунтовки следует применять полисиликатный раствор плотностью 1200 кг/м³, учитывая, что вязкость должна быть не выше 10 с по ВЗ-4. Второй слой окрашивают не ранее чем через 12 часов. После тщательного перемешивания краска наносится кистью, валиком или методом пневматического распыления.

Разработанная краска применяется для окраски бетонных, железобетонных, асбестоцементных поверхностей изделий, эксплуатируемых в условиях умеренного климата. Срок хранения готовой краски в плотно закрытых тарах составляет 12 месяцев. При хранении золь-силикатных красок долгое время возможно образование осадка, поэтому перед использованием состав рекомендуется перемешивать.

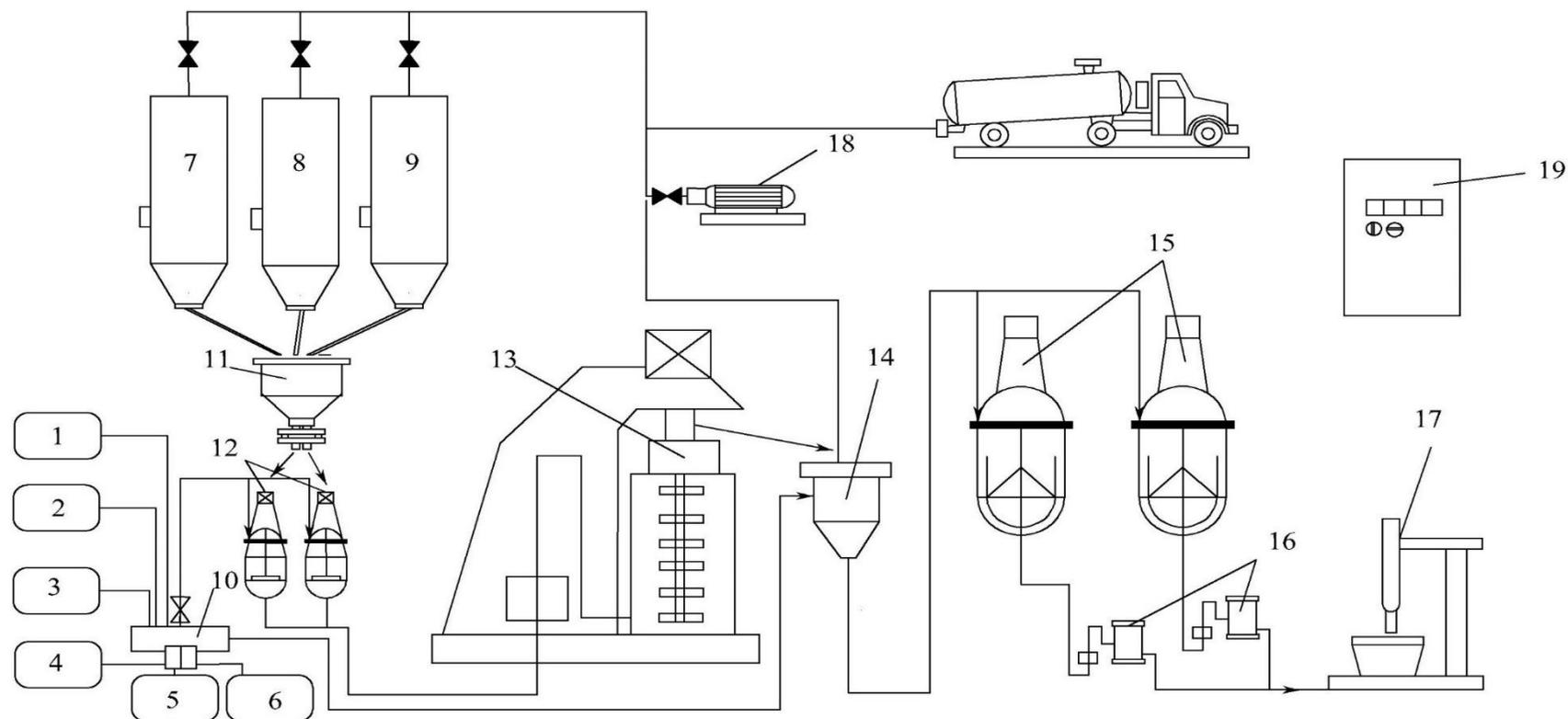


Рисунок 5.21 – Технологическая схема производства золь-силикатной краски: 1 – емкость для хранения жидкого стекла; 2 – бак для воды; 3 – гидроксид лития; 4 – золь кремневой кислоты; 5 – емкость для хранения глицерина; 6 – бак дополнительных добавок; 7 – силос для хранения пигмента; 8 – силос микрокальцита; 9 – силос тальк; 10 – смеситель с нагревателем; 11 – весовой дозатор; 12 – диссольтверы; 13 – бисерная мельница; 14 – полисиликатный раствор; 15 – смесители; 16 – фильтровальный механизм; 17 – линия розлива и упаковки; 18 – компрессор; 19 – система управления

5.6 Техничко-экономические показатели производства золь-силикатной краски

Режим работы производства и продолжительность производственной деятельности во времени - периодический, 5-дневная рабочая неделя, 1 смена работа с продолжительностью 8 часов.

В соответствии с производственным календарём на 2020 год для производств с периодическим режимом работы предусматриваются остановки оборудования на 14 праздничных дней. Количество выходных дней в году при 5-дневной рабочей неделе с 8-часовыми сменами 104. Таким образом, количество нерабочих дней – 118.

Годовой фонд времени рассчитывается для основного технологического оборудования, определяющего производственную мощность проектируемого объекта. Этот расчёт проводится путём составления баланса времени работы оборудования в году (таблица 5.12), в котором последовательно определяют номинальный (режимный) и эффективный фонды времени работы оборудования.

Таблица 5.12 – Баланс времени работы оборудования в году

Элементы времени	Производство с периодическим режимом работы
Календарный фонд времени T_k , в днях, в часах	365
	8760
Нерабочие дни по режиму – всего в том числе: праздничные и выходные	118
Количество дней работы в году по режиму (D_p): в часах	247
	1976
Внутрисменные остановки (сокращённые часы рабочих смен в предпраздничные дни)	7

Номинальный (режимный) фонд T_n , час	1969
Планируемые остановки оборудования в рабочие дни, час:	
на капитальный ремонт	96
по технологическим причинам	40
Итого:	136
Эффективный фонд времени работы $T_{эф}$, час	1833
Коэффициент экстенсивного использования оборудования K_3	0,2

Капиталовложения в технологическое оборудование (его сметная стоимость) складываются из затрат на приобретение оборудования, его доставку (транспортные и заготовительно-складские расходы) и монтаж (включая футеровку, изоляцию и антикоррозийные покрытия).

Затраты на доставку технологического оборудования и его монтаж принимаем равными 40 % от суммы затрат на приобретение оборудования.

Перечень затрат на приобретение необходимого для производства оборудования представлен в таблице 5.13.

Таблица 5.13 – Расчёт капитальных затрат на оборудование

Наименование оборудования	Количество, шт.	Оптовая цена единицы оборудования, тыс. руб.	Дополнительные затраты на доставку и монтаж		Сметная стоимость тыс. руб.
			в %	в тыс. руб.	
Силос EUROSILO 25/D 2,4 м	5	279	40	111,6	1953

Винтовой конвейер Армата ЦМ 168 мм	5	57,625	40	23,05	403,375
Весовой дозатор ТензоТехсервис	1	80		32	112
Диссольвер MS7,5	1	185		74	259
Бисерная мельница SF6	1	767,7		306,8	1074,5
Смеситель СМС-242	2	320		128	896
Рукавный фильтр DP 220	1	256,3		102,52	358,82
Линия розлива и упаковки «Мастер-хим»	1	435		174	609
Итоговая стоимость оборудования, тыс. руб.:					5665,695

Для работы по производству золь-силикатной краски в одну смену потребуются технолог цеха, оператор АСУ, лаборант, слесарь, упаковщик, электрик и грузчик.

Расчёт фонда заработной платы рабочих представлен в таблице 5.14.

Калькуляция себестоимости изготовления золь-силикатной краски по предлагаемой технологии представлена в таблице 5.15. Стоимость материалов, используемых при производстве золь-силикатной краски, принята по ценам 2020 года. Проектируемый годовой выпуск – 100 тонн.

Таблица 5.14 – Расчёт фонда заработной платы рабочих

Наименование профессий и специальностей	Тарифный разряд и условия труда	Зарботная плата одного рабочего за месяц, в руб.	Доплата за вредные условия труда (15 %), руб.	Зарботная плата одного рабочего с учётом доплат, руб.	Годовой фонд оплаты труда в тыс. руб.	Премия		Полный годовой фонд з/п, тыс. руб.	Средняя годовая з/п, тыс. руб.
						%	тыс. руб.		
Технолог	5 вредные	35000	5250	40250	483	20	96,6	579,6	579,6
Оператор АСУ	5 вредные	30000	4500	34500	414		82,8	496,8	496,8
Лаборант	5 вредные	25000	3750	28750	345		69	414	414
Слесарь по ремонту	5 вредные	25000	3750	28750	345		69	414	414
Грузчик	5 вредные	22000	3300	25300	303,6		60,7	364,32	364,32
Электрик	5 вредные	25000	3750	28750	345		69	414	414
Упаковщик	5 вредные	22000	3300	25300	303,6		60,7	364,32	364,32
Итого:		186000	26600	212600	2551,2		-	510,2	3061,4

Примечание: Средняя заработная плата рабочих составила 26571 рублей.

