

Министерство образования и науки российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение высшего образования
«Челябинский государственный университет»

КЛАССИЧЕСКОЕ УНИВЕРСИТЕТСКОЕ ОБРАЗОВАНИЕ

Е.А. Белая, И.Н. Ковалев, В.В. Викторов

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Челябинск, 2018

УДК 54
ББК 24.1
Б 43

Рецензенты: Толчев А.В., д-р хим. н., профессор
Жеребцов Д.А., канд. хим. н.

Б 43 Белая, Е.А. Неорганические пигментные материалы [Текст]:
учебное пособие / Е. А. Белая, И. Н. Ковалев, В.В. Викторов. – Челя-
бинск: АБРИС, 2018. – 142 с.
ISBN 978-5-91744-102-3

Учебное пособие предназначено для обучающихся по основ-
ным образовательным программам высшего образования специа-
листов и магистров по направлению подготовки 04.05.01 «Фунда-
ментальная и прикладная химия» и 04.04.01 «Химия» ФГОС ВО 3+.

Пособие посвящено рассмотрению специфических свойств
неорганических пигментных материалов, методов синтеза и основ-
ных направлений их применения.

УДК 54
ББК 24.1

ISBN 978-5-91744-102-3

© Белая Е. А., Ковалев И. Н.,
Викторов В. В., 2018
© «АБРИС», 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Общие сведения о пигментах	7
1.1 Классификация пигментов	7
1.2 История открытия	12
Контрольные вопросы	16
Библиографический список к главе 1	16
Глава 2. Понятие о цвете и цветовых ощущениях	17
2.1 Теории цветовых ощущений	17
2.2 Природа света и цвета	20
2.3 Основные характеристики цвета	27
2.3.1 Цветовые конусы и цветовые круги	28
2.3.2 Смещение цветов	30
2.4 Современные стандарты цвета	31
Контрольные вопросы	33
Библиографический список к главе 2	34
Глава 3. Физико-химические и эксплуатационные показатели качества пигментов	35
3.1 Физико-химические показатели	36
3.2 Эксплуатационные показатели	44
3.2.1 Светостойкость	44
3.2.2 Укрывистость	47
3.2.3 Интенсивность	52
3.2.4 Маслостойкость	54
3.2.5 Атмосферная и коррозионная стойкость	56
Контрольные вопросы	58
Библиографический список к главе 3	59
Глава 4. Методы синтеза неорганических пигментов	60
4.1 Общие методы синтеза пигментов	60
4.2 Синтез ахроматических пигментов	62
4.2.1 Черные железистые пигменты и черни	62
4.2.2 Диоксид титана	66

4.3 Синтез хроматических пигментов	76
4.3.1. Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты	76
4.3.2. Синие и зеленые пигменты	87
4.3.3 Смешанные зеленые пигменты	91
Контрольные вопросы	93
Библиографический список к главе 4	94
Глава 5. Характеристики и свойства пигментов различного назначения	95
5.1 Пигменты общего назначения	95
5.2 Пигменты для противокоррозионных лакокрасочных материалов	100
5.3 Пигменты-наполнители	102
5.4 Пигменты специального целевого назначения	108
5.4.1 Термохромные пигменты	108
5.4.2 Люминофоры	112
5.4.3 Пигменты – яды для необрастающих красок	116
5.4.4 Металлизированные пигменты	117
5.4.5 Перламутровые пигменты	119
Контрольные вопросы	122
Библиографический список к главе 5	123
Заключение	124
Глоссарий	125
Приложения	131
Библиографический список используемой литературы	140

Введение

Настоящее учебное пособие предназначено для подготовки специалистов по специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и магистров по направлению подготовки 04.04.01 «Химия».

Учебное пособие подготовлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО, с целью обеспечения студентов необходимым учебно-методическим материалом для подготовки по дисциплине «Химия неорганических пигментов». Данная дисциплина является дисциплиной по выбору и включает в себя как лекционный курс, так и практические занятия.

