

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХЕРСОНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**

Медичний факультет
Кафедра хімії та фармації

**ВПЛИВ ХІМІЧНОЇ ПРИРОДИ ДИСПЕРГАТОРІВ НА КОЛЬОРОВІ
ПОКАЗНИКИ ЧОРНИХ ПІГМЕНТІВ**

Кваліфікаційна робота (проект)

На здобуття ступеня вищої освіти «магістр»

Виконала: студентка 241-М групи

Спеціальності 102 Хімія

Освітньо-професійної (наукової) програми: Хімія

Пікуліна Д. О.

Керівник: к.б.н. Пилипчук Л.Л.

Рецензент: к.б.н. Карпухіна Ю.В.

ЗМІСТ

ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ПІГМЕНТИ: КЛАСИФІКАЦІЯ, ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТА МОРФОЛОГІЯ.....	7
1.1. Класифікація та фізичні принципи	7
1.2. Морфологія пігментів	9
1.3. Зовнішній вигляд пігментів	11
1.4. Класифікація чорних пігментів, їх фізичні та хімічні властивості 12	
1.5. Модифікація чорних пігментів.....	14
РОЗДІЛ 2. ЛАКОФАРБУВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ.....	19
2.1. Склад, класифікація та призначення лакофарбувальних матеріалів.....	19
2.2. Класифікація та визначення добавок до лакофарбувальної системи.....	21
2.3. Приготування компонентів для диспергування	26
2.4. Диспергування та диспергуючі прилади	30
2.5. Методи дослідження лакофарбових виробів	33
2.6. Пігментні концентрати	37
РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА.....	40
3.1. Методика дослідження пігментної пасти	40
3.2. Порівняння колориметричних характеристик чорних пігментів	46
3.3. Складання стартової рецептури	51
3.4. Проведення дослідження на різних, за хімічною природою, диспергаторах	53

ВИСНОВКИ 62

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ..... 64

ВСТУП

Актуальність теми. На сьогоднішній день лакофарбова продукція – це великий обсяг виробів, більшість частини з якої відходить на пігментовані пасти та фарби. Вони широко застосовуються у багатьох галузях промисловості, таких як: машинобудівництво, авіаційна техніка, радіо електрика, космічні прилади, будівництво, та інші. Через те, що ці сфери швидко розвиваються у сучасному світі, виникає великий попит на виробництво більшої кількості пігментових фарбових виробів[1].

По всьому світі, дуже велика кількість підприємств, які займаються виготовленням лакофарбових матеріалів, тому постає питання у покращенні існуючої продукції за властивостями, при цьому з можливістю зменшити її собівартість, порівняно з конкурентами. У пігментних пастах велике питання займає процес підготовки та підробітку кінцевого продукту під еталонні зразки. Це може займати дуже великий обсяг часу. Саме тому важливо підбирати основну сировину для виробництва так, щоб уникнути появи дефектів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Обраний напрям роботи є складовою науково – дослідної теми кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету «Актуальні дослідження та сучасні ресурсозберігаючі і екологічно чисті процеси і технології».

Мета роботи. Підібрати оптимальний диспергатор до сажевого чорного пігменту, і дослідити його вплив на колористичні показники пігментної пасти.

Відповідно до мети були визначенні наступні **завдання:**

1. Провести аналіз літературних джерел з питань відбору матеріалу для дослідження диспергування пігментних паст, та колористичних показників.
2. Розглянути за властивостями чорні сажеві пігменти.
3. Дослідити оптимальні варіанти диспергаторів, за їх хімічною природою.
4. Здійснити диспергування пігментної пасти на основі трьох диспергаторів.
5. Дослідити вплив диспергаторів на колористичні показники пасти.

Об'єкт роботи: хімічна природа диспергаторів та її вплив на колористичні властивості пігментної пасти.

Предмет роботи: вплив хімічної природи диспергатора на колористичні показники чорного сажевого пігменту.

Методи дослідження: аналіз, синтез, моделювання, системний аналіз та перевірка сумісності пігменту з диспергатором методом диспергування; виявлення впливу диспергатора на колористичні показники при спектрофотометрії.

Наукова новизна одержаних результатів: через те, що газовий тип сажевого пігменту має велику кількість недоліків, та для нього важко підібрати правильний диспергатор – виникає необхідність в детальному дослідженні. На підставі отриманих результатів, на виробництві буде можливість отримання пігментної пасти зі збільшеною концентрацією сухого пігменту, зменшенні часу диспергування (а це впливає і на економічну сторону питання), а також отримання більш насиченого кольору з синім відтінком.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати мають велике значення при роботі з чорним сажевим пігментом на виробництвах. Диспергатор, на основі модифікованого полієфіру з групами високої спорідненості до пігменту, дає можливість у збільшенні загрузки сухого пігменту, що позитивно вплине на колористичні показники пігментної пасти.

Апробація результатів роботи. Результати роботи були представлені у збірнику матеріалів ІХ Міжнародної науково – практичної інтернет – конференції «Сучасні виклики і актуальні проблеми науки, освіти та виробництва: міжгалузеві диспути».

Публікації. Результати дослідження опубліковані у статі «Вплив хімічної природи диспергаторів на колористичні показники чорних пігментів», яка була включена до збірника матеріалів ІХ Міжнародної науково – практичної інтернет – конференції «Сучасні виклики і актуальні проблеми науки, освіти та виробництва: міжгалузеві диспути».

Структура роботи: складається зі вступу, трьох розділів, висновків і списку використаних джерел.

Перший розділ – літературний огляд, в якому розглядається класифікація, фізичні принципи, морфологія і зовнішній вигляд пігментів.

У другому розділі розглядається більш детально процес диспергування, та методи перевірки пігментної пасти.

Третій розділ – огляд лакофарбувальних матеріалів, процесу диспергації, та складання рецептур

РОЗДІЛ 1. ПІГМЕНТИ: КЛАСИФІКАЦІЯ, ФІЗИЧНІ ПРИНЦИПИ ТА МОРФОЛОГІЯ

1.1. Класифікація та фізичні принципи

Забарвлений агент – термін, який застосовується для всіх кольороутворюючих речовин. Вони можуть ділитися з технологічної точки зору на пігменти, одиночні пігменти, пігментні суміші, пігментні препарати, тощо [2].

А пігментом називається речовина, що складається з майже нерозчинних часток, що використовуються як забарвлений агент, чи агент інгібуючий корозію або приймаючий магнітні властивості.

З колористичної точки зору, органічні та неорганічні пігменти поділяються на:

- Білі (органічні поєднання, які не мають практичного значення),
- Пофарбовані,
- Чорні,
- Пігменти, зі спеціальними властивостями,
- Флуоресцентні.

Для того, щоб зрозуміти властивості пігментів, краще класифікувати їх з хімічної точки зору [3]. А в якості доповнення, найкраще звертатися до системи, відомої як «Індекс кольору (C.I.)». В ній поділ є між:

- Спільною назвою (C.I.I.)
- Хімічною будовою (C.I.II.)

В системі С.І.І. перша буква означає тип фарбуючого агенту, де Р – пігмент, і S (розчинник) – розбавлюючий агент [4]. Друга літера – колір, як показано в табл. 1.1

Таблиця 1.1.

Коди кольорів в С.І.І.

Колір	Код
Блакитний	B
Чорний	Bk
Зелений	G
Помаранчевий	O
Червоний	R
Фіолетовий	V
Білий	W

До такої комбінації букв додається цифра, яка означає конкретний пігмент. Наприклад, залізоокисні червоні пігменти позначаються P.R.101.

Система С.І.П. складається з п'ятизначного номеру, що позначає клас хімічної речовини. Наприклад, числа від 10 000 до 10 299 відносяться до нітросполук, від 11 000 до 19 999 – моно нітросполук [5].

Фізичні принципи

Кольорові характеристики пігментів, такі як інтенсивність, покриваність та прозорість, залежать не тільки від хімічної будови, але й від фізичних властивостей, таких як кристалічна структура, форма та розмір кристалів. В диспергованому стані якість розподілу в середовищі нанесення, взаємодія з

плівкоутворювачем та іншими компонентами – також відіграють важливу роль в характері поведінки пігменту при застосуванні [6].

1.2. Морфологія пігментів

Пігменти виробляються у вигляді тонко-дисперсних порошків. Ці частинки складаються з одиничних кристалів, зрощених кристалів, агрегатів та агломератів[5].

Відповідно до системи термінів:

Частинка – дрібна відокремлена частина пігменту. Вона може бути різною формою і структурою:

Первинні чи індивідуальні частинки – це частинки, які можуть бути пізнані персональними утвореннями за допомогою фізичних методів (наприклад, оптичними чи електронними мікроскопами).

Агрегат – це зрощена асоціація первинних частинок, що стикаються сторонами, де спільна площа поверхні менше, ніж сума площі поверхонь первинних частинок.

Агломерат – це незрощена асоціація первинних частинок, що поєднанні гранями чи кутами.

Флокулянт – це агломерат, що зустрічається в суспензіях, і може бути зруйнований за допомогою малої зсувної сили.

Оскільки агрегати не можуть бути зруйновані на індивідуальні частинки під впливом зсувної сили, що виникають при диспергуванні, індивідуальні частинки та агрегати зазвичай розглядаються як первинні частинки. Так як в агрегатах індивідуальні частинки поєднані сторонами, і між ними нема

пустот, то вони на відміну від агломератів і флокулятив не мають внутрішньої поверхні[7].

Найменше утворення, яке можна зустріти в пігментах – є кристал. Типові кристали, такі як NaCl та багато інших неорганічних речовин, міцно поєднуються між собою йонними зв'язками. Пігментами, що відносяться до такої групи можна вважати діоксид титану, оксид заліза, і хромати свинцю. Молекулярні кристали утримуються разом водневими та/чи дипольними силами[8].

Діаметр часток пігменту коливається в широких діапазонах. Найменші з яких можна зустріти серед чорних пігментів, після яких йдуть органічні. А неорганічні значно грубіші за всі, зверху наведених.

Щодо розміру, можна сказати, що пігменти мають різноманітну форму: від ізометричних (сфери, куби), до не ізометричних (голки, луски)[7].

Як промислові продукти, пігменти кристалізуються не у вигляді монодисперсних частин (тобто однаковими розмірами), а полідисперсно (з розподілом частин за розміром).

Прикладні властивості пігментів залежать від розміру, таким чином і від розподілу їх частин, наприклад[9]:

- Реологічна поведінка пігментованого розчину,
- Колір,
- Розсіювальна властивість пігментів,
- Інтенсивність кольору,
- Різноманітні види стійкості.

1.3. Зовнішній вигляд пігментів

Колір – є чуттєвим сприйняттям, що передається через очі, тобто візуальним враженням.

Колір – як чуттєве сприйняття є більш точним суб'єктивним враженням, на яке впливають різні типи індивідуальних і зовнішніх факторів, наприклад здатність очей до спектральної передачі, кут зору чи оточення. Не існує точного зв'язку між кольоровим враженням та хроматичним збудженням, яке викликає сприйняття зовнішнього вигляду предметів за рахунок збудження сітківки[10].

Джерелами хроматичного стимулювання можуть бути первинні чи вторинні джерела світла. Останні потребують зовнішнього джерела світла, для того, щоб діяти як кольорове стимулювання, тоді як первинні – самі викликають стимули.

Вторинні джерела світла можуть взаємодіяти з видимим світлом різноманітним чином. Перш за все вони відображають світло, що направлене на поверхню розподілу двох фаз. Поглинання випадкового світла можуть залежати або не залежати від довжини хвилі. При втраті інтенсивності при проходженні через вторинні джерела світла, це називається абсорбцією[11].