Таблица 5.15 – Калькуляция себестоимости изготовления золь-силикатной краски на 1 кг

Наименование затрат	Единица измерения	Цена за единицу измерения, руб.	Норма расхода на калькуляционную единицу	Затраты на калькуляционную единицу, руб.	Затраты на готовой выпуск продукции (100т)	
					Масса, т	Сумма, тыс. руб.
1	2	3	4	5	6	7
Сырье и материалы:						
Жидкое стекло	кг	55	0,423	23,265	42,3	2326,5
Nanosil20 (золь кремневой кислоты)	кг	75	0,047	3,525	4,7	352,5
Гидроксид лития	кг	80	0,0085	0,68	0,85	68
Микрокальцит	кг	15	0,253	3,795	25,3	379,5
Тальк	кг	17	0,128	2,176	12,8	217,6
Пигмент	кг	250	0,09	22,5	9	2250
Глицерин	кг	90	0,04	3,6	4	360
Триполифостфат натрия	кг	105	0,0105	1,1025	1,05	110,25
Итого:	руб.			65,9535		6595,35

Продолжение таблицы 5.15

Амортизация основного оборудования	руб.			0,679		67,988
Электроэнергия на технологические цели	кВт/ч	4,00	0,735	2,9406		294,06
Затраты на отопление	руб./м ³	5,6	0,1571	0,88		88,736
Основная заработная плата для производственных рабочих	руб.			3,0614		306,14
Отчисления на социальные страхование	руб.			0,5		53,82
Производственная себестоимость	руб.			74,33		7433,45
Оптовая цена предприятия на единицу продукции с учётом наценки 30%	руб.			95,63		9563,48 5

Апробация полученных результатов в промышленных условиях осуществлялась на предприятии ООО НПК «Коломенские краски» (рисунок 5.22). Акт опытно-производственного апробирования разработанной золь-силикатной краски приведены в приложении А.



Рисунок 5.22 – Фасад зданий, окрашенный с использованием золь-силикатной краски (г. Коломна, Московская область)

Анализ данных таблицы 5.15 свидетельствует, что разработанные составы являются экономически эффективными в сравнении с существующими аналогами. Оптовая цена разработанной золь-силикатной краски составила 96,63 руб./кг. Стоимость 1 кг золь-силикатной краски Histolith Sol Silicate составляет 306 рублей. Близким по цене разработанной краски является фасадная силикатная краска марки KEIM Soldalit 145 руб./кг, однако разработанные золь-силикатные краски имеют ряд преимуществ по сравнению с аналогом: паропроницаемость составляет 155 г/(м²·сут.), прочность на растяжение 2,3 МПа (см. таблица 5.11). Таким образом экономический эффект при замене 1 тонны силикатной краски на разработанную золь-силикатную краску составит 48 тыс. рублей, и относительная экономия по стоимости составляет 33 %. Разработан проект стандарта организации ООО «Коломенский краски» СТО «Золь-силикатная краска. Технические условия» (приложение Б).

Выводы по главе 5

1. Разработана рецептура золь-силикатной краски, предназначенная для отделки наружных и внутренних стен зданий, позволяющая получить краску с укрывистостью $186,5 \text{ г/м}^2$, хорошим розливом, оцениваемым 1 баллом, временем высыхания до степени 5 – 41 минута. Покрытие на основе золь-силикатной краски характеризуется прочностью при растяжении 2,3 МПа, прочностью сцепления 0,80 МПа, коэффициентом паропроницаемости – $0,002 \text{ мг/(м}\cdot\text{ч}\cdot\text{Па)}$, маркой по морозостойкости F35.

2. Установлено, что значения энергии активации процесса разрушения покрытий на основе силикатной краски меньше по сравнению со значениями энергии активации процесса разрушения покрытий на основе золь-силикатной краски. Для покрытий на основе золь-силикатной краски характерно меньшее значение структурно-чувствительного фактора.

3. Установлено значение паропроницаемости (ГОСТ 33355-2015) покрытий на основе золь-силикатной краски, составляющее 155 г/м^2 сутки. Установлено уменьшение на 20 % водопоглощения при капиллярном всасывании образцов, окрашенных золь-силикатной краской, по сравнению с покрытиями на основе силикатной краски.

4. Показано, что структура покрытия на основе золь-силикатной краски характеризуется более равномерным распределением пор по размерам. Выявлено, что фрактальная размерность поровой структуры покрытия на основе силикатной краски равна $D=2,15$, а фрактальная размерность поровой структуры покрытия на основе золь-силикатной краски – 2,13.

5. Выявлено, что разработанная золь силикатная краска относится к группе негорюемых материалов. Снижение массы покрытий на основе золь силикатной краски составляет 3,27 %, а для покрытий на основе силикатной краски – 10 %.

6. Рассчитаны технико-экономические показатели и разработана технологическая схема производства золь- силикатной краски для наружных стен

зданий. Установлено, что разработанный состав краски является экономически эффективным в сравнении с существующими аналогами.

Заключение

Итоги выполненного исследования

1. . Научно обосновано и экспериментально подтверждено технологическое решение получения силикатных красок, покрытия на основе которых обладают повышенными эксплуатационными свойствами, заключающееся в применении в качестве связующего полисиликатного раствора, характеризующегося наличием высокополимерных фракций кремнекислородных анионов, обеспечивающих вследствие увеличения числа силоксановых связей более сильное взаимодействие в системе «наполнитель-связующее».

2. Разработана рецептура золь-силикатной краски, предназначенная для отделки стен зданий, позволяющая получить краску с укрывистостью 186,5 г/м², хорошим розливом, оцениваемым 1 баллом, временем высыхания до степени 5 – 41 минут. Покрытие на основе золь-силикатной краски характеризуется прочностью при растяжении 2,3 МПа, прочностью сцепления 0,80 МПа, коэффициентом паропроницаемости (ГОСТ 25898) – 0,002 мг/(м·ч·Па), маркой по морозостойкости F35, огнестойкостью Г1.

3. Методом нарушения полного внутреннего отражения и молибдатным методом исследовано коллоидно-химическое состояние кремнезёма в полисиликатном растворе. Установлено, что введение золя кремниевой кислоты в жидкое стекло способствует увеличению доли высокополимерных фракций кремнекислородных анионов. Выявлено, что зависимость содержания кремнезёма в мономерной форме на ранних стадиях взаимодействия золя кремниевой кислоты с жидким стеклом носит экстремальный характер.

4. Установлено, что плёнки на основе полисиликатных растворов характеризуются более быстрым отверждением. Выявлена линейная зависимость между прочностью при растяжении плёнок на основе полисиликатного раствора и

содержанием в нем высокополимерных фракций кремнекислородных анионов γ - SiO_2 , обусловленная увеличением числа силоксановых связей.

5. Установлено, что применение в золь-силикатных красках в качестве наполнителя микрокальцита способствует получению более высокой когезионной прочности покрытий, обусловленное увеличением вклада дисперсионных сил в системе «наполнитель-связующее». Получена математическая модель, описывающая зависимость между значением постоянной Гамакера и прочностью при растяжении покрытий.

6. Выявлено повышение работы адгезии и работы смачивания полисиликатного раствора к пигменту (наполнителю). Установлено увеличение прочности при растяжении, предельной растяжимости покрытий на основе золь-силикатной краски.

7. Термодинамическим методом выявлено, что работа адгезии, смачивания растворной подложки золь-силикатной краской выше по сравнению с силикатной краской. Установлено, что покрытия на основе золь-силикатной краски характеризуются большим значением свободной энергии поверхности с преобладанием полярной составляющей СЭП.

8. Установлено, что золь-силикатная краска обладает хорошим розливом, составляющим 1 балл, покрытия на её основе характеризуются высоким качеством внешнего вида, составляющим АД1 и АЗ1. Методом атомно-силовой микроскопии выявлено, что покрытия на основе золь силикатной краски характеризуются меньшей шероховатостью.

9. Установлено, что значения энергии активации процесса разрушения покрытий на основе силикатной краски меньше по сравнению значениями энергии активации процесса разрушения покрытий на основе золь-силикатной краски. Приведена зависимость длительной прочности покрытий от напряжений.

10. Рассчитаны технико-экономические показатели и разработана технологическая схема производства золь-силикатной краски для наружных стен зданий. Установлено, что разработанный состав золь-силикатной краски является

экономически эффективным. Экономический эффект при замене 1 тонны силикатной краски на разработанную золь-силикатную краску составит 48 тыс. рублей, относительная экономия по стоимости составляет 33 %. Разработан проект стандарта организации ООО «Коломенский краски» СТО «Золь-силикатная краска. Технические условия».

Рекомендации. Проект стандарта организации СТО «Золь-силикатная краска. Технические условия», а также рецептуру золь-силикатной краски рекомендуется внедрить на предприятиях по производству лакокрасочных материалов. Теоретические и экспериментальные результаты диссертационной работы могут быть рекомендованы для использования в учебном процессе для подготовки бакалавров по направлению «Строительство».

Перспективы дальнейшей разработки темы. Положения и выводы, изложенные в диссертации, могут представлять методологическую основу для продолжения исследований по разработке новых лакокрасочных материалов.

Список литературы

1. Аверин, И.А. Исследование чувствительности к этанолу переходов ZnO-ZnO: Fe на основе тонких наноструктурированных плёнок, полученных с помощью золь-гель-технологии / И.А. Аверин, И.А. Пронин, Д.Ц. Димитров, Л.К. Крастева, К.И. Папазова, А.С. Чаначев // Нано- и микросистемная техника - 2013. – № 3. – С.6–10.
2. Аверин, И.А. Особенности низкотемпературной самоорганизации золь на основе двухкомпонентных систем диоксид кремния-диоксид олова / И.А. Аверин, Р.М. Печерская, И.А. Пронин // Нано- и микросистемная техника - 2011. – № 11. – С. 27–30.
3. Аверин, И.А. Особенности синтеза и исследования наноконпозиционных плёнок, полученных методом золь-гель технологии / И.А. Аверин, А.А. Карманов, Р.М. Печерская, И.А. Пронин // Известия вузов. Поволжский регион. Серия «Физико-математические науки» - 2012. – № 2. – С.155–162.
4. Аверин, И.А. Управляемый синтез тонких стекловидных плёнок / И.А. Аверин, С.С Карпова, В.А. Мошников, А.С. Никулин, Р.М. Печерская, И.А. Пронин // Нано- и микросистемная техника. – 2011. – № 1. – С. 23–25.
5. Агафонов Г. И. Силикатные лакокрасочные материалы / Г.И. Агафонов, И.А. Безгузикова, Э.Ф. Ицко //– М.: НИИТЭхим, 1989. – 44 с.
6. Агафонов, Г. И. Лакокрасочные покрытия на основе жидких стёкол / Г.И. Агафонов, В.И. Корнеев. – М.: Химия. – 1988. – 765 с.
7. Айзенштадт, А.М. Фролова М.А., Тутыгин А.С. Основы термодинамики высокодисперсных систем горных пород для строительных композитов (теория и практика) / А.М. Айзенштадт, М.А. Фролова, А.С. Тутыгин –М.: Издательство ИПЦ САФУ, 2013. – 113 с.
8. Айлер, Р. Химия кремнезема. В 2 т. М.: Мир, 1982. – 712 с.
9. Айлер, Р. Химия кремнезема: Пер. с англ. ч. 1. - М.: Мир, 1982. – 416 с.