После изучения данного курса студенты должны:

Знать: исторические аспекты получения и применения пигментов, основы теории цветности, основы синтеза распространенных пигментов, связи между химическим составом, строением пигмента и его свойствами.

Уметь: понимать связь между строением и физико-химическими и технологическими свойствами пигментов;

Владеть: навыками идентификации неорганических пигментов, определения их основных характеристик с целью практического использования.

Учебное пособие состоит из пяти глав, глоссария и приложений. Материал пособия скомпонован по темам лекции и практических занятий. Для удобства восприятия информации все названия пигментов выделены курсивом и для образного представления их цвета сведены в таблицу, которая находится в приложении. Для специфических терминов, встречающихся в тексте, введено обозначение в виде звездочки (*). Определение этих терминов дано в глоссарии в конце пособия. После каждой главы предложены вопросы для самопроверки и подготовки к практическим занятиям. Там же приведен список рекомендуемой литературы для самостоятельного и более глубокого изучения материала. Предлагаемые

литературные источники находятся в открытом доступе, как на бумажных носителях, так и в электронном виде.

При написании учебного пособия авторы опирались на ранее изученные студентами базовые дисциплины, такие как «История и методология химии», «Неорганическая химия», «Физические методы исследования в химии», «Строение вещества», а также «Химическая технология». Тем не менее, ряд необходимых понятий кратко формулируется и, при необходимости, иллюстрируется. Черно-белые рисунки представлены непосредственно в тексте, а цветные – в приложениях.

Данное учебное пособие направлено на усвоение базовых знаний по дисциплине «Химия неорганических пигментов», которая формирует у будущего специалиста знания, связанные с пониманием химии пигментов, классических и современных способов их производства, основными направлениями их применения.

Глава 1. Общие сведения о пигментах

1.1 Классификация пигментов

Пигменты – это мелкодисперсные черные, белые или цветные порошки, нерастворимые в воде, масле и некоторых других растворителях, используемых для изготовления красок.

Несмотря на то, что с пигментами человечество знакомо со времен Древнего Египта, общепринятой их классификации нет.

Первая попытка их классифицировать была предпринята Вагнером, который за основу взял положение металла в Периодической системе. Такая классификация оказалась крайне неудачной, поскольку в одну группу попадали пигменты не только разного цвета, но разных технических свойств. Классификацию по цвету пигментов некоторые исследователи находят также несостоятельной, так как в одной группе оказываются пигменты с разными химическими и техническими свойствами.

На сегодняшний день пигменты классифицируют одновременно по нескольким признакам:

I. Цвет

По цвету пигменты делят на следующие группы:

1. Ахроматические (черные, белые и серые)

1.1 Белые – диоксид титана (TiO_2), свинцовые и титановые белила, литопон (ZnS -30%; BaSO_4 -70%), оксид цинка (ZnO), бланфикс (BaSO_4), тальк ($\text{Mg}_3\text{H}_2(\text{SiO}_3)_4$, гипс ($\text{CaSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), мел (CaCO_3);

1.2 Серые – алюминиевая пудра, цинковая пыль;

1.3 Черные – технический углерод, сажа, черни, черный марс, костяная чернь, виноградная черная;

2. Хроматические (все цветные)

2.1 Желтые, оранжевые и красные пигменты – железистоокисные, сурьмяные, охра, марс, умбра, ван-дик и т.д.;

2.2 Синие, зеленые и фиолетовые пигменты – хромовые, кобальтовые, медные, ультрамарин и т.д.

II. Назначение:

Со дня открытия пигменты использовались для декоративных целей. В настоящее время спектр их применения существенно расширился и выделяют:

1. Пигменты общего назначения;
2. Пигменты для противокоррозионных лакокрасочных материалов;
3. Пигменты специального целевого назначения, для придания изделиям специальных свойств (термо-, гидрохромные, светочувствительные, металлизированные, пигменты-яды и т.д);
4. Пигменты-наполнители, применяемые в комбинации с перечисленными выше хроматическими или ахроматическими пигментами для удешевления композиций и улучшения физико-механических показателей.
5. Пигменты для художественных красок.