Вплив форм пігментів

Форма пігменту також впливає на його властивості. Наприклад, голчаті пігменти можуть сильніше діяти на реологію диспергованої суміші. У випадку з фталоціаніновими пігментами, відомо що їх модифікація містить грубі кубічні частинки, які виявляються більш зеленими по тону, ніж частинки, що мають форму бруска[12].

Ефект глянцею

Глянець – це візуальний ефект, що виникає коли світло відображається від поверхні, в певному напрямленні[13]. Пігменти можуть впливати на глянець за рахунок концентрації, розподілу розміру часток, та ступені диспергування в системі сполучного. Але лише ті частинки, які знаходяться прямо під поверхнею, можуть брати участь в цьому процесі. Вони проявляють себе, як дрібні вкраплення в рівній поверхні плівки. Це призводить до того, що світло відображається в цих вкрапленнях дифузно, а не прямо. Чим вище концентрація пігменту, тим більше число таких понижуючих глянець часток, і тим нижче глянець. А розмір вкраплень прямо залежить від розміру часток[14].

1.4. Класифікація чорних пігментів, їх фізичні та хімічні властивості

Оптичні властивості чорних пігментів визначаються коефіцієнтом поглинання. Розмір часток і розподіл по розміру також надають вплив, особливо на інтенсивність кольору та криючу властивість[15].

Найбільш важливими чорними пігментами є:

- Пігментні сажі;
- Чорні оксиди заліза;
- Різновиди змішаних фазових оксидних пігментів, такі як чорна шпинель;

Пігментні сажі

Видатні властивості пігментних саж роблять їх найбільш часто використовуваними в лакофарбовій промисловості. Кожен

рік, виробництво вуглецевої сажі становить більше 4 млн.т., з яких приблизно 5% використовується в якості пігменту. Головними виробництвами сажі в Європі є Германия, Франція, Італія та Великобританія[16].

Фізичні та хімічні властивості

Вуглецева сажа уявляє собою тонкодисперсний, частково мікрокристалічний вуглець, практично сферичні первинні частинки якого поєднані в великі агрегати, що утворюють цепі або кластери. В промисловості це називають структурою. Найбільш важливою характеристикою пігментних саж – є розмір часток або розподіл їх по розмірам[15].

Розмір первинних часток може бути від 5 до 500 нм, а для пігментних саж від змінюється в рамках від 10 до 100 нм. По цій причині, а також через низьку щільність, навіть грубодисперсна вуглецева сажа, така як лампова, може містити в 60 разів більше часток на 1 грам, за інші види пігменту[17].

В теперішній час вуглецеві сажі виробляються піролізним способом, завдяки речовинам, що містять вуглець та водень. В залежності від способу виробництва, розрізняють лампові, пічні та газові (каналні) сажі[18]. Пігменти, що отримуються цими трьома методами, різняться за розміром часток та їх структурі, а також за властивостями поверхні часток (табл. 1.1.)

Таблиця 1.1.

Способи виробництва пігментних саж

Спосіб	Сировина	Розмір первинних часток	Хімія поверхні
Пічний	Нафтохімічні	Від 17 до 70 нм	pH 8-10,

	останки		неможливо змінити
Ламповий	Нафти, збагачені ароматичними з'єднаннями	Від 50 до 210 нм	pH 7, неможливо змінити
Канальний	Висококиплячі нафти	Від 10 до 30 нм	pH 2-5, можливо змінити

На експлуатаційні властивості пігментних саж впливає присутність різноманітних функціональних груп на поверхні вуглецевих часток[19].

Особливості методу виробництва канальних саж визначають присутність на поверхні часток деякої кількості кислих груп, таких як карбоксильні, чи карбонільні.

Пічні сажі містять на поверхні основні кисневмісні групи, такі як основні оксиди, чи структури піренового тип[20].

А поверхня лампових саж більше менш є нейтральною.

1.5. Модифікація чорних пігментів

Для оптимізації експлуатаційних властивостей, вуглецеві сажі можуть бути піддані наступному окисненню, нагріванню з певною кількістю кисню, чи обробкою сильними окисниками, наприклад азотною кислотою, нітроз ними газами, чи озоном. Це підвищує вміст кисню до 20%, та зменшує кількість вуглецю. Такі вуглецеві сажі з полярною поверхнею мають виражені гідрофільні властивості, і більш легко змочуються та диспергуються у полярних лакофарбувальних системах [21].

Найбільш тонкодисперсні вуглецеві сажі з розміром часток приблизно від 10 до 30 нм, використовуються як пігментні сажі в лакофарбувальній сфері, або у якості наповнювача в резинах[22]. Сажі з таким діапазоном розмірів часток отримують каналним або пічним способами.

Більш грубодисперсні вуглецеві сажі, приблизно до 100 нм, такі як більшість лампових, або пічних – використовуються для активних наповнювачів в резинах, а також для підсвічування[23].

Ще більш грубо дисперсні сажі застосовують як неактивні наповнювачі для резини.

Застосування пігментних саж в лакофарбовій промисловості

Завдяки своїм видатним властивостям, пігментні сажі отримали широке застосування для фарбування в чорний колір пластмас, типографічних красок та інших продуктів лакофарбовій промисловості[24].

Тонкодисперсні каналні сажі зазвичай використовують для фарбування в чорний колір фарб і концентратів. Порівняно з пічними сажми, каналні мають ряд переваг, таких як:

- Більш легка диспергуюча властивість;
- Менша схильність до флокуляції;
- Більш високий блиск;
- Краща атмосферостійкість;

Такий тип саж добре підходить для глибокого насичення кольорів, і пігментів. Реологічна поведінка та диспергування можна покращити, за рахунок окисної обробки. Вона дозволяє поглибити чорний колір, зі зсувов до синього відтінку[25].

Лампові сажі краще за все використовуються в колерувальних пастах та яскравих кольорах, оскільки їх краще за все додавати через меншу насиченість кольору.

А вуглецеві сажі з високо упорядкованою структурою, відомі як провідні вуглецеві сажі, використовуються в електропровідних пігментних концентратах[26].

Ефекти фарбування і почорніння

Окрім хімічної стійкості, пігментні сажі характеризуються також світлостійкістю, та атмосферостійкістю, насиченням та інтенсивністю кольору.

Насиченість кольору – це міра інтенсивності кольорного сприйняття, що зростає при збільшенні насиченості і зазвичай падає при збільшенні яскравості[27].

При оцінюванні чорних пігментів, насиченість кольору означає сприйняття, описуюче як інтенсивність почорніння. В пігментних концентратах, що забарвлені вуглецевими сажими, чим нижче рівень віддзеркалення світла, тим вище інтенсивність, тоді як для сірих тонів насиченість кольору має прямо протилежну яскравість[28].

Інтенсивність кольору – це здатність пігменту поглинати падаюче світло, і таким чином надавати яскравості, чи затемняти.

Інтенсивність кольору завжди визначається еталонним пігментом, і при кількісному описі відповідає вітбілюючій здатності пігментів діоксиду титана [29]. Інтенсивність і насичення кольору не обов`язково вимірювати паралельно, так як інтенсивність залежить від структури і ступені диспергування

вуглецевої сажі, а також від розміру часток або розподілу за розмірами. Перш за все це має практичне значення як показник ступеня підсвічування сажами[30].

Головними параметрами, що впливають на експлуатаційні властивості пігментних саж, є:

- Середній розмір часток, або розподіл їх за розміром;
- Структура вуглецевої сажі;
- Хімічні властивості поверхні часток вуглецевої сажі;

Пігментні сажі зазвичай обирають, виходячи з колористичних характеристик. Хоча пігментні сажі не складаються з первинних часток, їх кольорові характеристики тим не менш, визначаються середнім розміром часток. По мірі зменшення середнього розміру часток, насиченість кольору в системах зростає. Розмір первинних часток впливає також і на відтінки кінцевого продукту[31].

Прикладні властивості

В глибоко насичених кольорах, більш тонкодисперсні вуглецеві сажі мають більш синій відтінок, ніж грубодисперсні, схильні до коричневого відтінку. В сумішах з білим кольором, та в металіках, ця залежність стає зворотною. За допомогою більш грубодисперсних вуглецевих саж, надають синій відтінок кінцевому продукту, а тонкодисперсні марки мають тенденцію до коричневого відтінку[32]. Це ніяк не впливає на відтінок кольору.

За допомогою тонко дисперсних вуглецевих саж отримують коричневі чи червоно – коричневі кольори з високою прозорістю; по мірі збільшення розміру часток сажі спостерігається перехід до синього непрозорого відтінку. Розмір

часток вуглецевих саж впливає на інші прикладні властивості, такі як здатність до диспергування, реологія, і атмосферостійкість краски[33].

Таким чином можна вважати, що більш тонкодисперсні вуглецеві сажі потребують більших зусиль при диспергуванні, аніж грубодисперсні. В той же час в'язкість пігментних красок, що складаються з грубодисперсних часток, значно нижче при тому ж складі сажі. Блиск на основі красок, що мають тонко дисперсні частки, знижується при атмосферному старінні повільніше, ніж у випадках з грубо дисперсними частками[34].

Ряд прикладних властивостей пігментних саж може бути покращеним наступною окисною обробкою. Це впливає на те, що полегшується диспергування, так як більш полярна поверхня легше змочується в'язучим або спеціальним диспергувальним агентом. Також покращується стійкість до флокуляції[33].

РОЗДІЛ 2. ЛАКОФАРБУВАЛЬНІ МАТЕРІАЛИ

2.1.Склад, класифікація та призначення лакофарбових матеріалів

Лакофарбові матеріали – це речовини, що знаходяться в рідкому, пастоподібному чи порошковому вигляді, в склад яких входять в'язучі, а також пігменти та інші фарбувальні речовини, наповнювачі, розчинники та інші продукти[35].

В свою чергу, лакофарбові матеріали класифікуються на основі:

- Плівкоутворювача, наприклад поліуретанові;
- Призначення матеріалів, наприклад шпаклівка;
- Вміст розчинника, наприклад матеріали з низьким або високим сухим залишком, порошкові фарби;

Класифікація

Компоненти, що входять до складу лакофарбових матеріалів, можна розділити в залежності від їх призначення на чотири групи, а саме: плівкоутворювачі, пігменти та наповнювачі, розчинники та добавки[36].

В будь-якому матеріалі має бути плівкоутворювач, тому що він разом з іншими нелеткими органічними речовинами, що входять в склад добавок, утворює в'язуче. У відповідності до міжнародних стандартів, в'язуче – це нелетка частина, за винятком пігментів та пластифікаторів[37].

Призначення компонентів лакофарбових матеріалів

Перш за все необхідно розглянути головні функції, які виконують компоненти лакофарбових матеріалів[38].

Більшість хімічних та фізичних властивостей матеріалів визначається плівкоутворювачем. Відомі деякі глазури та лаки, які складаються лише з плівкоутворювачів. Окрім нього, лаки можуть складатися з добавок і в більшості випадків з розчинника (винятки складають порошкоподібні лаки)[39]. Призначення добавок полягає в наданні певних властивостей кінцевим продуктам, або виключення небажаних їм властивостей. Зазвичай їх вводять в рецептуру в кількості менше 5%, іноді навіть 0,01-1%.

У відсутності розчинника, більшість продуктів неможливо нанести на поверхню виробів. Але окрім регулювання в'язкості, розчинники впливають на реакційну здатність композиції. Прикладами розчинників є низькомолекулярні органічні речовини, такі як бензини, спирти чи складні ефіри[40].