10. Андрюшенко, Е.А. Светостойкость лакокрасочных покрытий / Е.А. Андрющенко. – М.: Химия, 1986. – 187 с.
11. Беднов, С. Рынок вододисперсной ЛКМ: 23-я международная специализированная выставка - ИнтерЛакоКраска 2019. <http://coatings-today.com/news/view/344>
12. Беленький, Е.Ф. Химия и технология пигментов / Е.Ф. Беленький, И.В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 656 с.
13. Богданов, В.Н. Повышение прочности и влагостойкости силикатных защитных покрытий по металлу / В.Н. Богданов, В.А. Перистый, А.И. Везенцев // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – №6. – С. 7–11.
14. Бокшицкий, М.Н. Длительная прочность полимеров. -М.: Химия, 1978. – 309 с.
15. Бухараев, А.А. Диагностика поверхности с помощью сканирующей силовой микроскопии / А.А Бухараев, А.А. Овчинников // Заводская лаборатория. – 2004. – № 5. – С. 10–27.
16. Везенцева, А.И. Защитно-декоративные покрытия на основе жидкого стекла / А.И. Везенцева, О.А. Воронцова, Л.Ю. Сахонва, В.Д. Бузанов // Хімія, хімічна технологія та екологія. Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22 (1194). – С. 34–38.
17. Гмурман, В.Е. Теория вероятностей и математическая статистика. Учеб. пособие для вузов. - М.: Высшая школа, – 1977. – 479 с.
18. Гольдберг, М.М. Материалы для лакокрасочных покрытий / М.М. Гольдберг. – М.: Химия, 1972. – 344 с.
19. ГОСТ 12.1.044-89 «Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения». М.: Стандартинформ, 2006. – 164 с.
20. ГОСТ 13078-81 «Стекло натриевое жидкое Технические условия». – М.: Стандартинформ, 2005. –15 с.

21. ГОСТ 15140-78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии». – М.: Изд-во стандартов, 1992. –13 с.
22. ГОСТ 19007-73* (СТ СЭВ 1442-78). Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания. – М.: Изд-во стандартов, 1988. – 8 с.
23. ГОСТ 25898-2012 «Материалы и изделия строительные. Методы определения паропроницаемости и сопротивления паропроницанию». – М.: Стандартиформ, 2014. –15 с.
24. ГОСТ 2789-73* (СТ СЭВ 638-77) Шероховатость поверхности. Параметры, характеристики и обозначения. – М.: Изд-во стандартов, 1985. –10 с.
25. ГОСТ 30244-94 "Материалы строительные. Методы испытания на горючесть. – М.: Стандартиформ, 2008. –19 с.
26. ГОСТ 30402-96 "Материалы строительные. Метод испытания на воспламеняемость. – М.: Стандартиформ, 1996. –33 с.
27. ГОСТ 6589-74 «Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин» (гриндометром). - М.: Изд-во стандартов, 1987. – 8 с.
28. ГОСТ 6992 «Покрyтия лакокрасочные. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях». – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 10 с.
29. ГОСТ 6992-68* ЕСЗКС «Покрyтия лакокрасочные. Метод испытаний на стойкость в атмосферных условиях». – М.: Изд-во стандартов, 2003. – 10 с.
30. ГОСТ 8420-74 «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости». – М.: Изд-во стандартов, 2000. – 8 с.
31. ГОСТ 8784-75 «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости». – М.: Изд-во стандартов, 1976. – 11 с.
32. Григорьева, М.Е. Разработка водно-дисперсионных лакокрасочных материалов противокоррозийного назначения на основе латексов фосфорсодержащих стирол-акрилатных сополимеров: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Григорьева Мария Евгеньевна. – СПб, – 2009. – 112 с.
33. Гуревич, М. М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий / М.М. Гуревич, Э.Ф. Ицко, М.М. Середенко // Л.: Химия, 1984. – 120 с.

34. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы / П.И. Ермилов, Е.А. Идейкин, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 199с.
35. Жигарева, Г.В. Обзор рынка лакокрасочных материалов России: тенденции и перспективы. [Электронный ресурс]: Режим доступа: <https://www.centrlack.ru/doc/zhigareva-280219.pdf>
36. Журков, С.Н. Временная зависимость твёрдых тел / С.Н. Журков, Б.Н. Нарзулаев – М.: Журнал технической физики, 1953. – 1677 с.
37. Журков, С.Н. Исследование прочности твёрдых тел / С.Н. Журков, Э.Е. Томашевский – М.: Журнал технической физики, 1955. – 66 с.
38. Журков, С.Н. Температурно-временная зависимость прочности чистых металлов. / С.Н. Журков, Т.П. Санрирова // Доклады Академии наук СССР, 1955. – 237 с.
39. Зимон, А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. - М.: Химия, – 1974. – 414 с.
40. Иващенко Ю.Г. Силикатнатриевые композиты, модифицированные цинкосодержащими соединениями / Ю.Г. Иващенко, И.Л. Павлова, М.П. Кочергина // Сборник научных трудов по материалам Международной научно- практической конференции «Ресурсоэнергоэффективные технологии в строительном комплексе региона». – Саратов: СГТУ. – 2014. – С. 44–48.
41. Идейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е.А. Идейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
42. Ильдарханова, Ф. И. Современные технические требования к лакокрасочным покрытиям / Ф.И. Ильдарханова, В.Н. Пучкова, К.Г. Богословский // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2011. – № 9. – С. 42–46.
43. КАЙМАН: Золь-силикатная краска [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.alligator.spb.ru/catalog/materialy-tm-kayman/zol-silikatnaya-kraska-tm-kayman>.

44. Карасев, К.И. Химическая стойкость силикатных красок / К.И. Карасев // Строительные материалы. – 1962. – № 3. – С. 32–37.
45. Карякина, М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий – М.: Химия, – 1988. – 272 с.
46. Карякина, М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контролю производств лакокрасочных материалов и покрытий / М.И. Карякина. – М.: Химия, 1989. – 205 с.
47. Карякина, М.И. Физико-химические основы процессов формирования и старения покрытий. – М.: Химия, – 1980. – 216 с.
48. Кесслер, И. Методы инфракрасной спектроскопии в химическом анализе. – М.: Наука, 1964. – 224 с.
49. Климанов, Е.А. Силикатные краски / Е.А. Климанова, Ю.А. Борщевский, И.Я. Жилкин–М.: Стройиздат, 1968. – 86 с.
50. Клочанов, П.Н. Рецептурно-технологический справочник по отделочным работам / П.Н. Клочанов, А.Е. Суржаненко, И.Ш. Эйдинов. – М.: Стройиздат, 1973. – 320 с.
51. Комохов, П.Г. Золь-гель как концепция нанотехнологии цементного композита, структура системы и пути ее реализации / П.Г. Комохов // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2007. – №1. – С. 19–24.
52. Корнеев, В.И. Жидкое и растворимое стекло / В.И. Корнеев, В.В. Данилов – СПб: Стройиздат СПб, 1996. – 216 с.
53. Корнеев, В.И. Производство и применение растворимого стекла / В.И. Корнеев В.И., В.В. Данилов –: Стройиздат СПб, 1991. – 176 с.
54. Королев, Е.В. Модифицирование строительных материалов наноуглеродными трубками и фуллеренами / Е.В. Королев, Ю.М. Баженов, В.А. Береговой // Строительные материалы–Наука. – 2006. – №8. – С. 2–4.
55. Королев, Е.В. Проблемы и перспективы нанотехнологии в строительстве // Известия КазГАСУ. – 2011. – № 2 (16). – С. 200–208.

56. Красильникова, Л.Н. Кремнийорганические соединения и материалы на их основе / Л.Н. Красильникова, Т.И. Войнова, Н.А. Никитина, Н.П. Харитонов // –Л.: Наука, 1984, –155 с.

57. Кудашов, А.А. Исследование качественного и количественного состава зольей ортокремневой кислоты // Молодой учёный – 2013. - №6. – С. 63–68.

58. Лакокрасочные материалы и покрытия. Теория и практика. Пер с англ. / Под ред. Р. Ламбурна – СПб.: Химия, 1991. – 512 с

59. Лакокрасочные материалы: технические требования и контроль качества. Справ. пособие / сост. М.И. Карякина, Н.В. Майорова, Н.В. Луговкина – М.: Химия, 1983. – 336 с.

60. Лебедева, Е.Ю. Композиционные силикатные краски с улучшенными технологическими свойствами / Е.Ю. Лебедева, О.В. Казьмина // Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении – 2015. – С. 131–135.

61. Лейкин, А.С. Цементно-перхлорвиниловые составы для окраски и гидроизоляции строительных поверхностей / А.С. Лейкин // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1961.– №1.–С. 36–41.

62. Лесовик, В.С. Влияние составов материалов на формирование структуры строительных композитов / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова // Вестник СибАДИ, – 2015. – № 4(44). – С. 69–79.

63. Лившиц, М.А. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие / М.А. Лившиц, Б.Н. Пшиялковский. – М.: Химия, 1982. – 359 с.

64. Логанина, В.И. Анализ качества внешнего вида силикатных покрытий методом атомно-силовой микроскопии / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов // Вестник МГСУ. – 2018. – №5. – С. 426–435.

65. Логанина, В.И. Длительная прочность покрытий на основе золь-силикатной краски / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Вестник МГСУ. – 2018. – №7. – С. 877–884.

66. Логанина, В.И. Закономерности формирования адгезионного контакта «золь-силикатная краска – подложка» / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов // Вестник МГСУ. – 2019. – №1. – С. 94–101.

67. Логанина, В.И. Золь-силикатная краска для отделки и реставрации зданий / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов // Сухие строительные смеси. – 2019. – №2 (70). – С. 8-10.