III. Химический состав

По химическому составу пигменты делят на неорганические и органические, каждая из которых могут быть как природными, так и синтетическими.

Природных неорганических пигментов немного, они активно применяются в строительстве, они дешевле, чем синтетические. Их извлекают, как правило, из оксидов металлов с соответствующими цветами: оксиды железа – желтый, коричневый, красный; марганца – желтый, фиолетовый, коричневый; хрома – зеленый; кобальта – синий; меди – изумрудный, красный, ярко-зеленый; сурьмы – желтый.

Природные неорганические пигменты характеризуются высокой прочностью, устойчивостью к свету, хорошей смешиваемостью и сочетаемостью со связующими веществами.

Рассмотрим характеристики некоторых неорганических пигментов.

Охра – природный пигмент от светло-жёлтого до коричнево-жёлтого и тёмно-жёлтого цвета. Извлекается из глинистых минералов, которые окрашены гидратированными оксидами железа. Она используется как красящее вещество при изготовлении растворов цемента, применяемых для создания декоративной штукатурки, при производстве силикатных и клеевых красок. Пигмент отличается прочностью, хорошей укрывистостью*, устойчивостью к свету и щелочам.

Сиена – глиняное красящее вещество желтого цвета. Внешне сходна с охрой, но в составе сиены большее количество оксида железа и кремнезема. Она устойчива к щелочам, извести и применяется практически во всех разновидностях краски. При смешивании с маслом лессирует*, что используется при отделочных работах с дорогими породами дерева.

Сурик железный состоит из оксида железа и следов кварцевых минералов. Красно-коричневатый пигмент извлекается путем тонкого помола железной руды. Его пыль содержит токсины, поэтому разные марки сурика применяются для добавления в алкидные грунтовки* и лакокрасочные материалы специального назначения. Стоимость его производства невелика, поэтому он используется в клеевых красках и эмалях.

Умбра натуральная включает марганцевые и железные оксиды. Цвет умбры коричневый с оттенком зеленого или же темно-желтый. В результате прокаливании она приобретает красно-коричневую окраску. Применяется для покраски штукатурки, изделий из металла и дерева. Краситель отличается повышенной прочностью, хорошей красящей способностью* [1, 2].

Органические природные пигменты извлекаются из насекомых и растений. Для них характерна меньшая прочность в сравнении с природными

неорганическими пигментами. Эти пигменты не создают красочного слоя, а проникают в структуру поверхности, поэтому они, чаще всего, применяются при окраске тканей.

Распространенным представителем этой группы является *краплак*, извлекаемый из корней марены или крапа.

Еще одно вещество растительного происхождения — *индиго*, получаемое из растения вайды. Современная промышленность также производит синтетическое индиго.

Из морских моллюсков можно получить пигмент светло-коричневого цвета.

Методом прокаливания из органического сырья (костей животных, виноградных лоз) можно получить черные красящие вещества.

Синтетические пигменты отличаются максимальной устойчивостью к влажности, атмосферным осадкам, свету и газам. Они характеризуются яркостью оттенков и постоянством химического состава, обладают защитными свойствами.

Неорганические синтетические пигменты производят путем сложных химических реакций в результате сочетания двух-трех составляющих. К такому типу пигментов относят синтетический *ультрамарин*. Он имеет в своем составе алюмосиликат натрия и серу.

Синтетический зеленый *оксид хрома*, также является представителем этого класса пигментов. Он производится в результате сложных химических реакций и имеет ряд достоинств: большую прочность, высокую устойчивость к свету, кислотам и щелочам даже при высоких температурах. Пигмент можно добавлять к пигментам любого происхождения. Часто применяется для особо важных покрытий на химических предприятиях, поверхностях труб и оборудования, подвергающихся высокой термальной нагрузке. Основной его недостаток – токсичность.