Пред'явлені вимоги

Склад лакофарбових матеріалів залежить від багатьох вимог, з яких можна обрати першочергові:

- Тип і призначення матеріалів (наприклад шпаклівка);
- Спосіб застосування (процес нанесення, плівкоутворення);
- Необхідні хімічні та фізичні властивості (наприклад, атмосферостійкість, стійкість до дряпання);
- Оптичні властивості (колір, блиск);
- Форма поставки матеріалів;
- Вимоги безпеки та охорони навколишньої середовища;
- Можливість виробництва матеріалів на існуючому обладнанні;
- Витрати виробництва та кінцева вартість;

Враховуючі більшість вимог, які необхідно врахувати при виробництві лакофарбових матеріалів, стає зрозумілим, що неможливо задовольнити кожне з них. Тому при складанні композицій необхідно знаходити компромісні варіанти, які б задовольняли більшість цих вимог, щоб не призводити до появи важливих недоліків[41].

Часто при зміні рецептури, виникають наслідки, які об'єднують або ускладнюють вирішення проблем. Тому спеціаліст, що займається розробкою рецептур, має не тільки добре знати промислово доступну сировину (природу речовин, чистоту, хімічні та фізичні властивості, і т.п.), але й повинен мати добру підготовку в області хімії і технології, що дозволить йому враховувати більшість з можливих взаємодій між компонентами[42].

2.2. Класифікація та визначення добавок до лакофарбувальної системи

Окрім плівкоутворювачів, розчинників, пігментів та наповнювача, лакофарбувальні матеріали зазвичай містять одну чи декілька добавок. Відповідно до міжнародних стандартів, добавкою вважають речовину, що міститься в матеріалах у невеликих кількостях для придання специфічних властивостей продукту. У цьому значенні можна використовувати термін «додаткові речовини»[41].

Добавки, зазвичай, діляться на групи, важливими з яких є:

- Піногасники;
- Змочуючі та диспергуючі агенти;
- Поверхнево – активні речовини;
- Загущувачі;

- Реологічні добавки;
- Інгібітори корозії;
- Світло-стабілізатори;
- Каталізатори та прискорювачі;
- Біоциди;

Приведена вище класифікація не вважається однозначною, тому що деякі речовини можуть впливати одночасно на декілька властивостей матеріалів. Більш того, границя між добавками та іншими компонентами лакофарбувальної композиції не завжди чітко виражені, тому що деякі плівкоутворювачі, пігменти, розчинники і навіть наповнювачі іноді можуть використовуватися в певній рецептурі в якості добавок[44].

Змочуючі та диспергуючі агенти

Більшість синтетичних пігментів мають розмір первинних часток 0,05-0,5 мкм. Оптимальний розмір часток з точки зору оптичних та експлуатаційних властивостей пігментів в залежності від їх типу та сфери застосування, зазвичай лежить в цих межах. При висиханні, первинні частки злипаються і утворюють агломерати з розміром часток до 100 мкм та більше[46]. Через те, що при упаковці та транспортуванні, пігменти знаходяться у вигляді порошків, а не дрібного пилу, то на цій стадії агломерація навіть бажана. Однак для використання в складі лакофарбованих матеріалів, необхідно щоб пігменти знову були достатньо дрібно розмолоті для найбільшого проявлення своїх оптичних та експлуатаційних властивостей[45].

Характер дії

Процес повного змочування пігментів розчином в'язучого і рівномірного розподілення їх диспергуванням складається з трьох стадій[47]:

- Ретельне змочування та зволоження агломератів пігменту;
- Руйнування агломератів;
- Стабілізація дисперсії пігментів;

На ретельне зволоження та змочування агломератів пігменту впливає природа пігменту та в'язучого. При виготовленні лакофарбових матеріалів на швидкість зволоження можна впливати за допомогою регулювання в'язкості, та поверхневого натягу середі диспергування. Низька в'язкість пігментної пасти може бути отримана не тільки за рахунок низької концентрації плівкоутворювача, але й при збільшеній температурі, чи за рахунок оптимального вибору суміші розчинника[48].

Змочуючі добавки можуть прискорювати зволоження і змочування порошку пігменту, знижуючи міжфазний натяг між розчином в'язучого і поверхнею пігменту, збільшуючи таким чином натяг змочування. Такі змочуючі добавки мають структуру поверхнево – активних речовин, і активні на границі розділу. Неполарна частина їх молекули зазвичай складається з вуглецевих ланцюгів, а полярна – аніонна або неіогенна[49].

При руйнуванні агломератів пігменту на первинні частинки і агрегати, в систему необхідно ввести енергію, що перебільшує силу тяжіння між часточками пігменту. Дисперсія пігменту зазвичай прагне повернутися в низькомолекулярне з'єднання за рахунок злиття тонко помолотих часток[50]. При цьому можуть

утворюватися флокулянти, які за структурою дуже схожі на агломерати, за винятком того, що в просторі між частками пігменту заповнене не повітря, а розчин в'язучого.

Можливості стабілізації

Наступною стадією диспергування є стабілізація отриманої суспензії пігменту та охорона його від флокуляції за допомогою диспергуючих добавок. Вони поєднуються з поверхнею пігменту та заважають його часткам приблизитися один до одного на відстані, коли можуть діяти сили ван-дер-ваальса, що ведуть до флокуляції[51].

Одним з можливих способів запобігання цього зближення є забезпечення високої в'язкості розчину в'язучого, що може запобігати приближенню часток. Цей спосіб використовується, наприклад, в фарбах для друку. Іншими аналогічними механізмами є електростатичні чи стереотипні стабілізації, а також поєднання цих двох способів[52].

Електростатична стабілізація

Електростатична стабілізація заснована на відштовхуванні однойменно електричних зарядів. Хоча тверді речовини, дисперговані в водних розчинах зазвичай мають поверхневі заряди, вони можуть бути збільшені при ще більшому поглинанні поліелектролітів[47]. Поверхневі заряди ведуть до утворення навколо часток рухливої йонної хмари. При зближенні двох часток одна до одної, процес флокуляції не відбувається, якщо сили електростатичного відштовхування більше, ніж сили ван-дер-ваальса. Цей тип стабілізації, в основному використовується в водних середовищах. В якості диспергуючих агентів широко застосовуються полі-фосфати та полі-акрили[53].

Стерична стабілізація

В лакофарбових матеріалах, що містять розчинник, частіше використовується стерична стабілізація. Ефективні диспергуючі агенти в таких композиціях містять як спільні із в'язучим агенти, так і одну чи більше споріднену пігментну групу, яка необхідна для утворення стабільних зв'язків між добавками і поверхнею пігменту[55].

Ланцюги добавок, що пов'язані з частками пігменту, повинні знаходитися на великій відстані від пігменту і «втягуватися» в розчині в'язучого. Якщо частинки наближаються одна до одної, відбувається деформація полімерної оболонки. Це рівноцінно втраті ентропії, тому даний тип стабілізації відомий як нетропічна стабілізація. Втрата стабілізації може бути компенсована лише витратою енергії, що означає розділ часток пігменту енергетичним бар'єром[54].

Флотація та розтікання

За рахунок структури, що складається з полярних якірних груп та неполярних ланцюгів, стерично активні агенти, такі як змочувані, мають явні властивості поверхнево-активних речовин. В системах, що містять розчинники, часто можливо використання однієї диспергуючої добавки для змочування та диспергування. Для водно – дисперсійних добавок однаково важливі обидва механізми стабілізації: стерична, та електростатична[4].

Диспергуючі та змочуючі агенти можуть також діяти і як антифлокуляційні та протиосадні. Розтікання відноситься до однорідної зміни кольору у мокрому вигляді пасти, яке можна визначити за допомогою метода стирання. Флотація проявляється у нерівномірному розподілі деяких пігментів, на поверхні пасти,

яку можна побачити як осередки чи смужки кольору. Ці обидва явища викликані різною рухливістю пігментів[37].

Рухливість пігментів пов'язана з розміром часток. Так як різниці в розмірах окремих часток може бути істотною, особливо між неорганічними та органічними пігментами, флокація є однією зі значних проблем в лакофарбувальній промисловості. В ідеалі різниці між розмірами пігментів можуть бути збалансовані поглинанням молекул диспергуючих добавок[47].

Контрольована флокуляція являє собою один із способів зменшення розділу пігментів. В добавках, що контролюють флокуляцію, споріднені пігментом групи не пов'язані з обмеженою областю молекули, як в диспергуючих добавках, а навпроти, розподілені по всій молекулі. Тому вони можуть діяти як мости між різноманітними частками пігменту і утворюють в пігментній дисперсії трьохмірну сітку чи контрольований флокулянт. Розмір і стабільність сітки визначається властивостями добавки. Принципіальна різниця звичайної флокуляції є в тому, що при контрольованій флокуляції частки пігменту не знаходяться в прямому контакті[24].

При контрольованій флокуляції, різноманітні пігменти пов'язані в один флокулянт, і не можуть більше поділятися. Це запобігає флокації. В той же час, цей тип флокації змінює реологічні властивості матеріалу[12].

2.3. Приготування компонентів для диспергування

Зазвичай пігменти та наповнювачі містять агломерати, в більшому чи меншому ступені[25]. А в готових лакофарбових матеріалах їх майже не повинно бути. Саме тому агломерати пігментів і наповнювачів необхідно руйнувати в процесі

виробництва продукції. Звичайно це відбувається на окремій стадії виробничого циклу, що називається диспергуванням. Якісне диспергування на апараті сильно залежить від складу суміші – пігментів, наповнювачів, в'язучого і розчинника, що піддаються диспергуванню і називаються пігментною пастою[37]. Через те, що процеси диспергування часто є дорогими при виробництві, тому необхідно оптимізувати кількість пігменту, що диспергуються в апараті за одиницю часу. Умовами для швидкого диспергування є:

- Великі зусилля здвигу;
- Досягнення швидкого змочування пігменту, низька в'язкість в розчині в'язучого, та висока продуктивність диспергування;

В'язкість пігментних паст

В'язкість пігментних паст встановлюється в залежності від конкретного апарата для диспергування. Вміст пігменту в пасті можна збільшити, починаючи зі змісту з найменшою в'язкістю. Хоча застосування тільки одного розчинника забезпечує низьку в'язкість, швидке змочування пігменту, а значить і високий його зміст[48]. Однак в цьому випадку неможливо стабілізувати дану дисперсію від флокуляції. Тому в пігментних пастах завжди міститься невелика кількість плівкоутворювача, чи/або змочуючи і диспергуючих добавок, окрім пігментів і розчинників. Так як в'язкість пігментних паст повинна бути невисокою, навіть при максимальному змісті пігменту, кількість плівкоутворювача повинна бути мінімальною[30].

Склад рецептур пігментних паст

Рецептура для пігментної пасти може мати різний склад. У випадках з органічними пігментами і сажми для орієнтування можна застосовувати вміст, що приведений в табл. 2.1

Таблиця 2.1.

Орієнтовне значення властивості пігментних паст

Пігменти і наповнювачі	Апарат для диспергування	Вміст в пігментній пасти, у %
Неорганічні (легко диспергуються)	Високошвидкі змішувачі, чи бісерний млин	45-60
Неорганічні (важко диспергуються) і звичайні органічні	Змішувач, чи бісерний млин	5-30
Тонкоподрібнені органічні і сажі	Змішувач чи бісерний млин	Менше 5

Через те, що різноманітні групи пігментів та наповнювачів відрізняються один від одного по питомій площі поверхні, так і за хімічною природою їх поверхонь і тому можуть взаємодіяти зі в'язучим по-різному, орієнтовне значення в таблиці приведені в дуже широкому діапазоні[6]. За цими значеннями, необхідно провести серію дослідів по диспергуванню пігментної пасти різноманітного складу, для того, щоб обрати найкращу рецептуру[52].