68. Логанина, В.И. Оценка пористости покрытий на основе золь силикатной краски / В.И. Логанина, Т.А. Низина, Е.Б. Мажитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2018. – №8. – С. 69–74.

69. Логанина, В.И. Полисиликатное связующее для силикатных красок / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Строительство и архитектура. – 2018. – № 2. – С. 39–45.

70. Логанина, В.И. Разработка рецептуры золь-силикатной краски / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 3. – С. 51–53.

71. Логанина, В.И. Реологические свойства красок на основе полисиликатных растворов / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – № 1 –С. 32–36.

72. Логанина, В.И. Свойства жидкого стекла с добавкой золя кремниевой кислоты / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2017. – № 8. – С. 74–79.

73. Логанина, В.И. Свойства золь силикатной краски / В.И. Логанина, Е.Б. Мажитов // Сборник научных трудов всероссийской международной научной конференции: Наука и образование: Проблемы развития строительной отрасли: ПГУАС. – С. 69-73.

74. Логанина, В.И. Свойства модифицированного связующего для силикатных красок / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, В.С. Демьянова,

Е.Б. Мажитов, // Региональная архитектура и строительство. – 2017. – № 4. – С.17–23.

75. Логанина, В.И. Свойства полисиликатных связующих для золь-силикатных красок / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Вестник Волгоградского государственного архитектурно-строительного университета. Серия: Строительство и архитектура. – 2018. – № 51. – С. 78–82.

76. Логанина, В.И. Состав полисиликатного связующего для силикатных красок / В.И. Логанина, И.А. Аверин, Е.Б. Мажитов, А.А. Карманов // Академический Вестник УралНИИпроект РААСН. – 2017. – №4. – С. 69–72.

77. Логанина, В.И. Состав и свойства полисиликатного связующего для золь-силикатных красок / Региональная архитектура и строительство. – 2020. – №4 – С. 53-57.

78. Логанина, В.И. Структура полисиликатного связующего для золь-силикатных красок / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов, // Сухие строительные смеси. – 2018. – №1. – С. 29-31.

79. Логанина, В.И. Технологические свойства зольсиликатной краски / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. – 2018. – №2. – С. 17–20.

80. Логанина, В.И. Формирование качества внешнего вида покрытий на основе полисиликатных растворов / В.И. Логанина, С.Н. Кислицына, Е.Б. Мажитов // Региональная архитектура и строительство. – 2018. – №3 – С. 75-79.

81. Лялюшко, Д.С. Фасадные краски. Тенденции / Д.С. Лялюшко // Промышленная окраска. – 2008. – №2. С. 6–9.

82. Мажитов, Е.Б. Полисиликатные связующие для силикатных красок // Сборник научных трудов международной научно-технической конференции молодых учёных БГТУ им. В.Г. Шухова: Фундаментальные основы строительного материаловедения: Изд-во БГТУ им. В.Г. Шухова. – С. 64-69.

83. Максимов, А.И. Основы золь-гель технологии нанокompозитов / А.И. Максимов, В.А. Мошников, Ю.М. Таиров, О.А. Шилова // – СПб.: ООО Техномедиа / Изд-во Элмор, 2008. – 255 с.

84. Методы испытаний водных растворов поверхностно-активных веществ (Обзор. Часть 1) НИИ технико-экономических исследований. – М.: Стройиздат, 1965. – 100 с.

85. Миронов, В.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии / В.Л. Миронов // Н. Новгород: Химия, 2004. – 376 с.

86. Михайлов, Б.Н. Исследование наномодифицированных водоземulsionных красок // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. – 2015 – №2(13). С. 87–96.

87. Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамика силикатов / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев // М.: Стройиздат, 1986. – 371 с.

88. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова Думка, 1973. – 200 с.

89. Овчинникова, М.С. Текущее состояние строительной отрасли РФ // Молодой учёный. – 2019. – №2. – С 255–260.

90. Орлов, В.А. Исследование и перспективы развития антикоррозионных цинксиликатных покрытий // Киев: 1979. – 24 с.

91. Пат. RU 2446100 Российская Федерация, C01B 33/32 Способ модифицирования жидкого стекла [Текст] / О.Н. Емельянова (RU), Е.П. Кудрявцева (RU), Л.В. Киселева (RU), Т.В. Ковалева (RU) патентообладатель ФГУП «Государственный ордена трудового красного знамени научно-исследовательский институт химических реактивов и особо чистых химических веществ» (RU) – 10 с.

92. Пат. RU2007430 Российская Федерация, C09D 1/0 Силикатная краска [Текст] / Л.Г. Матвеев (RU), В.В. Лазарева (RU), В.Г. Шкуро (RU), А.И. Федотов (RU), патентообладатель Чебоксарское производственное объединение «Химпром (RU) – 7 с.

93. Пат. RU2043375 Российская Федерация, C09D 1/02, C04B 41/45 Силикатная краска [Текст] / М.Ю. Газитуллина (RU), В.В. Васильев (RU), О.Е. Яценко (RU) патентообладатель Институт горного дела имени А.А. Скочинского (RU) – 7 с.

94. Пат. RU2272820 Российская Федерация, C09D 1/02 Силикатная краска [Текст] / А.А. Гуляев (RU), А.М. Непомилуев (RU), К.Г. Земляной (RU) патентообладатель ГОУВПО «Уральский государственный технический университет» (RU) – 6 с.

95. Пат. RU2294947 Российская Федерация, C09D 1/02, C09D 5/08, C09D 5/28 Одноупаковочная силикатная краска [Текст] / П.Б. Разговоров(RU), А.П. Ильин(RU), В.Ю. Прокофьев(RU), патентообладатель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ) (RU) – 5 с.

96. Пат. RU2669317 Российская Федерация, C04B 26/00 Состав для отделки [Текст] / В.И. Логанина(RU), С.Н. Кислицына(RU), Е.Б. Мажитов(RU), патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (RU) – 8 с.

97. Пат. RU2707623 Российская Федерация, C04B 26/00 Шпатлевка [Текст] / В.И. Логанина(RU), Е.Б. Мажитов(RU), патентообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» (RU) – 9 с.

98. Пат. СССР № 2526603, C09 1/04 Силикатная краска [Текст] / Г.Т. Пужанов, патентообладатель Алма-Атинский научно-исследовательский и проектный институт строительных материалов. – 7 с.

99. ПНД Ф 14.1:2:4.215-06 Методика измерений массовой концентрации кремнекислоты (в пересчете на кремний) в питьевых, поверхностных и сточных

водах фотометрическим методом в виде желтой кремнемолибденовой гетерополикислоты. – СПб.: Центр Исследования и контроля воды. – 2006. – 10 с.

100. Получение и применение гидрозолей кремнезема / Под ред. проф. Фролова Ю.Г. Труды МХТИ им. Менделеева, – 1979. – 37 с.

101. Приоритетные проекты: Паспорт Национального проекта «Жильё и городская среда» Заседание президиума Совета при Президенте Российской Федерации по стратегическому развитию и национальным проектам от 24 декабря 2018г. [Электронный ресурс]. <http://static.government.ru/media/files/.pdf>

102. Прочнинъ. Золь силикатная краска [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.fridlender.ru/products/solsilicate/zol-silikatnaya-kraska-prochnin/>.

103. РД 52.24.433-2005 Массовая концентрация кремния в поверхностных водах суши. МВИ фотометрическим методом в виде желтой формы молибдодокремниевой кислотой. – ГУ ГХИ. – 2005. – 13 с.

104. Регель, В.Р. Кинетическая природа прочности твёрдых тел / В.Р. Регель, А.И. Слуцкер, Э.Е. Томашевский // Успехи физических наук. – 1972. – №2. – С.193–228.

105. Рейбман, А. И. Защитные лакокрасочные покрытия, 5 изд. – Л.: Химия, 1982. – 320 с.

106. Саката, С. Практическое руководство по управлению качеством / Перевод с 4-го японского издания С.И. Мышкиной. Под ред. В.И. Гостяева. – М.: Машиностроение, 1980 – 215 с.

107. Санжаровский, А.Т. Физико-механические свойства полимерных и лакокрасочных покрытий / А.Т. Санжаровский. - М.: Химия, 1978. – 183 с.

108. Сахнова, Л.Ю. Морозостойкость неотвержденной и отвержденной композиции защитно-декоративного покрытия / Л.Ю. Сахнова, О.А. Воронцова, А.И. Везенцев // Научные ведомости. Серия естественные науки. – 2015. – № 15 (212), Выпуск 32. – С. 141–144.

109. Свидетельство №2006610364. Идентификация и анализ пористости строительных материалов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, О.А. Фролкин, В.В. Цыганов, Ю.А. Ланкина // Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 24.01.2006.

110. Селяев, В.П. Оценка качества лакокрасочного покрытия методом прямого сканирования / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Н.О. Зубанкова // Вестник ВРО РААСН. – Н. Новгород: НГАСУ. – 2004. – №7. – С. 152–156.

111. Селяев, В.П. Фрактальный анализ структуры наполненных полимерных композитов / В.П. Селяев, Т.А. Низина, Ю.А. Ланкина // Известия ВУЗов. Строительство. 2007. – № 4. – С. 43–48.

112. Серебряков, А. И. Защитно-декоративное полимерное покрытие стеновых материалов / А.И. Серебряков, А.Е. Абакумов, С.А. Лукьянчиков // Строительные материалы. – 2006. – № 4. – С. 20–21.

113. Смит, А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. – М.: Мир, 1982 – 328 с.

114. Статистические методы повышения качества, Пер. с англ./ Под ред. Х.Кумэ. – М.: Финансы и статистика, 1990. – 304 с.

115. Строкова, В.В. Оценка активности наноструктурированных вяжущих термодинамическим методом / В.В. Строкова, А.М. Айзенштадт, М.Н. Сивальнева, В.А. Кобзев, В.В. Нелюбова // Строительные материалы. – 2015. – №2. – С.3–9.

116. Сычев, М.М. Неорганические клеи. – Л.: Химия, 1986. – 152 с.

117. Тарасова, Г.И. Научные основы и методология комплексной переработки и утилизации многотоннажных кальцийкарбонат-, кальцийсульфат- и металлосодержащих отходов: дис. ... д-ра техн. наук: 03.02.08 / Галина Ивановна Тарасова – Иваново, 2014. – 353 с.