Аналогичными достоинствами обладает *марс коричневый*. Темно-коричневый пигмент производится при прокаливании смеси, включающей

марганец, оксид железа, гидрат оксида алюминия. Отличается устойчивостью к щелочам и свету, хорошей укрывистостью и лессирующими свойствами.

К этому классу пигментов относят также *киноварь, свинцовый сурик, изумрудную зелень, берлинскую лазурь и кобальт синий*.

Органические синтетические пигменты, в отличие от неорганических, не обладают защитными свойствами, они являются чисто декоративными пигментами. Яркие и насыщенные цвета органических пигментов позволяют получать обширную гамму расцветок, которую невозможно создать, используя только неорганические пигменты. Они отличаются очень высокой красящей способностью, которая обусловлена поглощением, а не рассеянием света.

Основными недостатками таких пигментов являются их гидрофобность, в воде они практически не диспергируются и теряют яркость тона, вследствие чего тускнеют. Этот недостаток легко устраняется, например, сульфированием, в результате чего поверхность пигмента гидрофилизирется.

Другим недостатком является склонность к миграции*. Пигменты всплывают в красках, что вызывает неравномерность окраски, а со временем, окрашенные такой краской поверхности, мелят*. Миграцию можно подавить, модифицируя поверхность пигментов кремнийорганическими поверхностно-активными веществами.

Основным препятствием к широкому использованию органических пигментов была их недостаточная светостойкость* и термостойкость. Для преодоления этих недостатков в рецептуру органических пигментов вводят полициклические соединения с повышенной молекулярной массой и определенных кристаллических форм, а также комплексные соединения, содержащие металлы. Высокая стоимость таких пигментов окупается малым расходом, обусловленным высокой красящей способностью, а также повышенным сроком службы покрытий [1, 2].

1.2 История открытия пигментов

Первым синтетическим пигментом, изобретенным человеком, стал всемирно известный *египетский синий*. Предположительно он был изобретен в 3 тыс. до н.э. и готовился из смеси песка и меди, путем перемалывания в порошок и последующего обжига. Египтянам были известны также *малахит*, *лазурит* и *киноварь*, которые они использовали путем измельчения и промывания каждого минерала. *Киноварь* стала первым в истории ярким красным пигментом. Возможность использования растительных органических пигментов также открыта египтянами.

Вермилion, темный, насыщенный красный пигмент, был изобретен в Китае, и только лишь через 2000 лет его стали использовать римляне. Этот пигмент изготавливали путем нагревания ртути и серы. В XVIII в. он практически полностью вытеснил киноварь. Но к концу XX в., был заменен *кадмием*, который является более устойчивым.

Рецепты получения пигментов хранились древними в строжайшем секрете и передавали исключительно по наследству. Вот пример нескольких рецептов из Инсбрукского манускрипта:

«Синяя краска: пигмент ляпис лазури довести до кипения с квасцами (купоросной глиной) и камедью. Получится светлый синий цвет. Чтобы получить темный – нужно добавить черную краску и васильки (цветы), смешать с квасцами и вскипятить в моче.

Черная краска: зеленые орехи растираются в кашу, гниют в каменном горшке 7 дней, и таким образом получается черная краска.

Коричневая краска: железная стружка, железо ржавое и мягкая смола варятся вместе длительное время, и таким образом получается красивый коричневый.

Красная краска: Берутся морские крабы, кипятятся, потом очищаются от внутренностей, оставив только панцири. Панцири снова кипятятся, затем

растираются в ступке, и процеживаются через ткань. Затем смешиваются с квасцами, пока цвет не станет красным».

Итальянцами получены такие пигменты как, *неаполитанская желтая* и *ультрамарин*. Путем обжигания умбры и сиены, итальянцы получили глубокий и насыщенный красный пигмент – *сиена жженная* и насыщенный коричневый – *умбра жженная*.