Контроль пігментних паст

Більш сучасні методи складання рецептур пігментних паст засновуються на результаті диспергування. Мається ряд

показників, що характеризують якість диспергування, такі як грануляційний склад, інтенсивність кольору, блиск чи покривність (але не всі вони застосовуються для кожного пігменту)[7].

Для органічних пігментів метод виміру перетиру не підходить, хоча і часто застосовується. Для таких пігментів більшим критерієм є інтенсивність кольору. При цьому контролюється зміна кольорової інтенсивності пігментних паст[28]. Через те, що диспергування повинно проходити в короткий час, для зменшення собівартості, цей метод можна використовувати для знаходження оптимального складу пігментних паст при заданій ступені диспергування.

Водні системи

Необхідно проводити відмінності між розчинами плівкоутворювачів у воді та у водних дисперсіях, що використовуються для диспергування пігментів. В обох випадках важливе значення має дві властивості води[28]. Через високий поверхневий натяг води, деякі пігменти погано змочуються. Але іноді взаємодія молекул води з поверхнею пігменту настільки велике, що повинна існувати спорідненість між поверхнею пігменту і функціональними групами диспергатора, щоб забезпечити можливість успішної конкуренції цих груп з водою[36]. У будь-якому випадку, через відносно високий поверхневий натяг водних систем, повне змочування пігментних агломератів відбувається повільно.

Можливості стабілізації

Зазвичай, для стабілізації пігментних дисперсій, застосовують аніонні речовини, такі як солі акрилатів

сополімерів з акриловою кислотою в якості сомономера чи поліфосфати калію[19]. Вони утворюють сильні адсорбційні зв'язки з поверхнею пігменту за рахунок своїх йонних груп. Стабілізуючі пігментні суспензії використовують у виробництві водоемульсійних фарб. Вони дозволяють виробництвам пігментів економити на сушці пігментів, а виробникам фарб – за рахунок затрат на диспергуванні.

Інші аспекти складання рецептур

В залежності від поверхневої активності диспергаторів, пігментні пасти характеризуються сильною здатністю до піноутворення у водних системах. Тому рекомендовано додавати частину протипінних добавок у пігментні пасти. Також ще на стадії диспергування потрібно додавати деякі реологічні добавки[53].

Навіть в теперішній час, приготування пігментних паст здійснюється емпірично. Звішують певну кількість пігментів і наповнювачів з часткою добавок. Після цього додають воду, поки не буде досягнена оптимальна в'язкість, необхідна для даного диспергуючого апарату.

2.4. Диспергування та диспергуючі прилади

Диспергування має місце в процесі виробництва лакофарбових матеріалів завжди, коли необхідно вводити пігменти чи наповнювачі. В цьому випадку диспергування означає руйнування агломератів пігменту, та їх розподіл в рідкій фазі[28].

Диспергування зазвичай відомо, як «подрібнення» - це найбільш енергоємна та технологічно важка стадія в виробництві пігментованих матеріалів.

Процес подрібнення пігменту

Під час того, як пігмент потрапляє до бісерного млину, він проходить декілька етапів подрібнення. Перший з етапів відповідає за те, що все повітря та волога, яка знаходилася на поверхні пігменту видаляється з нього, і замінюється на розчин в'язучої речовини[41].

Границя твердої та газоподібної фаз (пігмент/повітря) замінюється на границю твердої та рідкої фази (пігмент/розчин), а вже сам розчин повинен потрапити в простір між агломератами.

В другий етап входить подрібнення часток пігменту за допомогою механічної енергії (ударні чи зсувні зусилля). В цей період агломерати руйнуються внаслідок чого і їх розмір зменшується[15].

На заключному етапі дисперсію пігменту необхідно стабілізувати, щоб уникнути утворення неконтрольованих флокулянтів.

Диспергуючі добавки

Завдяки диспергуючим добавкам, на поверхні пігменту адсорбуються та утримуються їх частки на відстані одна від одної, завдяки електростатичному відштовхуванню, тим самим зменшуючи можливість утворення неконтрольованих флокулянтів.

Слід розглянути два види відштовхування. Електростатичне – це коли частки пігменту в рідкій лакофарбовій системі несуть на своїй поверхні електричні заряди. За допомогою спеціальних добавок виникає можливість підвищити ці заряди, а також зробити частки пігменту однойменно

зарядженими. В той же час, протилежно заряджені йони концентруються поблизу поверхні пігменту так, що утворюється «подвійний електричний шар». І стабілізація може збільшуватися, при утворенні цього шару. Ті добавки, які використовуються для диспергування в подібних системах, є полі електриками – тобто високомолекулярними продуктами, що містять багато електричних зарядів у бокових ланцюгах[28].

Стерична стабілізація. Диспергуючі добавки, принцип дії яких заснований на механізмі стеричної перешкоди, мають значні структурні особливості. Вони містять одну чи більше «споріднені пігментам» групи – анкерні чи адгезійні групи, які забезпечують сильну, довготривалу адсорбцію добавки на поверхню пігменту. Також подібні продукти можуть містити сумісні із в'язучим ланцюги, що після адсорбції на поверхню пігмента, глибоко проникають в розчин. Цей шар адсорбованих молекул добавки називається стеричною перешкодою.

Обладнання для диспергування

Для досягнення найбільшої ефективності процесів диспергування на обладнанні, композиція диспергуючого матеріалу складається з трьох груп сировини – пігментів, плівкоутворювачів, та розчинника, сумісно з диспергуючими агентами. Застосування механічної сили до частки, наприклад агломерату, називається механічною напругою.

Диспергування з використанням змішувачів з мішалками

Змішувач, який можна інакше назвати високошвидкою зубчастою дисковою мішалкою, застосовується для змішування, попереднього диспергування, та заключного диспергування. Механізм дії полягає в тому, що зубці на диску орієнтовані

відносно окружності таким чином, що генерується зайвий тиск на внутрішню сторону. Диспергуючий матеріал, що потрапляє в зону дії зубців, підлягає впливу значних перепадів тиску. Дуже важлива постанова характеру потоку. Диспергуючий матеріал повинен перемішуватися по спіралі від стінок до диску з невеликим і ламінарним потоком, залишивши вал чистим[55].

Попередніми умовами для постановки такого характеру течії є необхідність постановки в'язкості на оптимальному рівні й певна коригування складу диспергуючого матеріалу.

2.5.Методи дослідження лакофарбових виробів

Властивості лакофарбових виробів повинні відповідати певним вимогам. Для того, щоб вийти на високу якість готової продукції треба повторювати від партії, до партії.

Саме необхідність повтору показників при виготовленні партії продукції, стає вище за ідентичність складу матеріалів, який може бути схожим. Через те, коли йде мова про гарантії якості, традиційні фізичні та хімічні методи є не дуже інформативними. Набагато важливіше досліджувати лакофарбовані матеріали при тих умовах нанесення, і висушення, взаємодії зовнішньої середовища, механічних впливах і т.п., які відповідають умовам експлуатації[27].

В'язкість

Загалом, лакофарбові вироби знаходяться в стані спокою (при збереженні), або в русі (при переміщенні, чи нанесенні). Одна з головних вимог, щодо готової продукції – це те, що вони повинні добре розтікатися, але не стікати. Це означає, що після нанесення в'язкість повинна зростати з оптимальною швидкістю, для того щоб матеріал добре розтікався по поверхні.

Оптимізувати цей процес можна за допомогою правильного пігментування виробів.

Для вимірювання в'язкості на підприємствах краще за все використовувати прилад, що називається віскозиметром. Він заснований на необхідності проведення вимірювань, при таких же умовах, при яких і буде використовуватися готовий матеріал.

Самою популярною моделлю є віскозиметр Брукфільда. Він добре підходить для вимірювання динамічної в'язкості. Завдяки йому, використовується стандартний принцип ротаційної віскозиметрії: вимірювання в'язкості здійснюється перерахунком крутного моменту, необхідного для обертання шпинделю приладу, з постійною швидкістю при зануренні в досліджувану середу[15].

Колориметричні показники

Для того щоб оцінити колір матеріалів, необхідно провести колориметричне порівняння відтінків досліджуваного продукту з еталоном. Для оцінювання інтенсивності, готовий продукт в певному дозуванні змішують зі стандартизованим матеріалом білого кольору.

Саме інтенсивність кольору є оптимальним способом для вибору часу диспергування та інших параметрів дисперсності. Через надмірне диспергування пігменту, та можливість повторної флокуляції його частин, інтенсивність кольору знижується. Тонкодисперсні органічні пігменти зазвичай важче диспергувати, аніж неорганічні, через те що вони містять грубіші

CIElab

CIElab – це кольоровий простір, який вказаний Міжнародною комісією по освітленню. За ним описуються всі кольори, які може побачити людське око.

Добре збалансована структура простору Lab заснована на такій теорії, що колір не може бути одночасно зеленим і червоним; і синім чи жовтим. Тому для того, щоб описати градації синій/жовтий, та зелений/червоний – застосовують певні значення.

$L^*a^*b^*$ - це кольорові градації в просторі, та показують:

L^* - легкість кольору, де $L=0$ (передає чорний відтінок), $L=100$ (білий відтінок)

a^* - для градації червоно-зелених тонів

b^* - для градації жовто-синіх тонів

Спільна колірна відмінність ΔE часто застосовується як якісний стандарт для збігу двох тонів. Його можна зобразити графічно, або розрахувати за формулою:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

В залежності від необхідних оптичних вимог до продукції, значення кольорової відмінності може лежати в межах від 0,5 до 1,0.

pH пігментних паст

pH – це негативний десятковий логарифм значення концентрації йонів H^+ .

Концентрація йонів H^+ - є мірою співвідношення кислоти до лугу у водних розчинах. Для всіх продуктів, що випускаються

у лакофарбовій сфері є свої певні межі рН, в яких повинні вироблятися вироби. Для пігментних паст це значення 6-9.

На виробництвах для скорочення часу вимірювання всіх показників, найчастіше використовують спеціальний прилад, менш чуткий до механічної чи хімічної взаємодії, на основі йоночуткого польового транзистору, дозволяє вловлювати йони H^+ , та відображати кінцеву величину рН[18].

Ступінь перетиру пігменту під час диспергування

Ступінь перетиру під час диспергування можна перевіряти за допомогою гриндометру. За його допомогою, можна визначити гранулометричний склад, тобто значення максимального розміру агломератів.

Саме визначення проходить розподілом невеликої кількості пігментної пасті за допомогою лопатки на поглиблення приладу. Після цього візуально, за допомогою бокової шкали, можна визначити товщину плівки виробу, за рахунок появи полос або точкових включень, де більш грубі частинки проривають поверхню плівки.

Rub-Out тест: сумісність колоранту з базовим матеріалом

Даний тест – це метод перевірки на сумісність коло ранту з колеруючим матеріалом. Найчастіше, за допомогою нього можна прийняти заключне рішення, щодо можливості подальшого використання пігментної пасті в роботі.

На виробництвах концентрованих пігментних паст, цей тест є одним з необхідних. Його порядок проведення наступний:

1. Необхідно взяти 50 грам акрилової емульсійної фарби на водній основі, та додати 0,5 грамів досліджуваного матеріалу.
2. Перемішати в гіроміксері 3 хвилини.
3. Нанести на картку Lineta, невеликий об'єм отриманої суміші, за допомогою аплікатору на 250 мкм.
4. Провести Rub-Out – тест: колоподібними рухами на невеликій ділянці картки, розтерти профарбовану поверхню за допомогою пальця, чи кісті.
5. Висушити картку, або при кімнатній температурі, або в сушильній шафі, до повного висихання.
6. Провести оцінку отриманого результату: якщо візуально не видно відмінностей між ділянкою, що нанесена без зусиль, та на розтертій області – то сумісність добра; Якщо є невелика різниця, то сумісність задовільна; якщо різниця значна – погана[20].