118. Уржумцев, Ю.С. Прогнозирование длительного сопротивления полимерных материалов. – М.: Наука, 1982. – 222 с.

119. Фиговский, О.Л. Бейлин Д.А., Пономарев А.Н. Успехи применения нанотехнологий в строительных материалах / О.Л. Фиговский, Д.А. Бейлин, А.Н. Пономарев // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – №3. – С. 6–21.

120. Фиговский, О.Л. Жидкое стекло и водные растворы силикатов, как перспективная основа технологических процессов получения новых композиционных материалов / О.Л. Фиговский, П.Г. Кудрявцев // Инженерный вестник Дона. – 2014. – Т. 29. – № 2. – С. 117.

121. Фрим, А. Всепогодные защитные фасадные лакокрасочные покрытия / А. Фрим, Ж. М. Шмук, Р. Жуков // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013.– № 3. – С. 28-33.

122. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. – М.: Химия, 1989. – 464 с.

123. Хабибуллина, Н.Р. Разработка составов полиминеральных фасадных покрытий и исследование их долговечности: дис. канд. техн. наук: 05.23.05 / Хабибуллина Наиля Равилевна. – Казань, – 2010. – 157 с.

124. Чижик, С. А. Методы сканирующей зондовой микроскопии в микро- и наномеханике / С. А. Чижик, С. В. Сыроежкин // Приборы и методы измерений. – 2010. – № 1. – С.85–94.

125. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2004. – 208 с.

126. Шевякова, Т.Ю. Силикатная краска на основе жидкого стекла, полученного новым способом / Т.Ю. Шевякова, Е.Ю. Лебедева // XIX Международная научно-практическая конференция «Современные техника и технологии» Секция 6 Материаловедение: Сборник трудов Межд.науч.-прак. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых, г. Томск 15–19.04.2013– г. Томск, изд-во ТПУ, 2013. – С. 195–196.

127. Шинкарева, Е.В. Однокомпонентная фасадная краска на основе жидкого калиевого стекла производства ОАО «Домановский ПТК» / Е.В. Шинкарева // Лакокрасочные материалы и их применение. – 2013. – № 6. – С. 28–33.

128. Шнейдерова, В.В. Антикоррозийные лакокрасочные покрытия – М.: Стройиздат, 1982. – 132 с.

129. Шнейдерова, В.В. Определение адгезии лакокрасочных покрытий к бетонным поверхностям / В.В. Шнейдерова, Т.В. Косточкина // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1966. - №6. – С.12.

130. Эффективность экономики России: Федеральная служба государственной статистики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://www.gks.ru/wps/wcm/connect/rosstat_main/rosstat/ru/statistics/efficiency/#.

131. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: Учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1981. – 352 с.

132. Яковлев, Г.И. Изучение микроструктуры строительных материалов / Г.И. Яковлев, Х.-Б. Фишер, Т.А. Плеханова. – Ижевск: ИЖГТУ, 2006. – 24 с.

133. Яковлев, Г.И. Отделочная композиция на основе жидкого стекла / Г.И. Яковлев, А.В. Пислегина, Я. Керене, А.Ф. Бурьянов / Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2009. – №7. – С. 42–44.

134. An-Peng, T. A theory for polymerization of silica acid / T. An-Peng // Scientia Sinica. – 1963. – Т. 9. – pp. 1311–1320.

135. Bergna, H.E. / Colloidal Silica. Fundamentals and Applications. H.E. Bergna, W.O. Roberts. – Taylor and Francis, 2006. – 884 p.

136. Carman, P. C. Constitution of colloidal silica / P.C. Carman // Transactions Faraday Society. – 1940. – Т.36. – pp. 964–973.

137. Chillemi, G. The role of computer technology in applied computational chemicalphysics / G.Chillemi, M. Rosati, N. Sanna // Computer Physics Communications. – 2001. – Vol.139. – pp. 1–19.

138. Ferreira, D.J.S. The use of computational thermodynamics for the determination of surface tension and Gibbs-Thomson coefficient of multicomponent alloys / D.J.S. Ferreira, B.N. Bezerra, M.N. Collyer, A. Garcia, I.L. Ferreira // Continuum Mechanics and Thermodynamics, – 2018. – Vol. 30. – Issue 5. – pp. 1145–1154 doi: 10.1007/s00161–018–0670–6.

139. Figovsky, O. Nanostructured Binder for Acid-Resisting Building Materials / O. Figovsky, Yu. Borisov, D. Beilin // J. Scientific Israel–Technological Advantages. – 2012– Vol. 14. – №1. – pp. 7–12.

140. Figovsky, O.L. Conductive Coatings Based on Quaternary Ammonium Silicates / O.L. Figovsky, V. Karchevsky, F. Romm // Organic-Inorganic Hybrids II. Science, Technology, Applications, University of Surrey. – 2002. – p. 11.

141. Figovsky, O.L. Improvement of Strength and Chemical Resistance of Silicate Polymer Concrete / O. Figovsky, D. Beilin // International Journal of Concrete Structures and Materials – 2009. – Vol. 3. – №2 – pp. 97–101.

142. Flatt R.J. Salt damage in porous materials: how high supersaturations are generated // Journal Crystal Growth. – 2002. – Vol. 242. – pp. 435–454.

143. Ghosh, S. K. Chloride-free biodegradable organic acid hydrolyzed zinc silicate coating / S. K. Ghosh, G. Waghoo, A. Kalita, D. Balgude, K. R. Kumar // Progress in Organic Coatings. – 2012. – Vol. 73. – pp. 70–75.

144. Grasshoff, K. On the determination of silica in seawater // Deep-Sea Res., 1964. – Vol. 11. – № 4. – pp. 74–81.

145. Greenwood, P. Modified silica sols: titania dispersants and co-binders for silicate paints // Pigment&Resintechnology, – 2010. – Vol. 39 Issue 6 pp. 315–321. doi: 10.1108/03699421011085803

146. Han, L. X. The Distinctive Charm of Coating-Architecture in the Modern Urban Development / L. X. Han, J. Han, F. M. Sun, Y. J. Huo // Advanced Materials Research. – 2011. – 160–162. – pp. 880–885.

147. Histolith Sol-Silikat. Золь-силикатная краска [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.caparol.ru/produkty/materialy-dlja-restavracii-pamjatnikov-arkhitektury/histolith/histolith-silikatnaja-programma/histolith-sol-silikat>.

148. KEIM Soldalit. Золь силикатная фасадная краска для универсального применения [Электронный ресурс]: Режим доступа: <http://www.keim.com/ru-ru/produkcija/fasadnye-kraski/soldalit>.

149. Killman, E. The stability of silica-aerosyl-hydrosols under the influence of polymer adsorption. The effect of polymers on dispersion properties / E. Killman, J. Eisenlauer. – Tadros Th. F. London: Academic Press, 1982. – 414 p.

150. Kudryavtsev, P.G. Alkoxides of chemical elements – promising class of chemical compounds which are raw materials for Hi-Tech industries // Journal Scientific Israel – Technological Advantages, – 2014. – Vol.16. – №2. – pp. 147–170.

151. Kunzel, H.M. Protection of Stucco Facades / H.M. Kunzel, H. Kunzel, F. Holm // WTA-Schriftenreihe. – 1999. – №20. – pp. 117–132.

152. Li, S. Effect of organic montmorillonite on the performance of modified waterborne potassium silicate zinc-rich anti-corrosion coating / S. Li, , J. Ding, N. Shawgi, Sh. Qi // Research on chemical intermediates, – 2016. – Vol. 42. – Issue 4, pp. 3507–3521. <https://doi.org/10.1007/s11164-015-2228-6>.

153. Loganina, V.I. Assessment of the structure of polysilicate binding with added glycerol / V.I. Loganina, Y.B. Mazhitov, Y. P. Skachkov // Materials Science Forum: Trans Tech Publications. – 2020. – Vol. 982. – pp. 15-19.

154. Loganina, V.I. Development of sol-silicate composition for decoration of building walls / V.I. Loganina, S.N. Kislisyna, Y.B. Mazhitov // Case Studies in Construction Materials – 2018. – Vol. 9. – pp. 1–4.

155. Loganina, V.I. Estimation of porosity of coatings based on sol of silicate paint / V.I. Loganina, Y.B. Mazhitov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. Vol. 962. – pp. 1-5.

156. Loganina, V.I. Estimation of rheological properties of ash silicate paints / V.I. Loganina, Y.B. Mazhitov // Materials Science Forum: Trans Tech Publications, Switzerland – 2020. – Vol. 992. – pp. 569–573.

157. Loganina, V.I. Structure and properties of the modified binding for silicate paints / V.I. Loganina, Y.B. Mazhitov // Materials Science Forum: Trans Tech Publications, Switzerland – 2018. – Vol. 931. – pp. 469–474.

158. Mullin, J.B. The colorimetric determination of silicate with special reference to sea and natural water. / J.B. Mullin, J.P. Riley // *Analyt. Chim. Acta.* – 1955. – Vol. 12. – № 2. – pp. 162–176.

159. Pat. C04B 28/26 Organic silicate composite internal wall paint and preparation method thereof / Hong J [ZN], Wang Z [ZN] assignee SKSHU PAINT CO., LTD [ZN].

160. Pat. C09D 1/00, C09D 133/04, C09D 5/10 Ammonium silicate-potassium silicate aqueous zinc-rich paint / Huang Y [ZN] assignee Huang Y [ZN].

161. Pat. C09D 1/04, C04B 24/12, C04B 28/26, C09D 5/02, C09D 5/16, C09D 1/04 Imino polycarboxylic acids as antifouling agents of silicate paint and plaster dispersion paint and plaster, silicate resin paint and plaster surfaces / Staffel T [DE], Weber S [DE] assignee BK GIULINI GMBH [DE].

162. Pat. C09D 1/04, C09D 5/10 Water-based inorganic zinc-rich anticorrosive paint and preparing method of high-modulus potassium silicate solution / Wang X [ZN], Zhang Y [ZN], Ren X [ZN] assignee Chongqing Aipu Chemical CO., Ltd [ZN].