Свинцовые белила и первую белую матовую краску изобрели греки, придумав причудливую рецептуру: в определенное, закрытое пространство помещались пластинки свинца, которые заливались уксусом и экскрементами животных. Эта смесь переокисляла в течение длительного времени. При диспергировании в масле краска приобретала эластичность и повышенную устойчивость.

Открытие одного из самых дорогих пигментов – *тирийского пурпура* – принадлежит также грекам. Этот пигмент имел насыщенный пурпурный цвет и его получали из морских моллюсков двух сортов. К сожалению, производство тирийского пурпура привело к истреблению 4 000 000 моллюсков, т.к. из одной раковины можно получить два грамма красителя. Пурпурный цвет мог иметь разный оттенок: и синеватый, и красноватый, что зависело от соотношения количества раковин каждого сорта. Тирийский пурпур считался цветом царей, его использовали для окрашивания тоги Римских императоров. А римские сенаторы имели право только на одну широкую пурпурную полосу на тоге, что объяснялось высокой ценой пигмента.

Другим, крайне дорогим пигментом был *ляпис лазурь* (*природный ультрамарин*), который в то время называли лазоревым камнем. Это яркий, глубокий, весьма ценный пигмент, из которого получали ультрамариновую краску. Единственное известное в то время месторождение лазурита находилось в Афганистане. Европейцы выкупали лазоревый камень, который можно было обменять на золото 1:1. Однако при измельчении лазурит быстро терял свою окраску, в результате чего европейцы получали серый

порошок. Технологией измельчения лазурита, которая позволяла бы сохранять природный ярко-синий цвет, владели только арабы. Они монополизировали этот рынок и просили очень высокую цену. Но с XV в. для получения художественных красок стали применять масляные растворители. При соединении с маслом ультрамарин тускнел, вследствие чего он потерял свою ценность.

Другим известным и более дешевым синим пигментом был, открытый еще в VIII в., немецкий *индиго*. Основным компонентом для его получения было растение вайда. Интересна история рецепта для получения индиго. Листья и стебли вайды измельчали и заливали мочой обязательно пьяного человека. Как гласит история, краску готовили в воскресенье, и все красильщики напивались до бессознательного состояния. С тех пор и появились выражения: «быть синим» – напиться, «синий понедельник» – выход из пьяного состояния.

Однако, вайда содержит в 30 раз меньше индиго, в отличие от индигоноски, произрастающей в Америке, Египте и Индии. В 1498 г. Васко да Гама привез в Европу индийскую синюю краску, добываемую из растения индигоноска. Индийский индиго был красивее, ярче, поэтому французская знать носила платья, окрашенные в индиго, в то время, как обычный синий (вайда) был цветом прислуги.

Испанцы в XVI в. привезли из Мексики ярко малиновую краску, основой которой был пигмент *карминовый красный (кошениль)*. Кошениль добывался ацтеками из самок карминоносных червецов, которые обитали на колючих грушеобразных кактусах. В Мексике эти кактусы специально культивировали ради этих насекомых. Известно, что мундиры гвардейцев, охраняющих Букингемский дворец, все еще окрашиваются в американский кошениль.

XVIII-XIX вв. отмечены появлением первых синтетических пигментов, некоторые из которых используются и в настоящее время. Это время связано с бурным развитием химии.

Дисбах в 1704 г. получил первый синтетический пигмент – *пруссский синий*. Это популярный до настоящего времени пигмент, который способен тускнеть при ярком освещении, и, наоборот, становиться ярким при слабом.

В начале XIX в. появились новые пигменты *кобальт зеленый, кобальт фиолетовый, кобальт синий, кобальт желтый, лазурно – голубой*. Но кобальтовые пигменты всегда были очень дорогими, и поэтому актуальными в то время были поиски более дешевых синих пигментов.

В 1828 г. Жаном Баптистом Гиметом впервые получен *синтетический ультрамарин*, качество которого было намного выше природного, поскольку он почти не содержал посторонних примесей.

В 1822 г. впервые была получена *изумрудно зеленая*, но она оказалась очень токсичной, поскольку в ее состав входили соединения меди и мышьяка. Свою печальную известность краска приобрела, когда было обнаружено, что она способна вызвать летальный исход.