2.6.Пігментні концентрати

Пігментні пасти, чи пігментні концентрати – це багато чисельні терміни, які використовуються, коли мова заходить за тонування фарби.

Для того, щоб виключити негативний вплив паст на фарбу, їх необхідно вводити в систему в об'ємі не більше 10% від маси фарби. Пігментні концентрати повинні відповідати деяким вимогам:

1. Сумісність з більшим числом систем покриттів.
2. Стабільність при зберіганні, при максимально можливому змісті пігменту.

3. Можливість відтворення оптичних характеристик, таких як: глянець, стабільність кольору, відсутність помутніння, відсутність розшарування, та спливання пігменту.
4. Відсутність осадження. А також оптимальна реологія для комп'ютерних систем диспергування.
5. Легкість введення. Невелике зусилля здвигу повинно бути достатнім для розподілення в базовій фарбі.

Для того, щоб виповнити ці вимоги, необхідно правильно підбирати пігменти, а також добавки. Лише правильно підібраний диспергатор може знизити в'язкість пасти таким чином, що зміст пігменту в ній можна значно збільшити. А для того, щоб запобігти розшарування пігментів в пасті, їх необхідно стабілізувати однорідними зарядами (це забезпечується завдяки стабілізуючим добавкам)[17].

Пігменти обираються з урахуванням їх колористичних характеристик, стійкості та вартості. Також важливо враховувати те, де буде використовуватися пігментний концентрат. Бажано значно понизити в'язкість у пасти, тому що це дозволить збільшити концентрацію пігменту.

Хімічна формула пігментних концентратів

Для того, щоб пігментний концентрат відповідав максимальній кількості вимог, необхідно правильно підібрати рецептуру, за якою буде відзначена конкретна кількість добавок, яка буде вноситися в систему.

Дуже важливою частиною в дослідженні – є вибір правильного дозування диспергуючої добавки. Саме через те, що вони будуть прикріплюватися до поверхні пігменту, то кількість

добавок залежить і від питомої його поверхні. В залежності від типу хімічної природи, виробники диспергаторів пропонують вже складені рецептури, за якими можна перевірити на сумісність його в системі[22].

Завдяки здатності високомолекулярних добавок, що містять чисельні родинні пігментам групи, покривати поверхню пігменту, необхідно значно більша кількість цих добавок, приблизно це складатиме від 10 до 50% від спільного змісту суміші. Проте для деяких вуглецевих саж, з малим розміром, кількість добавок може вводитися до 80%. Також на ступінь де флокуляції і стабілізації пігменту може слугувати стійкість до розшарування пігменту та зміна кольору при gob-out- тесті (який дозволяє побачити саме сумісність диспергатора з системою).

РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Методика дослідження пігментної пасти

Методика спектрофотометричного визначення

«1. Підключити спектрофотометр до комп'ютера.

2. Встановити драйвер з компакт компактдиск. Крім необхідних драйверів в комплекті з спектрофотометром поставляються утиліти ToolCrib 5.0 і ColorPort v1.0 для калібрування і створення колірних профілів, а також керівництво користувача на декількох мовах, включаючи російську[56].

3. Перед початком роботи спектрофотометр XRite необхідно відкалібрувати, для чого в комплекті з ним поставляється контрольна шкала[56].

4. Шкала вставляється в спектрофотометр, а потім натискається кнопка запуску сканування шкали. Процес калібрування займає не більше 5 секунд. Рекомендується повторювати кожен день для забезпечення гарантованої точності результатів вимірювання[56].

5. Після того, як прилад готовий до роботи, необхідно підготувати матеріал для сканування. Досліджувану пасту необхідно заколерувати, та нанести на картку Lineta товщиною 250 мкн, за допомогою аплікатору[56].

6. Висушити картку при кімнатній температурі, або в сушильній шафі до повного висихання[56].

7. Відкрити програмне забезпечення Color iControl, та еталонний зразок, до якого буде прирівнюватися досліджуваний матеріал[56].

8. Поставити спектрофотометр на окрашену та висушену ділянку картки[56]. Провести вимірювання за допомогою приладу.

9. Програмне забезпечення порівнює отримані результати з еталонним зразком, та виводить на екран повну інформацію, яка стосується колористичних показників продукції»[56].

Методика визначення в'язкості

(методика визначення відповідно ГОСТу 8420)

«Цей стандарт встановлює метод визначення удаваної в'язкості по Брукфільду в рідкому або подібному стані з використанням ротаційного віскозиметра, описаного в цьому стандарті [57].

ПРИНЦИП ДІЇ

1. Шпindel ь циліндричної або відповідної форми (диск) приводиться в обертання синхронним двигуном з постійною швидкістю в випробуваному продукті[57].

2. Опір рідини обертанню шпинделя, залежне від в'язкості продукту, обумовлює крутний момент, який фіксується відповідним вимірником. Це вимір базується на зв'язку сили натягу спіральної пружини з величиною крутного моменту, що фіксується рухом стрілки на шкалі[57].

Задану в'язкість по Брукфільду обчислюють множенням показань шкали на коефіцієнт, який залежить від швидкості обертання і характеристики шпинделя. Продукти, до яких застосовується цей Стандарт, зазвичай є неньютоновськими

рідинами і тому їх в'язкість залежить від швидкості зсуву, при якій проводиться вимір[57].

АПАРАТУРА

1. Віскозиметр складається з: корпусу; семи взаємозамінних шпинделів, для всіх трьох типів віскозиметра застосовують один і той же комплект шпинделів; не можна використовувати шпинделі з ознаками корозії або погнутости; знімного стремяобразного запобіжника шпинделя[57].

2. Шпинделі підбираються так, щоб значення в'язкості, відповідні максимального значення крутного моменту на вимірнику[57].

Методика визначення

1. Віскозиметр встановлюють разом зі знімним стремяобразним запобіжником шпинделя на штативі. Хімічний стакан наповнюють випробуваним продуктом, оберігаючи від попадання бульбашок повітря, потім поміщають його в термостатируєт рідинну лазню на час, необхідний для досягнення заданої температури[57].

2. В хімічний стакан, що знаходиться в бані, опускають шпиндель, занурюючи його в продукт під кутом до його поверхні приблизно 45° . Шпиндель закріплюють на осі апарату у вертикальному положенні[57].

3. Вертикальність шпинделя перевіряють рівнем з повітряним бульбашкою так, щоб нижній кінець шпинделя знаходився на відстані 10 мм від дна склянки і щоб шпиндель був занурений до позначки на осі. Потім занурюють в продукт термометр[57].

4. Коли температура продукту встановиться в заданих межах, включають двигун із заданою швидкістю обертання, беручи до уваги рекомендації виробника[57].

5. Залишають прилад включеним і знімають показання вимірювача крутного моменту з точністю до 0,25% від максимального значення шкали відповідно до рекомендацій виробника, коли вимірювач буде показувати постійну величину[57].

6. Всі отримані результати виводяться на екран віскозиметру. Необхідно повторити три рази експеримент, та взяти середнє значення. Порівняти отримані результати з еталонним зразком»[57].

Методика визначення рН

(методика визначення відповідно ГОСТу 28351-89)

«Величину рН визначають лабораторним рН-метром Sartorius PS-11, який автоматичну рахує отримані результати за кімнатної температури, та виводить їх на екран[58].

Для визначення необхідно:

1. Ввімкнути прилад. Для вимірювання рН встановити кнопкою ВИБІР одиницю виміру «рН»[58].

2. Промити електроди дистильованою водою. Окремо в мірний стакан налити 50 мл досліджуваної речовини[58].

3. Погрузити електрод в мірний стакан з рідиною на 3-4 см. Після встановлення, зачекати декілька хвилин, поки на електронному табло висвітиться стабільне число[58].

4. Відмітити отримані результати, та порівняти з еталонними»[58].

Методика визначення ступені перетиру

(методика визначення відповідно ГОСТу 6589-74)

«Цей стандарт поширюється на пігментовані лакофарбові матеріали, дисперговані пігменти і наповнювачі і встановлює метод визначення ступеня перетирання приладом «Клин» (гріндометром)[59].

Метод полягає в заповненні пробою клинчастого паза приладу «Клин» (гріндометром) у визначенні паза в мкм в місці появи в шарі видимих частинок або початку штрихів[59].

Для проведення випробування застосовують прилад «Клин» (гріндометром), що складається з вимірювальної плити з клиноподібним пазом, паралельним її поздовжньої осі, і скребка[59].

1. Вимірювальна плита виготовляється із загартованої сталі. Її вимірювальна поверхня має середнє арифметичне відхилення профілю (Ra) від 0,4 до 0,63 мкм при базовій довжині 0,8 мм по ГОСТу 2789-73. Глибина паза рівномірно збільшується від 0 мкм до максимальної межі вимірювання приладу і відповідає шкалі приладу. Довжина паза повинна бути більше довжини шкали (для приміщення випробуваного матеріалу)[59].

86. Ступінь перетирання визначають в нерозбавлених лакофарбових матеріалах[59].

3. Температуру випробуваного матеріалу і ретельно промитого і висушеного приладу «Клин» перед випробуванням доводять до $(20 \pm 2) ^\circ \text{C}$ [59].

4. Прилад «Клин» (гріндометром) придатний до роботи, якщо при накладенні леза скребка перпендикулярно вимірювальної поверхні плити і невеликому відхиленні від цього положення не виявляється просвіт між крайкою леза і поверхнею плити на тлі сильного джерела світла, встановленого за приладом «Клин» (гріндометром) . Перевірку повторюють при повороті леза на $180 ^\circ$ [59].

5. Вимірювальну плиту приладу «Клин» (гріндометром) встановлюють на горизонтальну поверхню. Випробуваний матеріал ретельно перемішують і поміщають за верхню межу шкали приладу в кількості, достатній для заповнення всього паза[59].

6. Скребок встановлюють перпендикулярно до вимірювальної поверхні і до довжини паза за поміщенням в пазі випробуваним матеріалом з невеликим натиском скребок переміщують під кутом $90 ^\circ$ по вимірювальної поверхні з рівномірною швидкістю за час не більше 3 с від максимального значення шкали за нуль, при цьому паз повинен бути повністю заповнений шаром випробуваного матеріалу, а вимірювальна поверхня повинна залишитися чистою[59].

7. Поверхня шару випробуваного матеріалу відразу ж оглядають на світлі при направленні погляду перпендикулярно довжині паза, під кутом зору $20-30 ^\circ$, і за час не більше 6 з визначають положення кордону видимих частинок і агломератів

або початку штрихів. Визначають показання шкали приладу, що відповідає цій кордоні[59].

8. Кордон початку штрихів, розташованих в напрямку від більшого поділу шкали до 0, визначають за місцем появи третього безперервного штриха, що доходить по глибині до металу, якщо немає інших вказівок в нормативно-технічній документації на матеріал (спосіб Б). Окремий безперервний штрих, що починається на відстані більше 15 мм від інших штрихів, до уваги не беруть»[59].

3.2. Порівняння колориметричних характеристик чорних пігментів

Перед початком досліджування, перш за все, необхідно здійснити порівняння чорних пігментів, для того, щоб обрати найбільш перспективний для роботи з ним. Найважливіми з чорних пігментів вважають : лампові, газові та залізоокисні.