163. Pat. C09D 1/04, C09D 5/16, C09D 7/12 C09D 1/04, C09D 5/1656 C09D 5/1687 High-antifouling inorganic silicate paint containing organosilicone, and preparation method and application thereof / Wang Z [ZN], Liu W [ZN], Luo G [ZN] assignee Nanxiong Material Production Base of Chinese Academy of Sciences Guangzhou Chemical CO., Ltd [ZN].

164. Pat. C09D 5/16, C08K 3/34, C08K 7/26 Improvements in or relating to paints / Grish-Smith W [UK], Edwin L [UK], Shaw C [UK], Derek A [UK] assignee Silicon Organic Developments [UK].

165. Pat. C09D 5/16, C08K 3/34, C08K 7/26, C09D 1/00, C09D5/1687 C09D 5/00, C09D 5/16 Method for treating surfaces on marine objects with anti-fouling paint / Haeffner M [DE], Ekstrand H [DE] assignee EKOMARINE PAINT INC [DE].

166. Pislegina, A. V. Façade finishing coating of increased durability / A.V. Pislegina (Shaybadullina), G.I. Yakovlev, Y. Kerene, A. P. Pustovgar, Mostafa

Kamal // *Procedia Engineering Modern Building Materials, Structures and Techniques*. –2010. – Vol. 1. – pp. 259–263.

167. Raming A., Raming P.F. Plastic pigment /A. Raming, P.F. Raming // *J.Oil Col. &Chem. Assoc.* – 1981. – Vol.64. – pp. 439–449.

168. Rao, I.V. Phase behavior of mixtures of sterically stabilized colloidal dispersions and free polymer / I.V. Rao, E. Ruckenstein // *Journal of Colloid and Interface Science.* – 1985. – Vol. 108. – №2. – pp. 389–402.

169. Romm, F. Thermodynamics of microporous material formation // *Surfactant Science Series "Interfacial forces and fields: Theory and applications"* (Monographic series, Editor: Jyh-Ping Hsu), – 1999. – Chapter 2. – pp. 35–80.

170. Romm, F.A. Statistical Polymer Method Modeling of Macromolecules and Aggregates with Branching and Crosslinking, Formed in Random Processes / F.A. Romm, O.L. Figovsky // *Discrete Dynamics in Nature and Society*, – Vol. 2. – pp. 203–208.

171. Schuster, J.M. Construction and calibration of a goniometer to measure contact angles and calculate the surface free energy in solids with uncertainty analysis / J. M. Schuster , C.E. Schvezov, M.R. Rosenberger // *International Journal of Adhesion and Adhesives*, – 2018. – Vol. 87. – pp. 205–215. doi: 10.1016/j.ijadhadh.2018.10.012.

172. Tong, J. The molar surface Gibbs energy and its application: The aqueous solution of ionic liquids / J. Tong, C.H. Liu, L.Q. Jing // *Journal of Chemical Thermodynamics*, – 2018. – Vol.127. – pp. 1 – 7. doi: 10.1016/j.jct.2018.07.012.

173. Wiacek, A.E. Wettability of plasma modified glass surface with bioglass layer in polysaccharide solution / A.E. Wiacek, A Gozdecka // *Colloids and Surfaces A- Physicochemical and Engineering Aspects*.2 – 018. Vol. 551. – pp. 185–194. doi: 10.1016/j.colsurfa.2018.04.061.

Приложение А

АКТ
опытно-производственного апробирования
золь-силикатной краски

Мы, нижеподписавшиеся, генеральный директор ООО НПК «Коломенские краски» Бураков В. В., инженер-технолог ООО НПК «Коломенские краски» Федоренко Е.Н., профессор ПГУАС Логанина В.И., аспирант ПГУАС Мажитов Е.Б., составили настоящий акт о том, что нами было произведено опытно-производственное апробирование золь-силикатной краски для отделки фасада административного здания.

Лакокрасочный состав готовили перемешиванием сухих компонентов с связующим в смесителе (диссольвере).

Были отделаны поверхности стен двухэтажного административного здания по адресу: г. Коломна, Московская обл., ул. Октябрьской революции, дом 332. Перед нанесением поверхность очищалась от пыли и загрязнений. Поверхность грунтовали полисиликатным раствором плотностью 1190 кг/м³. Состав наносился ручным способом в два слоя. Расход краски составил 0,3 кг/м². Общая площадь отделанной поверхности составила 1480 м².

При визуальном осмотре отслаивания и растрескивания красочного слоя не зафиксировано.

Генеральный директор
 ООО НПК «Коломенские краски»
 Инженер-технолог
 ООО НПК «Коломенские краски»

В.В. Бураков

Е.Н. Федоренко

Профессор ПГУАС

В.И. Логанина

Аспирант ПГУАС

Е.Б. Мажитов



02.06.2020

Приложение Б

ПРОЕКТ СТО

Российская Федерация
Общество с ограниченной ответственностью
НПК «Коломенские Краски»


Генеральный директор
ООО НПК «Коломенские
краски» *В.В. Бураков*
«08» *июня* 2020 года

ЗОЛЬ СИЛИКАТНАЯ КРАСКА

Технические условия

Коломна 2020 г.

ПРОЕКТ СТО

Предисловие

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН: Генеральным директором ООО НПК «Коломенские Краски» Бураковым В.В., ведущим инженером-технологом Федоренко Е.Н., д.т.н., проф., зав кафедрой «Управление качеством и технология строительного производства» ФГБОУ ВПО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства» Логаниной В.И., аспирантом Мажитовым Е.Б.
2. ПРИНЯТ И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом генерального директора ООО НПК «Коломенские Краски» №12 от 08.06.2020г.
3. Разработка стандарта организации предусмотрена статьей 13 Федерального закона «О техническом регулировании» от 27.12.2002 № 184ФЗ. Настоящий стандарт разработан в соответствии с ГОСТ Р 1.0-1.5-2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Стандарты национальные Российской Федерации. Правила построения, изложения, оформления и обозначения».
4. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ.

Содержание

Введение.....	4
1. Область применения.....	5
2. Нормативные ссылки	5
3. Термины и определения	7
4. Технические характеристики.....	8
4.1. Основные параметры и характеристики	8
4.2. Требования к материалам	9
5. Методы испытаний.....	10
6. Правила приёмки.....	20
7. Упаковка и маркировка.....	20
8. Транспортирование и хранение.....	21
9. Требование безопасности.....	21
10. Указание по применению.....	21
11. Гарантии изготовителя.....	22

ПРОЕКТ СТО

Введение

В настоящем стандарте приведены рекомендуемые области применения золь силикатной краски для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений путём окраски кирпичных, бетонных и оштукатуренных поверхностей технические требования, требования безопасности и методы контроля.

Протоколы испытаний золь силикатной краски находятся у разработчика настоящего стандарта – ООО НПК «Коломенские Краски».

СТАНДАРТ ОРГАНИЗАЦИИ

ЗОЛЬ-СИЛИКАТНАЯ КРАСКА**Технические условия**

1 Область применения

Настоящий стандарт распространяется на золь силикатные краски, представляющие собой суспензию щелочестойких пигментов и наполнителей в виде микроталька, маршалита и микрокальцита в водном растворе калиевого полисиликатного раствора. Золь силикатные краски предназначены для наружной и внутренней отделки зданий и сооружений путем окраски кирпичных, бетонных и оштукатуренных поверхностей. Нанесение красок должно производиться при температуре не ниже 0°C.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ 9.104-79 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Группы условий эксплуатации

ГОСТ 9.401-91 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Общие требования и методы ускоренных испытаний на стойкость к воздействию климатических факторов

ГОСТ 9.403-80 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Методы испытаний на стойкость к статическому воздействию жидкостей

ПРОЕКТ СТО

ГОСТ 9.407-84 Единая система защиты от коррозии и старения. Покрyтия лакокрасочные. Метод оценки внешнего вида

ГОСТ 12.1.004-91 Система стандартов безопасности труда. Пожарная безопасность. Общие требования

ГОСТ 12.1.016-79 Система стандартов безопасности труда. Воздух рабочей зоны. Требования к методикам измерения концентраций вредных веществ

ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84) Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения

ГОСТ 12.3.002-75 Система стандартов безопасности труда. Процессы производственные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.3.005-75 Система стандартов безопасности труда. Работы окрасочные. Общие требования безопасности

ГОСТ 12.4.011-89 Система стандартов безопасности труда. Средства защиты работающих. Общие требования и классификация

ГОСТ 12.4.021-75 Система стандартов безопасности труда. Системы вентиляционные. Общие требования

ГОСТ 12.4.068-79 Система стандартов безопасности труда. Средства индивидуальной защиты дерматологические. Классификация и общие требования

ГОСТ 12.4.103-83 Система стандартов безопасности труда. Одежда специальная защитная, средства индивидуальной защиты ног и рук. Классификация

ГОСТ 17.2.3.02-78 Охрана природы. Атмосфера. Правила установления допустимых выбросов вредных веществ промышленными предприятиями

ГОСТ 6589-74 Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором «Клин» (гриндометр)

ГОСТ 8420-74 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости

ПРОЕКТ СТО

ГОСТ 8784-75 Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости

ГОСТ 8832-76 (ИСО 1514-84) Материалы лакокрасочные. Методы получения лакокрасочного покрытия для испытаний

ГОСТ 9825-73 Материалы лакокрасочные. Термины, определения и обозначения

ГОСТ 9980.1-86 Материалы лакокрасочные. Правила приёмки

ГОСТ 9980.2-86 (ИСО 842-84, ИСО 1512-74, ИСО 1513-80) Материалы лакокрасочные. Отбор проб для испытаний

ГОСТ 9980.3-86 Материалы лакокрасочные. Упаковка

ГОСТ 9980.4-2002 Материалы лакокрасочные. Маркировка

ГОСТ 9980.5-86 Материалы лакокрасочные. Транспортирование и хранение

ГОСТ 17537-72 Материалы лакокрасочные. Методы определения массовой доли летучих и нелетучих, твёрдых и плёнкообразующих веществ

ГОСТ 19007-73 Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания

ГОСТ 21903-76 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной светостойкости

ГОСТ 26319-84 Грузы опасные. Упаковка

ГОСТ 29319-92 (ИСО 3668-76) Материалы лакокрасочные. Метод визуального сравнения цвета.