Обнаружение залежей цинка дало толчок в развитии *цинковых белил*, а залежей хрома – изготовления *желтого хрома*. Несмотря на то, что хромовые краски имеют свойство темнеть, они не теряли свою популярность вплоть до 1990 – х годов, благодаря низкой цене.

В 1856 году молодой химик Вильям Генри Перкин в попытках синтезировать хинин получил багрянистую краску, так и родилась первая органическая краска – *анилиновый пурпур*.

Анилиновый пурпур стал самым популярным цветом среди модниц Викторианской эпохи.

Одним из самых важных органических пигментов 19 века стал *ализарин малиновый*, который вскоре занял центральное место на палитре художников.

Также в 19 в. появились *марсовые краски*: коричневые, красные, желтые и черные.

В начале XX века были изобретены: *лимонная желтая, кадмий красный и титановые белила*.

С развитием автомобильной промышленности, ученые начали разрабатывать краски устойчивые к переменным погодным условиям, а также пигменты специального целевого назначения [3].

Контрольные вопросы

1. Дайте характеристику неорганическим природным и синтетическим пигментам.
2. В чем сходство и различия охры, сиены и умбры?
3. Перечислите основные отличия неорганических пигментов от органических.
4. Как вы думаете, почему до настоящего времени нет единой классификации пигментов?
5. Что такое миграция пигмента? Укажите способы ее устранения.
6. Сравните свойства природного и синтетического ультрамарина.
7. Вспомните, чем ознаменовался 19в. в истории химии и почему в это время было открыто много синтетических пигментов?

Библиографический список к главе 1

1. Корсунский, Л. Ф. Неорганические пигменты [Текст]: справ. / Л.Ф. Корсунский, Т. В.Калинская. – Спб.: Химия, 1992.– 334 с.
2. Сен-Клер, К. Тайная жизнь цвета [Текст] / К. Сен-Клер. – перевод Соловьев А.В. – М.: Из-во «Бомбора», 2018. – 320 с.
3. Финли, В. Земля. Тайная история красок [Текст] / В. Финли. – Спб.: Амфора, 2010. – 411с.

Глава 2. Понятия о цвете и цветовых ощущениях

2.1 Теории цветовых ощущений

В XIX в. Гельмгольцом – Юнгом была предложена *теория трехцветных цветовых ощущений*, а практически одновременно с ней теория возникла теория Геринга, причем обе теории долгое время считались противоречащими друг другу.

Остановимся на этих теориях подробнее.

Теория трехцветных цветовых ощущений Гельмгольца – Юнга базируется на том, что цветовые ощущения возникают при раздражении чувствительных окончаний зрительного нерва, и воспринимается сознанием как зрительное ощущение. Окончания зрительного нерва состоят из элементов двух типов: палочек и колбочек, причем, как известно, способность воспринимать цветовые ощущения есть только у колбочек. Гельмгольц предположил, что в колбочках есть три нервных центра, каждый из которых может воспринимать только один цвет: один центр воспринимает только синий цвет, другой – красный, а третий – зеленый. Ощущение всех других цветов создается в результате раздражения двух или трех центров. А характер цветового ощущения определяется силой раздражения каждого из нервных центров.

Ощущение ахроматического цвета создается при одновременном и одинаковом сильном раздражении всех трёх нервных центров. Если оно велико, то цвет будет ощущаться как белый, а если мало, то, как нейтрально серый.

Чувствительность нервных центров к волнам различной длины, согласно этой теории, можно представить виде кривых в системе координат, в которой по оси ординат отложена чувствительность нервных центров, а по оси абсцисс – длины волн. Кривая *G* изображает чувствительность зеленых центров, *R* – красных, а *B* – синих. Отсюда название современной цветовой

модели *RGB*, описывающей способ кодирования цвета для цветовоспроизведения с помощью трёх основных цветов.