Взагалі використання пігментних саж можна пояснити їх великою здатністю до поглинання видимого світла – до 99,9%. Також вони можуть відрізнятися за відтінками: синіми чи жовтими.

Роздивимося окремо переваги та недоліки всіх трьох типів сажевого пігменту. Першим розглянемо ламповий тип сажевого пігменту (Табл.3.1.)

Таблиця 3.1.

Переваги та недоліки лампового пігменту

Переваги	Недоліки
Глибокий чорний колір, з синім	За насиченням світліше за газову

відтінком.	сажу.
Середнє значення питомої поверхні часток пігменту.	Значно переважає за витратою сухого пігменту на виробництво пасти.
Менша здатність первинних часток до флокуляції.	Погана змочуваність пігменту.

Наступним для порівняння буде газовий тип сажевого пігменту (Табл. 3.2.)

Таблиця 3.2.

Переваги та недоліки газового пігменту

Переваги	Недоліки
Насичений чорний колір, з синім відтінком.	Висока питома поверхня первинних часток пігменту.
Висока ефективність при низькій загрузці сухого пігменту.	Висока маслоємність.
Висока ступінь покриваності.	При диспергуванні низька загрузка пігменту.
	Можливість виробництва низької концентрації пасти.
	Погана змочуваність сухого пігменту.
	Важкий підхід до підбору диспергаторів.

І останнім для порівняння виступає залізоокисні чорні пігменти (Табл. 3.3).

Таблиця 3.3.

Переваги та недоліки залізоокисних пігментів

Переваги	Недоліки
Низька маслоспоживність сухого пігменту.	Низька насиченість чорного кольору, має жовтий відтінок. Занадто світлий.
Низька питома поверхня пігменту	Великі витрати сухого пігменту
Низька собівартість пігменту, на відміну від інших двох типів.	
Не потребує довгого процесу диспергації при виробництві пасти.	
Низько летучий сухий пігмент, тому дуже зручний у роботі.	
Добра змочуваність пігменту.	
Низька здатність до флокуляції.	
Висока здатність до диспергування.	

Для того, щоб порівняти візуально, та за спектрофотометром пігменти, їх необхідно ввести в рідкий стан. Це необхідно через те, що сухий пігмент утворює агломерати, які заважають зробити правильні висновки.

Саме тому для перевірки їх колориметричних властивостей, взяли стартову рецептуру, за якою виробники пігментів пропонують перевіряти властивості їх продукту. Для цього необхідно:

1. взяти 2 г. води, 2 г. гліколів, 1 г. піногасника, 1 г. загусника, та 4 г. досліджуваного пігменту.
2. Вимішати на гіроміксері отриману суміш, з 10 грамами бісеру.
3. Після цього беремо три стакани з 50 мл акрилової емульсійної фарби на водній основі, та додаємо певну кількість газового, лампового та залізо окисного пігменту, виходячи з сухого залишку пігменту у розчині.
4. Потім треба ретельно перемішати суміш, та нанести на картки Lineta, за допомогою аплікатору 150 мкм, та висушити в сушильній шафі до повного висихання.

Завдяки програмному забезпеченню Color iControl було проведено колориметричне дослідження трьох пігментів: газового, лампового та залізо окисного, та отримано наступні дані (Рис. 3.1):

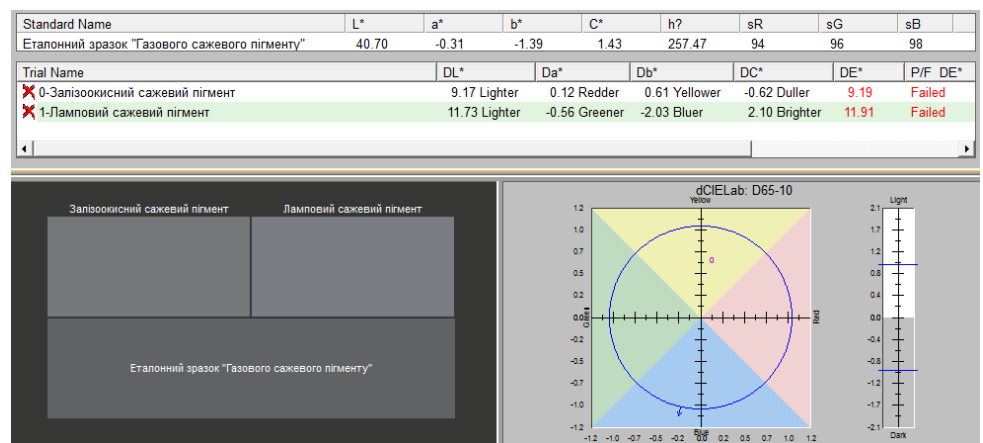


Рисунок 3.1. Порівняння спектрофотометром

Для того, щоб побачити візуально, на картки було нанесено найкращий варіант сухого пігменту – газовий, з двома іншими. В першому варіанті нанесено газовий з залізоокисним (Рис .3.2):

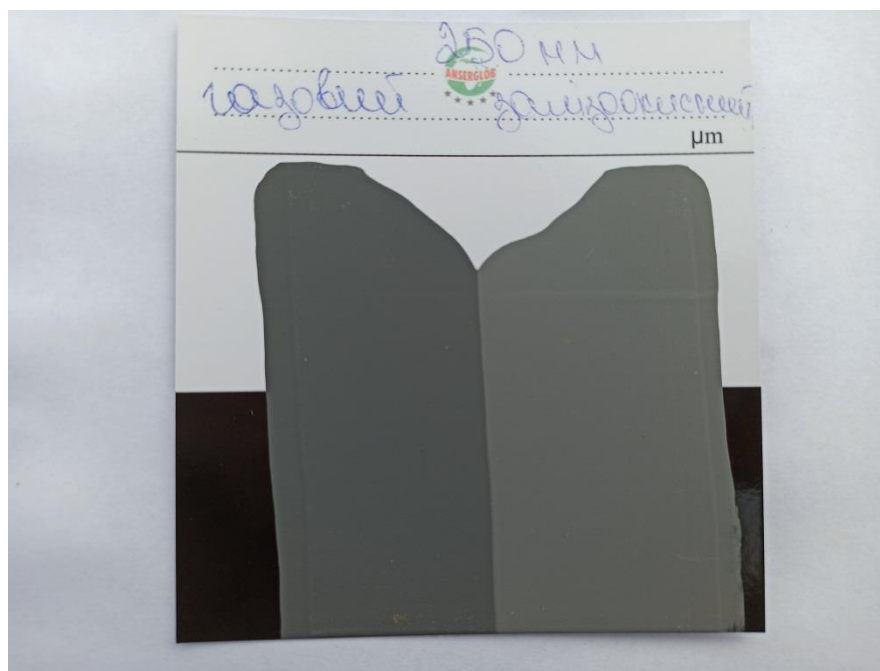


Рисунок 3.2. Візуальне порівняння газового та залізоокисного пігментів

В другому випадку, нанесено для порівняння газовий з ламповим пігментом (Рис.3.3):

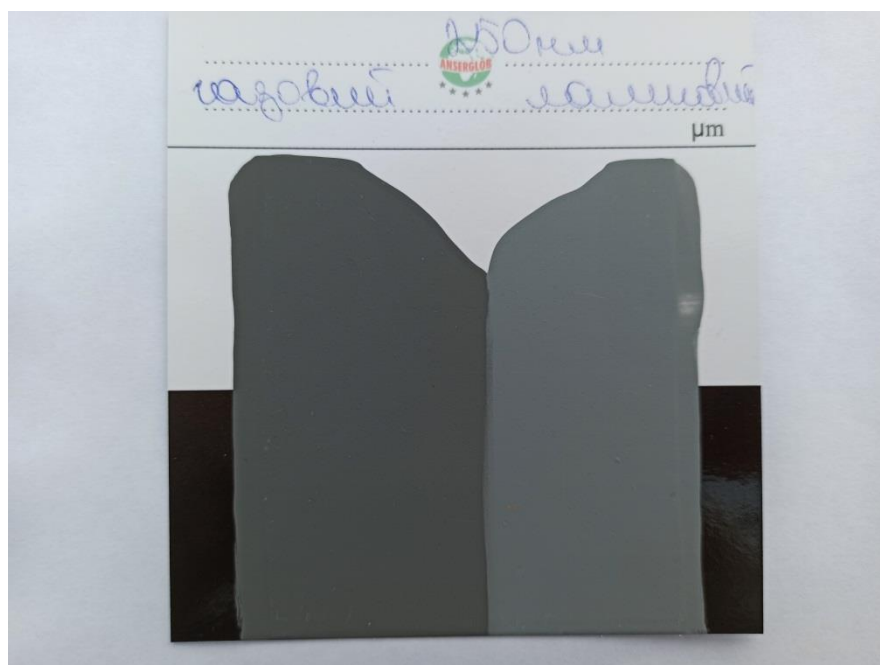


Рисунок 3.3. Візуальне порівняння газового з ламповим пігментом

Для того, щоб візуально побачити різницю між трьома чорними пігментами, було нанесено три зразки поруч (Рис. 3.4):



Рисунок 3.4. Візуальне порівняння трьох типів пігменту

Висновок: за наведеними вище переліками переваг та недоліків трьох типів саж, можна вважати, що найкращим для дослідження буде саме газовий пігмент. В нього найбільша кількість недоліків, через які дуже важко підібрати диспергатор, для покращення системи. Але такі переваги, як найбільша насиченість чорного кольору, та синій відтінок пасти – дозволяють зробити припущення, що саме цей тип зможе показати кращі колористичні показники та інші важливі властивості, яким необхідно відповідати на виробництві пігментних паст.

3.3. Складання стартової рецептури

Для того, щоб дослідження було достовірним, та справедливим, необхідно для всіх трьох типів диспергаторів підібрати однакову рецептуру, за якою буде проводитися диспергування сухого сажевого пігменту[15].

За основу використовуються данні, що запропоновані виробником диспергаторів (Табл.3.5).

Таблиця 3.5.

Стартова рецептура для диспергування

Назва	Кількість, г
Вода	39
Диспергатор	25
Піногасник	1
Газовий пігмент	35
Всього	100

Обладнання, та витратний матеріал яке буде використовуватися для диспергування, та перевірки пігментної пасти за властивостями:

1. Дисольвер Dispermill
2. Шейкер Colormix Viba Pro V
3. Спектрофотометр X-rite
4. Сушильна шафа
5. Аналітичні ваги (з точністю до 0,001г.)
6. Шпатель
7. Картки для нанесення Lineta
8. Аплікатор (250 мкм)
9. Акрилова емульсійна фарба на водній основі.
10. Програмне забезпечення Color iControl

11. Гриндометр 10 мкм
12. Віскозиметр Брукфільда
13. рН-метр
14. Фреза для диспергування
15. Ємність з сорочкою для водного охолодження на 200 мл.

3.4. Проведення дослідження на різних, за хімічною природою, диспергаторах

Перед тим, як приступати до процесу диспергування, необхідно прописати план роботи, за яким буде проходити весь процес дослідження, на трьох різних диспергаторах.

План роботи:

1. Взяти стакан на 150 мл, на аналітичних вагах зважити необхідні об'єми за стартовою рецептурою рідини, пігмент зважити окремо.
2. Приготувати 150 г. бісеру, для диспергування.
3. Встановити ємність з сорочкою для водного охолодження, для диспергування, закріпити лапками, вімкнути воду.
4. Залити в ємність навішаний об'єм рідини, закріпити фрезу.
5. Вімкнути дисольвер на 1 годину, та 4800 обертів, дати декілька хвилин, щоб вимішалась до однорідності рідина в ємності. Після цього засипати бісер, і повільно сухий пігмент.
6. Після того, як процес диспергування завершиться, зняти ємність з дисольверу, відокремити рідину від бісеру за допомогою сітки.