3 Определения

В настоящем стандарте применяют следующие термины с соответствующими определениями:

3.1 краска: Суспензия пигмента или смеси пигментов с наполнителями в калиевом полисиликатном растворе, которая после нанесения на

ПРОЕКТ СТО

поверхность образует непрозрачную плёнку, обладающую защитными и декоративными техническими свойствами.

3.2 покрытие: Непрерывный слой, сформированный после одно- или многократного нанесения лакокрасочного материала на окрашиваемую поверхность.

4 Технические требования

4.1 Основные параметры и характеристики

4.1.1 Золь силикатные краски должны изготавливаться в соответствии с требованиями настоящего стандарта по рецептурам и технологическим регламентам, утверждённым в установленном порядке.

4.1.2 Показатели качества красок должны соответствовать требованиям, приведённым в таблице 1.

Таблица 1 – Требования к краске

Наименование показателей	Норма
Цвет	Должен соответствовать утверждённому эталону
Укрывистость, г/м ² , не более Класс укрывистости: 1 по DIN 13300	185
Вязкость по воронке ВЗ-4, с	30
Жизнеспособность, мес., не менее	12
Массовая доля нелетучих веществ, %	45-55
Внешний вид плёнки	После высыхания краска должна образовывать плёнку с ровной однородной матовой поверхностью
рН краски	11

Продолжение таблицы 1

Стойкость плёнки к статическому действию воды, при температуре (20±2) °С, ч, не менее	24
Время высыхания до степени 3 при температуре (20±2) °С, мин, не более	25
Расход краски	130 - 200 мл/м ²

4.1.3 Краски выпускают белого, жёлтого, красного, зелёного, синего цветов. По согласованию с потребителем допускается выпуск красок других цветов.

4.2 Требования к материалам

4.2.1 Сухая пигментная часть золь силикатных красок должна содержать наполнитель и пигмент. В качестве наполнителя применяют смесь микрокальцита марки LinCarb-2хк (ГОСТ 56775-2015), микроталька марки МИТАЛ (ГОСТ 19284-79), маршалита марки К-30 (ГОСТ 9077-82). В качестве пигмента применяют диоксид титана CR-02 (ТУ 2321-001-17547702-2014), оксид хрома (ТУ 6-18-23-87), железный сурик (ГОСТ 8135-74), охра (ГОСТ 8019-71) и оксид кобальта (ГОСТ 4467-79).

Сухая пигментная часть красок должна удовлетворять требованиям, указанным в таблице 2.

ПРОЕКТ СТО

Таблица 2 – Требования к сухой пигментной части краски

Наименование показателя	Норма
Влажность, %, не более	1,0
Тонкость помола - остаток частиц на сите после мокрого просеивания, %, на сетке:	
№ 02, не более	1,0
№ 0071, не менее	80,0

4.2.2 В качестве связующего используют калиевый полисиликатный раствор, полученный смешением калиевого жидкого стекла и золя кремниевой кислоты. Калиевый полисиликатный раствор быть стабильным и при смешивании с сухой пигментной частью устойчив к коагуляции.

Калиевый полисиликатный раствор должен удовлетворять требованиям, приведённым в таблице 3.

Таблица 3 – Требования к полисиликатному раствору

Наименование показателей	Норма
Внешний вид	Жидкость желтоватого или зеленоватого оттенка
Массовая концентрация диоксида кремний, %	31,39
pH	11
Кремнеземистый модуль	4,25-5,29
Вязкость по воронке ВЗ-4, с, не более	25

ПРОЕКТ СТО

4.2.3 Для приготовления калиевого полисиликатного раствора применяют золь кремниевой кислоты Nanosil20, Nanosil30. Кремнезоль должен удовлетворять требованиям, приведённым в таблице 4.

Таблица 4 - Характеристики кремнезоля

Наименование показателей	Nanosil 20	Nanosil 30
pH	9-10,8	9-10,6
Массовая концентрация диоксида кремний, г/л	220-237	329-362
Массовая концентрация оксида натрия, г/л	3-7	2,5-6,5
Силикатный модуль	50-90	55-100
Площадь удельной поверхности, м ² /г	220-370	220-300

4.2.4 Калиевое жидкое стекло должно соответствовать требованиям, указанным в таблице 5 (ГОСТ 13078)

Таблица 5 - Основные физико-химические показатели

Наименование показателей	Калийное стекло
Внешний вид	Жидкость желтоватого или зеленоватого оттенка
Плотность, г/см ³	1,22-1,3
Массовая концентрация диоксида кремний, %	20,0-26,0
Содержание R ₂ O, %	10,2-12,5
Силикатный модуль	2,5-4,0
Вязкость по воронке ВЗ-4, с, не более	25

ПРОЕКТ СТО

4.2.5 Для получения цветных красок добавляют минеральные пигменты

- диоксид титана рутильной формы: марка CR-02, (ТУ 2321-001-17547702-2014);
- оксид хрома Cr_2O_3 (ГОСТ 2979 марка ОХП-1, ТУ 6-18-23-87);
- охра (ГОСТ 8019-71, ТУ У-00204607-005-2000);
- сурик железный (ГОСТ 8135-74);
- оксид кобальта CoO (ГОСТ 4467-79, ТУ 38.101254-72)

5 Методы испытаний

5.1 Контрольная проверка

Завод-изготовитель и потребитель производят контрольную проверку качества краски на соответствие требованиям настоящего стандарта, применяя при этом указанные ниже методы испытаний. Испытание красок проводят при температуре $(20 \pm 2)^\circ C$.

5.2 Определение влажности сухой пигментной части

5.2.1 Аппаратура, посуда

Весы аналитические и разновес.

Шкаф сушильный.

Бюкс.

5.2.2 Проведение испытания

Навеску сухой пигментной части около 1 г помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс и сушат при температуре $105^\circ C$ в сушильном шкафу до постоянной массы.

Влажность (W) сухой части в процентах вычисляют по формуле:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_2} \cdot 100, \quad (1)$$

где m_1 - навеска сухой пигментной части в г;

m_2 - навеска сухой пигментной части после сушки в г.

ПРОЕКТ СТО

За результат испытания принимают среднее арифметическое значение результатов трёх определений.

5.3. Определение тонкости помола сухой пигментной части

5.3.1 *Аппаратура, посуда*

Сито № 020.

Сито № 0071.

Весы технические с точностью до 0,01 г с разновесом.

Шкаф сушильный.

Чашка фарфоровая.

Стекло часовое.

Вода питьевая по ГОСТ 2874-82.

5.3.2 *Проведение испытания*

Навеску сухой пигментной части около 10 г размешивают в фарфоровой чашке в 250 мл воды. Остаток растирают на дне чашки лёгким нажимом пальца, чтобы раздавить комочки, и одновременно декантируют суспензию несколько раз через сито (№ 020 или 0071), предварительно смоченное водой при помощи мягкой кисти. Воду несколько раз меняют, повторяя эту операцию до тех пор, пока в чашке совершенно не будет следов сухой пигментной части. Остаток на сите выдерживают при комнатной температуре в течение 30 мин, после чего его сушат в сушильном шкафу при температуре 100-105 °С.

После просушивания остаток сухой пигментной части переносят мягкой кисточкой на часовое стекло и взвешивают.

Остаток на сите (Z) в процентах определяют по формуле:

$$Z = \frac{g_1}{g_2} \cdot 100, \quad (2)$$

где g_1 - навеска сухой пигментной части в г;

g_2 - остаток сухой пигментной части в г, не прошедшей через сито.

ПРОЕКТ СТО

За результат испытания принимается среднее арифметическое значение трёх определений.

5.4 Определение соответствия цвета краски утверждённому эталону проводят по ГОСТ 16873-78.

5.5 Определение жизнеспособности краски

Сущность метода заключается в определении изменения вязкости краски в течение заданного времени. Материал считается пригодным к использованию, если вязкость пробы, измеренная по истечении заданного времени, не превышает исходную или превышает в допустимых пределах.

5.5.1 *Аппаратура, посуда, материалы*

Секундомер по ГОСТ 5072-79.

Прибор вискозиметр ВЗ-246 с диаметром сопла 4 мм.

Термостат

Штатив для укрепления вискозиметра в горизонтальном положении.

Термометр ртутный стеклянный лабораторный с пределами измерения от 0 до 55°C и ценой деления шкалы не более 0,5°C.

5.5.2 *Проведение испытания*

Пробу испытуемого материала, отобранную в соответствии с ГОСТ 9980.2—86, перед определением условной вязкости тщательно перемешивают, избегая образования в ней пузырьков воздуха. Испытуемый лакокрасочный материал должен быть однородным. Для устранения посторонних веществ образец перемешивают, фильтруют через сито и непосредственно перед измерением снова тщательно перемешивают.

Испытание проводят при температуре воздуха $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$., Вискозиметр и испытуемый материал непосредственно перед испытанием должны иметь температуру $(20 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Вискозиметр помещают в штатив и с помощью уровня устанавливают в горизонтальном положении. Под сопло вискозиметра ставят сосуд. Отверстие сопла закрывают пальцем, испытуемый материал наливают в вискозиметр с избытком, чтобы образовался выпуклый мениск над верхним

ПРОЕКТ СТО

краем вискозиметра. Наполняют вискозиметр медленно, чтобы предотвратить образование пузырьков воздуха. Избыток материала и образовавшиеся пузырьки воздуха удаляют при помощи стеклянной пластинки или алюминиевого диска, сдвигаемых по верхнему краю воронки в горизонтальном направлении таким образом, чтобы не образовалась воздушной прослойки. Открывают отверстие сопла и одновременно с появлением испытуемого материала из сопла включают секундомер. В момент первого прерывания струи испытуемого материала секундомер останавливают и отсчитывают время истечения.

5.5.3 *Обработка результатов*

За результат испытания принимают среднее арифметическое результатов не менее трёх измерений времени истечения в секундах. Условную вязкость (X) вычисляют по формуле:

$$X = t - K, \quad (3)$$

где t — среднее арифметическое значение времени истечения испытуемого материала, с;

K — поправочный коэффициент вискозиметра.

Допускаемые отклонения отдельных определений времени истечения от среднеарифметического значения при проведении испытания одним исполнителем не должны превышать $\pm 3\%$, при проведении испытания разными исполнителями $\pm 5\%$.