Кривые *RGB* (см. Приложение 1) позволяют объяснить ощущение цветов, вызываемые волнами различной длины, следующим образом. Например, как видно из графика, волны длиной около 400нм раздражают только синие и красные центры. Волны, с длиной волны лишь несколько больше чем 400 нм, раздражают зеленые центры. При увеличении длины волны от 400нм до 500нм раздражение зеленых центров остается незначительным, синих быстро возрастает, а красных возрастает значительно медленнее.

Так как длина волны 400нм действует на синий и красный центры одновременно, то раздражение, вызванное ими, воспринимается как фиолетовый цвет, т.е. средний цвет между красным и синим. По мере увеличения длины волны ощущение чисто фиолетового переходит в ощущение фиолетового с преобладанием синего цвета, потому что начинается преобладать раздражение синих центров. Из характера кривых видно, что волны 480нм раздражают красные и зеленые центры одинаково. Вследствие этого, при раздражении нервных центров волнами длиной 480 нм появляется ощущение чисто синего цвета, но так как в этом синем содержится некоторое количество ароматического цвета, то этот синий воспринимается как синий пониженной насыщенности.

При длине волны 490–500нм раздражение зеленых центров становится сильнее, чем раздражение синих, поэтому цвет воспринимается как зеленый, хоть и с синим оттенком.

При дальнейшем увеличении длины волны до 600нм синие центры раздражаются очень слабо, в отличие от красных и зеленых, поэтому складывается ощущение зеленовато-желтого цвета.

При длине световой волны 600нм синие чувствительные центры вообще не раздражаются, и в результате, одинаково сильных раздражений только синих и зеленых центров, создается ощущение желтого цвета.

Увеличение длины световой волны от 600 до 700нм ослабляет раздражение красных цветов, но еще сильнее ослабляет раздражение зеленых, в результате чего при длине волны выше 600нм цвет воспринимается как красный с желтоватым оттенком, а при дальнейшем увеличении длины волны – как оранжевый и, наконец, красный [4].

Вторая теория – теория Геринга, известная как *оппонентная гипотеза цветового зрения*, основывается на том, что в головном мозге происходят три противоположных процесса. Один из них для ощущения красного и зеленого цвета, другой для желтого и синего, а третий лишь для ахроматических цветов – черного и белого. Причем эти процессы действуют в парах, одновременно дополняя и исключая друг друга. Геринг исключал «взаимное уничтожение» синего и желтого или красного и зеленого при их смешении в надлежащих пропорциях, как в теории Гельмгольца – Юнга. Что касается ахроматических цветов, то он полагал, что ощущение черного и серого возникает не при отсутствии света, а тогда когда от объекта отражается меньше света, чем от окружения.

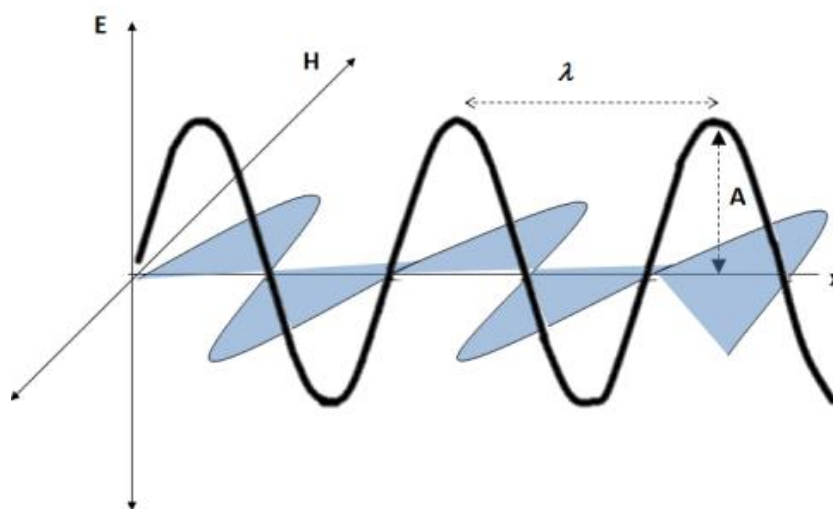
Теория Геринга позволила объяснить не только все основные (спектральные цвета) и их насыщенность, но и такие цвета, как, например, коричневый. Его можно считать как смесь черного, получаемого в условиях пространственного контраста, с оранжевым или желтым. В этом случае, должны быть задействованы как минимум две системы — черно-белая и желто-синяя.