7. Проводити подальше дослідження з пігментною пастою.

Після того, як пігментна паста буде готова до використання, її необхідно перевірити на колористичні показники, та за іншими властивостями: в'язкість, рН, та перетир на гриндометрі. Для того, щоб перевірити пасту на спектрофотометрі, її необхідно заколерувати, для цього треба:

1. Підготувати 50 г. акрилової емульсійної фарби на водній основі.
2. Зважити в стакан з фарбою, 0,5 г досліджуваної пасти, та перемішати до однорідності.
3. Перемішати на гіроміксері 3 хвилини.
4. Нанести отриману суміш на картку Lineta, за допомогою аплікатору, товщиною 250 мкм.
5. Зробити Rub-out тест.
6. Сушити в сушильній шафі до повного висихання.
7. Перевірити в програмному забезпеченні Color iControl, спектрофотометром.

Диспергування з диспергатором, що має хімічну природу модифікованого полієфіру, з групами високої спорідненості до пігменту

Під час проведення диспергування, за стартовою рецептурою, отримали пасту, яку перевірили за всіма властивостями: рН= 8, в'язкість пасти = 4500.

Після того, як заколерований, та нанесений на картку зразок пасти був висушений, за допомогою програмного забезпечення перевірили колористичні показники, та Rub-out, які виявилися (Рис. 3.5).

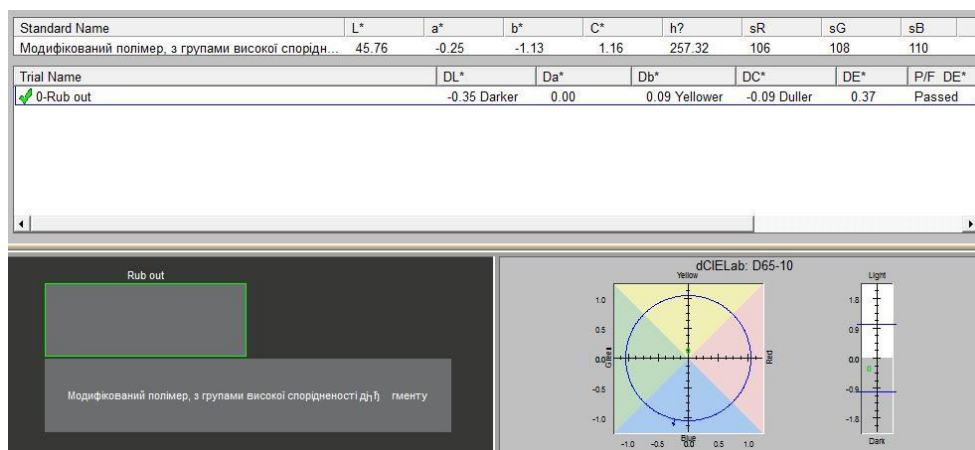


Рисунок 3.5. Диспергування на основі модифікованого полієфіру

Візуально, пігментна паста, продиспергована на основі модифікованого полієфіру, нанесена на картці, виглядає так (Рис. 3.6):



Рисунок 3.6. Нанесена на картку паста, на основі модифікованого полієфіру

Після проведення дослідження на даному диспергаторі, можна сказати, що він позитивно вплинув на результати, сухий пігмент добре змочився, що дало досить високі результати за колористичними показниками, та іншими властивостями. Завдяки

йому, вдалося загрузити 35% сухого пігменту, що дозволило отримати концентрований розчин пасти, з глибоким чорним кольором, та вираженим синім відтінком.

Диспергування, з диспергатором, хімічна природа якого – поліакрилат

Під час проведення диспергування, за стартовою рецептурою, де загрузка сухого пігменту була 35%, отримали пасту, яка майже звернулася (тобто диспергатор не зміг повноцінно змочити сухі частки пігменту).

Тому виникла необхідність в зменшенні кількості пігменту, для тієї ж рецептури, до 20%. При такій загрузці, отримали більш рідку пігментну пасту, яку перевірили за властивостями, та отримали : рН= 8,2, в`язкість пасти = 2790.

Після цього, заколерували зразок пасти, нанесли на картку, та зробили Rub-out – тест, і отримали такі результати (Рис. 3.7):

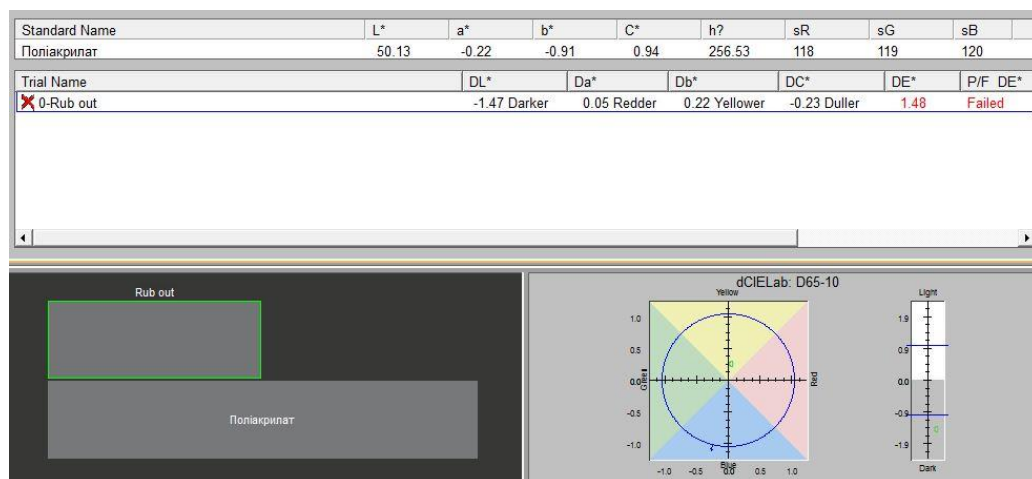


Рисунок 3.7. Диспергування на основі поліакрилату

Візуально, пігментна паста на основі поліакрилату виглядає (Рис. 3.8):



Рисунок 3.8. Нанесена на картку паста, на основі поліакрилату

Диспергування з диспергатором, що має хімічну природу похідних жирних кислот

Під час проведення диспергування, на основі диспергатору, похідного жирних кислот, пігмент був погано змочений, тому за стартовою рецептурою не вийшло загрузити 35% (суміш звернулася в щільний комок).

Зробили ще один зразок, за яким загрузку пігменту зменшили до 20%, як і у випадку з диспергатором, на основі поліакрилату. Але і в цей раз, суміш звернулася. Тому було прийнято рішення зменшити ще в половину, і в кінцевому зразку, кількість сухого пігменту складала 10%.

Пігментна паста вийшла дуже рідкою, а $pH = 8,1$, та в'язкість пасти = 1300. Колористичні показники, завдяки

програмному забезпеченню Color iControl показали наступні результати (Рис. 3.9):

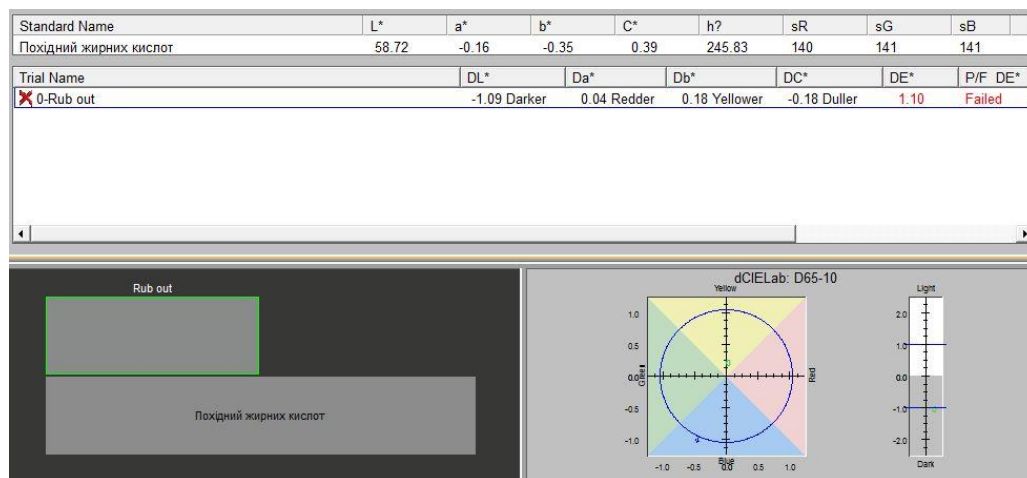


Рисунок 3.9. Диспергування з похідним жирних кислот

Візуально, цей зразок пігментної пасти виглядає дуже світлим (Рис. 3.10):



Рисунок 3.10. Нанесена на картку паста, на основі похідних жирних кислот

Висновок дослідження:

За проведеним дослідженням, на основі трьох диспергаторів: модифікованим поліефіром, поліакрилатом, та похідним жирних кислот, можна зробити висновок, що найбільше для газового чорного пігменту підійшов саме перший тип.

За допомогою диспергатора можна збільшити загрузку сухого пігменту, що дозволить зробити більшу концентрацію у пігментній пасті. Це буде добре видно візуально, тому, що більша кількість пігменту, приводить до більш насиченого кольору, та переходу від жовтого до синього відтінку.

Для візуального порівняння пігментних паст на основі диспергаторів з різною хімічною природою, їх було нанесено на картку, висушено в сушильній шафі, та за допомогою спектрофотометру відзначено різницю (Рис.3.11):

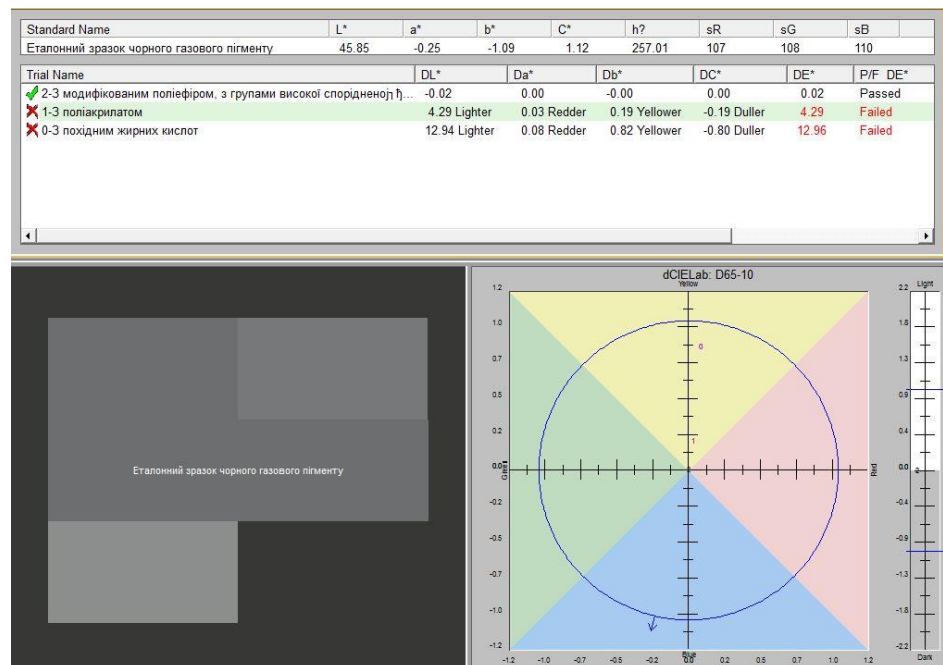


Рисунок 3.1. Спектрофотометричне порівняння паст на диспергаторах з різною природою

Для того, щоб результати вийшли більш точними, всі пігментні пасти, при диспергування перевірялися за перетиром на гриндометрі, і були доведені до 5 мкм, щоб всі сухі частинки пігменту були перетерті. Але через те, що була різна загрузка сухого пігменту, на кінцевий результат це не вплинуло.