5.6 Определение укрывистости краски проводят по ГОСТ 8784-75; расчёт показателя укрывистости производят по п.15г.

5.7 *Определение прочности к мелению*

Испытания проводят по ГОСТ 16976-71. Степень меления покрытия определяют на окрашенных образцах, прошедших натурные или ускоренные испытания. Перед испытанием образцы водой не промывают. Испытуемый образец покрывают бумагой или полиэтиленовой плёнкой с отверстием диаметром 22-25 мм так, чтобы оно соответствовало месту определения степени меления на образце, и фиксируют образец зажимами на рабочем

ПРОЕКТ СТО

столике.

Полосу фотобумаги накладывают на образец эмульсией к покрытию. Снятием рукоятки прибора с фиксатора пуансон плавно опускают на полосу фотобумаги и оставляют на ней в течение 4-5 с. Затем пуансон поднимают, передвигают полосу фотобумаги и на чистом участке получают следующий отпечаток. Снятие отпечатков продолжают до тех пор, пока на фотобумаге не перестают прилипать частицы пигмента и не просматривается контур отпечатка.

Степень меления определяют на трёх участках поверхностей образца. За результат испытания принимают среднее арифметическое значение, которое должно выражаться целым числом. Меление покрытия также определяют визуально по отсутствию или наличию частиц пигмента на хлопчатобумажной ткани (белой для темных покрытий и чёрной для светлых), отделяемых от покрытия при трении его с усилием.

5.7.1 Оценка результатов испытаний

Оценку степени меления в баллах проводят по таблице 6.

Таблица 6 – Оценка меления

Балл	Меление при определении	
	по числу отпечатков	визуально (тканью)
1	0	На ткани частицы пигмента отсутствуют
2	До 2 включ.	На ткани плохо различимые следы пигмента
3	Св. 2 " 5 "	На ткани хорошо видимые частицы пигмента
4	" 5 " 8 "	Частицы пигмента легко отделяются при трении
5	" 8	Частицы пигмента легко отделяются при касании

5.8 Определение вязкости краски проводят по ГОСТ 8420-74.

5.9 Определение цвета и внешнего вида плёнки краски

Цвет высушенной плёнки краски определяют методом визуального сравнения с цветом соответствующих образцов (эталонов) цвета «Картотеки» или контрольных образцов цвета при естественном или искусственном дневном рассеянном свете. Сравнимые образцы должны находиться в одной плоскости на расстоянии 300—500 мм от глаз наблюдателя под углом зрения, исключая блеск поверхности.

При разногласиях в оценке цвета и внешнего вида за окончательный результат принимают определение при естественном дневном свете.

5.10 Условную вязкость лакокрасочных составов определяют при помощи вискозиметра ВЗ-4 по ГОСТ 8420-74. «Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости».

5.11 Определение pH краски

5.11.1 Приборы, реактивы и материалы

pH-метр со стеклянным электродом, погрешность измерения не более 0,1 pH.

Стакан стеклянный В-2—50 по ГОСТ 25336.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор с массовой долей соляной кислоты 3 %.

Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.11.2 Проведение испытания

Краску наливают в стакан вместимостью 50 см³, тщательно промытый дистиллированной водой, и определяют pH. Новый стакан необходимо предварительно обработать горячим раствором соляной кислоты, а затем тщательно промыть дистиллированной водой.

5.11.3 Обработка результатов

За результат измерения pH краски принимают среднее арифметическое результатов двух параллельных определений, абсолютное расхождение между которыми не должно превышать допускаемое расхождение, равное 0,1 pH. Результат измерения округляют до первого десятичного знака.

ПРОЕКТ СТО

5.12 Время высыхания определяют в соответствии с ГОСТ 19007-73* [1] (СТ СЭВ 1442-78). Материалы лакокрасочные. Метод определения времени и степени высыхания.

5.13 Укрывистость лакокрасочных плёнок определяют согласно ГОСТ 8784-75 «Материалы лакокрасочные. Методы определения укрывистости».

5.14 Стойкость плёнки к статическому воздействию воды определяют по ГОСТ 9.403, метод А. После испытания образцы выдерживают перед осмотром при температуре $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$ в течение 3 ч. Допускается осветление плёнки краски.

5.15 Определение силикатного модуля

Метод основан на последовательном титровании раствором соляной кислоты жидкого натриевого стекла и раствором гидроксида натрия до получения бесцветного раствора.

5.15.1 Аппаратура, реактивы, растворы

Весы лабораторные по ГОСТ 24104*.

Колбы конические вместимостью 250 и 2000 см³ по ГОСТ 1770.

Колба мерная вместимостью 1000 см³ по ГОСТ 1770.

Цилиндр мерный вместимостью 100 и 1000 см³ по ГОСТ 1770.

Капельница лабораторная стеклянная вместимостью 50 см³ по ГОСТ 25336.

Воронка стеклянная диаметром 56-100 мм по ГОСТ 25336.

Бюретка вместимостью 2 или 5 см³ по НТД.

Пипетка вместимостью 2 см³ по НТД.

Бумага фильтровальная лабораторная по ГОСТ 12026.

Кислота соляная по ГОСТ 3118, раствор 0,5 моль/дм³ .

Натрия гидроокись (гидроксид) по ГОСТ 4328, раствор 0,5 моль/дм³ .

Натрий фтористый по ГОСТ 4463, ч.д.а.

Калий хлористый по ГОСТ 4234, ч.д.а.

Смешанный кислотно-основной индикатор, полученный смешиванием равных объемов 0,2%-ного спиртового раствора метилового красного и 0,1%-

ПРОЕКТ СТО

ного спиртового раствора метиленового голубого, приготовленного при слабом нагревании (ГОСТ 4919.1, ГОСТ 4919.2). Вода дистиллированная по ГОСТ 6709.

5.15.2 Приготовление растворов фтористого натрия и хлористого калия 60 г фтористого натрия и 100 г хлористого калия взвешивают с погрешностью не более 0,5 г, переносят в коническую колбу вместимостью 2000 см³ и добавляют из мерного цилиндра 1000 см³ дистиллированной воды. После суточного отстаивания раствор фильтруют.

5.15.3 Проведение испытания

В коническую колбу вместимостью 250 см³ вводят пипеткой от 5 до 7 капель исследуемого раствора жидкого стекла и добавляют из мерного цилиндра 70-80 см³ дистиллированной воды и 5-7 капель раствора смешанного кислотно-основного индикатора. Исследуемый раствор титруют раствором соляной кислоты 0,5 моль/дм³ с применением бюретки с ценой деления 0,01 см³ вместимостью 2 и 5 см³ до изменения зеленовато-голубой окраски в фиолетовую (V₁). Затем добавляют из мерного цилиндра 50 см³ раствора смеси фтористого натрия и хлористого калия, после чего добавляют из бюретки с ценой деления 0,1 см³ вместимостью 25 см³ раствор соляной кислоты 0,5 моль/дм³ до изменения зеленовато-голубой окраски в устойчивую фиолетовую V. Избыток кислоты оттитровывают 0,5 моль/дм³ раствором гидроксида натрия до перехода фиолетового цвета в зеленовато-голубой V₂.

5.15.4 Обработка результатов

Силикатный модуль (M) вычисляют по формуле:

$$M = \frac{V_1 - V_2}{2V}, \quad (4)$$

где V – объём раствора соляной кислоты, использованный при титровании, см³;

V₁ – объём добавленного раствора соляной кислоты, см³;

ПРОЕКТ СТО

V_2 – объём раствора гидроксида натрия, использованный при титровании, см³.

Проводят не менее двух параллельных испытаний. За результат испытания принимают среднеарифметическое результатов параллельных определений, допускаемые расхождения между которыми не должны превышать 1%

6 Правила приёмки

6.1 Краска должна быть принята техническим контролем предприятия-поставщика.

6.2 Поставку и приёмку красок производят партиями.

6.3 Отбор проб жидкого калийного стекла и краски для испытания проводят по ГОСТ 13078-81, ГОСТ 9980.2.

6.4 Проверку качества сухой пигментной части, жидкого калийного стекла, кремнезоля и готовой к применению краски одной марки и одного цвета производят один раз в смену.

6.5 Организация-потребитель имеет право производить контрольную проверку качества краски на соответствие требованиям настоящего стандарта, применяя при этом указанные методы испытаний.

6.6 При получении неудовлетворительных результатов испытаний хотя бы по одному из показателей должны быть проведены повторные испытания удвоенного количества проб, взятых от той же партии. При неудовлетворительных результатах повторных испытаний по этому показателю вся партия краски приёме не подлежит.

7 Упаковка и маркировка

7.1 Упаковка золь силикатных красок - по ГОСТ 9980.3 и ГОСТ 26319.

7.2 Маркировка золь силикатных красок - по ГОСТ 9980.4.

7.3. В НД или ТД краски, предназначенной для розничной торговли, приводят текст этикетки с указанием:

- наименования продукции;
- области и способа применения;
- правил и условий безопасного хранения, транспортирования, использования и обезвреживания, а также мер предосторожности при обращении с краской;
- массы нетто, объёма;
- номера партии;
- даты изготовления;
- предприятия-изготовителя, его товарного знака и юридического адреса, страны;
- обозначения НД или ТД, по которому изготавливают краску масляную;
- срока годности или гарантийного срока.

8 Транспортирование и хранение

8.1 Транспортирование и хранение — по ГОСТ 9980.5.

8.2 Краски транспортируют при температуре выше 0 °С. Краски хранят в плотно закрытой таре в складских помещениях при температуре выше 5 °С.

9 Требования безопасности

9.1 Золь силикатные краски пожаровзрывобезопасны.

9.2 При производстве, испытании и применении красок должны соблюдаться требования пожарной безопасности и промышленной санитарии по ГОСТ 12.3.005.

10 Указания по применению

ПРОЕКТ СТО

10.1 Краску наносят на подготовленные по ГОСТ 8832, разд. 3, поверхности кистью, валиком или пневматическим распылением.

10.2 Краски наносят на поверхность в два слоя.

11 Гарантии изготовителя

11.1 Изготовитель гарантирует соответствие красок требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий транспортирования и хранения.

11.2 Гарантийный срок хранения красок — 12 месяцев со дня изготовления.

Ключевые слова: краска, вязкость, полисиликатный раствор, пигменты.