Для підведення підсумків, найкраще буде зібрати всі отримані результати в спільну таблицю (Табл. 3.6):

Таблиця 3.6.

Порівняльна характеристика трьох диспергаторів, та їх вплив на газовий пігмент

Тип диспергатора	Загрузка пігменту	В'язкість	pH	Перетир	Колориметричні показники
Модифікований поліефір.	35%	4500	8	5мкм	Висока насиченість чорного кольору, має синій відтінок
Поліакрилатний	20%	2790	8,2	5мкм	Недостатньо насичена глибина чорного кольору, переважає синій відтінок
Похідний жирних кислот	10%	1300	8,1	5мкм	Чорний колір дуже світлий, переважає жовтий відтінок

За отриманими результатами дослідження, можна зробити висновки, що:

1. Хімічна природа диспергаторів впливає не лише на колористичні показники сухого пігменту. Від неї залежить багато інших чинників, один з найголовних з них – це загрузка пігменту.

2. В пігментній пасті, з загрузкою в 35%, зразок вийшов концентрований, та більш насичений за кольором, що дозволить зменшити об'єм виробництва пасті.
3. Еталонний зразок сажевого пігменту повинен бути насиченого чорного кольору, з вираженим синім відтінком, чому й відповідає суміш, яка вироблена на основі модифікованого полієфіру, з групами високої спорідненості до пігменту.
4. Поліакрилатний диспергатор не дозволяє збільшити загрузку пігменту до 35%, що вже буде впливати на концентрованість розчину. Через це, другий зразок більш світлий, та синій відтінок не має такої вираженості, як в першому випадку.
5. Похідний жирних кислот показав найгірший результат, за яким отримали дуже низьку загрузку пігменту, що вплинуло на в'язкість, та ще більш світлий колір чорного, що має виражений жовтий відтінок.

ВИСНОВКИ

1. Аналіз літературних джерел показав, що диспергатори – це важливий компонент при виробництві лакофарбових матеріалів. Від своєї хімічної природи, можуть по різному впливати на колористичні показники готової продукції. Підбір правильного диспергатора може збільшити концентрацію пігментної пасти, що дозволить зменшити витрати на сировину, та зайвий час диспергації.
2. Визначено, що чорні сажеві пігменти поділяються на газові, лампові та заліоокисні в залежності від способу одержання. Проте для дослідження на вплив хімічної природи диспергатора на колористичні показники, найкраще підходить саме газовий пігмент.
3. Розглянутий великий спектр диспергаторів за хімічною природою, та обрано три найкращі варіанти – це модифікований поліефір, з групами високої спорідненості до пігменту, поліакрилат, та похідний жирних кислот.
4. Проведено диспергування пігментної пасти на основі трьох диспергаторів, та досліджено всі властивості, які можуть впливати на колористичні показники пігменту.
5. Виявлено, що модифікований поліефір впливає найкращим чином на пігментну пасту, тому що дозволяє збільшити загрузку пігменту до 35%, при цьому глибина чорного кольору буде найвищою, з переваженням синього відтінку – що відповідає еталонному зразку чорної пасти. Поліакрилатний диспергатор має менш високі результати, завдяки чому не можна зробити концентрований розчин пігментної пасти, та отримати насичений колір чорного, хоча й з виявленим синім відтінком.

А похідний жирних кислот має найгірші результати, за якими пігментна паста має найменшу загрузку пігменту в 10%, це позначилося на глибині чорного кольору, так як за колористичними показниками, цей варіант самий світлий, з вираженим жовтим відтінком.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Яковлев А.Д., Яковлев С.А. Лакокрасочные покрытия функционального назначения: учеб пособ. для студ химич. спец. ун-тов.: Химиздат, 2016, 203 с.
2. Брок Т., Гротеклаус М., Мишке П. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям: книга. КФФ Трейд, 2015, 316с.
3. Толмачёв И.А., Петренко Н.А. Пигменты и их применение в красках. Краткое руководство для инженера – технолога: учеб. пособ. для студ. химич. спец. ун-тов : Химиздат. 2012, 98с.
4. Хайлен В. Добавки для водорастворимых ЛКМ. К.: Химиздат, 2011. 112с.
5. Бородкин В.Ф. Химия красителей. М:Химия, 1981. 212с.
6. Гольдберг М.М. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение, 1974. 576с.
7. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н., Толачёв И.А. Пигментирование лакокрасочных материалов: учебник. Л.: Химия, 1986. 160с.
8. Карякина М.И. Лабораторный практикум по техническому анализу и контрол производств лакокрасочных материалов и покрытий. М.:Химия, 1989. 208с.
9. Коган И.М. Химия красителей. М.:Госхимиздат,1956. 696с.
10. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы: справоч. пособ. .: Химииия, 1982. 360с.

11. Орлова О.В., Фомичёва Т.Н. Технология лаков и красок: уч. Для техникумо М.: Химия, 1990. 384с.
12. Ламбурн Р. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.:Химия, 1991. 312с.
13. Мюллер Б. Лакокрасочные материалы и покрытия. Принципы составления рецептур. М.:Химия, 2007. 278с.
14. Калининская Т.В., Дринберг ,А.С. Цветные пигменты: книга. М.: ООО «ЛКМ-пресс», 2013. 360с.
15. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий: книга. СПб.: ИД «Профессия», 2010. 224с
16. Рейбман А.И. Защитные лакокрасочные покрытия. Л.: Химия, 1973. 336с.
17. Охрименко И.С. Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л.:Химия,1978. 392с.
18. Карякина М.И. Попцов В.Е. Технология полимерных покрытий. Л.:Химия, 1983. 279с.
19. Байбаева С.Т., Милкинд Л.А., Крылова Л.П. Методы анализа лакокрасочных материалов. Л.:Химия, 1974. 368с.
20. Иванов С.В., Самарська Т.Г. Лакофарбові матеріали цільового призначення. К.: «НАУ-друк», 2009. 52с.
21. Гут Л.В., Банах Г.В. Особливості розвитку ринку лакофарбової продукції в Україні. URL: <http://molodyvcheny.in.ua/files/journal/2014/6/25.pdf>.
22. Глінка Н.Л. Загальна хімія. Л.:Хімія, 1988. 702 с.

23. Гольдберг М.М. Лакокрасочные покрытия в машиностроении. М.:Машиностроение, 1974. 576 с.
24. Елисаветский А.М., Ратников В.Н. Лакокрасочные материалы и их применение. Л.: Химия,1998. 642 с.
25. Индейкин Е.А., Лейбзон Л.Н. Пигментирование лакокрасочных материалов Л.:Химия, 1986. 160 с.
26. Коган И.М. Химия красителей. М.:Госиздание, 1956. 696 с.
27. Коновалов П.Г., Жебровский В.В., Шнедерова В.В. Лабораторный практикум по химии плёнкообразующих и по технологии лаков и красок М.: Росвузиздат., 1963. 202 с.
28. Лившиц М.Л., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. М.: Химия, 1982. 360 с.
29. Орлова О.В., Фомичёва Т.Н. Технология лаков и красок: учебник для техникумов. М.Химия, 1990. 384 с.
30. Казакова Е.Е., Скороходова О.Н. Водно – дисперсионные акриловые лакокрасочные материалы строительного назначения. М.: Пэйнт – Медиа, 2003. 136 с.
31. Зомборн Р. Добавки: книга об аддитивах для ЛКМ. М.: Пэйнт – Медиа, 2007. 88 с.
32. Карякина М.И. Испытание лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1988. 252 с.
33. Фрейтаг В., Стойе Д. Краски, покрытия и растворители: справочник. СПб.: Профессия, 2006. 450 с.

34. Лифмиц Л.М., Пшиялковский Б.И. Лакокрасочные материалы. Справочное пособие. М.:Химия, 1971. 160 с.
35. Фомин Г.С. Лакокрасочные материалы и покрытия. Энциклопедия международных стандартов. М.: Химия, 2008. 752 с.
36. Савченко В.Ф. Материалы для облицовывания и отделки столярно – мебельных изделий: уч. для профтехучилищ. М.: Академия, 1999. 128 с.
37. Степанов Б.А. Материаловедение для профессий, связанных с обработкой дерева: уч. для ПТУ. М.: Академия, 2000. 328 с.
38. Скороходова О.Н., Казакова Е.Е. Неорганические пигменты и их применение в лакокрасочных материалах. М.: Пэйнт – Медия, 2005. 168 с.
39. Орлова О.В., Фомичева Т.Н. Технология лаков и красок: уч. для техникумов. М.: Химия, 1990. 384 с.
40. Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий: уч. для вузов. Л.: Химия, 1980. 231 с.
41. Пенова И.В. Что лакокрасочники должны знать о цвете? М.: Пэйнт Медиа, 2009. 65 с.
42. Верхоланцев В.В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных материалов и покрытий. М.: ООО «ЛКМ-пресс», 2008. 280 с.
43. Калининская Т.В., Дринберг А.С. Цветные пигменты. М.: ООО «ЛКМ – пресс», 2013. 360 с.

44. Гуревич М.М., Ицко Э.Ф., Середенко М.М. Оптические свойства лакокрасочных покрытий. СПб.: ИД «Профессия», 2010. 224 с.
45. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ООО «ЛКМ – пресс», 2010. 367 с.
46. Калининская Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ООО «ЛКМ – пресс», 2011. 184 с.
47. Чеботаревский В.В., Кондрашов Э.К. Технология лакокрасочных покрытий в машиностроении. М.: Машиностроение, 1978. 295 с.
48. Семенова Л.В., Малова Н.Е. Лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Наука, 2012. 268 с.
49. Кондрашов Э.К., Кузнецова В.А., Семенова Л.В. Основные направления повышения эксплуатационных, технологических и экологических характеристик лакокрасочных покрытий для авиационной техники. М.: Наука, 2010. 562 с.
50. Елисаветинский А.М. Лакокрасочные покрытия. Технология и оборудование. М.: Химия, 1992. 416 с.
51. Горловский И.А. Оборудование заводов лакокрасочной промышленности. СПб.: Химия, 1992. 200 с.
52. Стопе Д., Фрейтаг В. Краски, покрытия, растворители. СПб.: Профессия, 2007. 528 с.
53. Ламбурн Р., Фрост А.М. Лакокрасочные материалы и покрытия. СПб.: Химия, 1991. 512 с.

54. Верхованцев В.В. Функциональные добавки в технологии лакокрасочных- материалов и покрытий. М.: ООО «ЛКМ – пресс», 2008. 280 с.

55. Ермилов П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 198 с.

56. ГОСТ Р 52144-2003. Спектрофотометрический метод определения. [Действующий от 2003-04-18]. Изд-во. оф. Киев, 2003. 17 с.

57. ГОСТ 8420-74. Материалы лакокрасочные. Методы определения условной вязкости. [Действующий от 2004-08-01]. Изд-во. ИПК Стандартов Москва, 2004. 6 с.

58. ГОСТ 28351-89. Методы определения кислотности и щёлочности. [Действующий от 2006-01-01]. Изд-во. оф. Стандартиформ, 2006. 7 с.

59. ГОСТ 6589-74 Материалы лакокрасочные. Метод определения степени перетира прибором "Клин" (гриндометром). [Действующий от 1975-07-01]. Изд-во. оф. Издательство стандартов, 1975. 14 с.