Современные исследования позволяют утверждать, что обе теории не исключают друг друга. Теория Гельмгольца – Юнга справедлива для рецепторного уровня зрения, а теория Геринга – для последующих уровней зрительной систем и прекрасно согласуется с нейронной организацией центральных механизмов цветового зрения [5].

2.2 Природа света и цвета

В 1669 году Ньютоном была предпринята попытка объяснить природу света с помощью корпускулярной теории света, в которой свет понимался как истечение мельчайших материальных частиц (корпускул) из светящегося тела. Двигаясь по прямым линиям, корпускула попадает в глаз, ударяясь об зрительный нерв таким образом, что раздражает его и вызывает ощущение света. В тоже время была Гуком предложена теория, по которой свет представляет собой волнообразные колебания в эфире.

В настоящее время общепризнанной является волновая теория света, разработанная Гюйгенсом и Френелем, а позднее и Максвеллом, согласно которой свет представляет собой электромагнитные волны определенной длины, распространяющиеся в пространстве (рис. 2.1).



*Рис. 2.1 Свет как электромагнитная волна
(E - вектор напряженности электрического поля;
H-вектор напряженности магнитного поля;
A-амплитуда колебаний; λ-длина волны)*

В зависимости от длины волны электромагнитное излучение делят на радиоволновое, оптическое и рентгеновское, γ -излучение (см. Приложение 2).

Однако, только излучение с длиной волны от 380 до 760 нм из широкой области электромагнитных волн воздействуют на зрительный нерв, вызывая ощущение цвета. Электромагнитное излучение в данном интервале длин волн называется видимой областью спектра (табл. 2.1). Амплитуда колебаний на цвет не влияет, а определяет только его силу – интенсивность окрашивания.

Цвет окрашенных тел, в том числе и пигментов, определяется совокупностью явлений рассеяния и поглощения света их частицами. В случае селективного поглощения света частицами пигмента на каком-либо участке видимой области спектра электромагнитных колебаний ощущение цвета вызывает рассеянный свет, попадающий в органы зрения человека.

Объект, равномерно рассеивающий, либо полностью или частично поглощающий свет во всей видимой области спектра, является бесцветным (белым, черным или серым). Если вещество поглощает какую-то часть спектра, то оно будет окрашено в цвет, дополнительный к поглощенному. *Дополнительными* называют цвета, способные при сложении давать белый цвет.

Таблица 2.1

Цвета, соответствующие длинам волн видимого спектра.

Длина волны, нм	Цвет	Дополнительный цвет
380 – 435	Фиолетовый	Желто-зеленый
435 – 490	Синий	Желтый
490 – 510	Голубовато-зеленый	Красный
510 – 560	Зеленый	Пурпурный
560 – 580	Желто-зеленый	Фиолетовый
580 – 595	Желтый	Синий
595 – 610	Оранжевый	Зеленовато-голубой
610 – 760	Красный	Сине-зеленый

Как известно, свет определенной длины волны (определенной частоты или, следовательно, определенной энергии) поглощается в том случае, если его энергия соответствует энергии перехода электрона в более высокое энергетическое состояние. Частота электромагнитных колебаний, которые могут вызвать переход электрона с более низкого энергетического уровня на более высокий (рис. 2.2), определяется вторым квантовым постулатом Бора, так называемым частотным уравнением:

$$E_1 - E_2 = h \nu$$

где E_1 — энергия атома в исходном состоянии; E_2 — энергия атома в возбужденном состоянии; h — постоянная Планка; ν — частота.

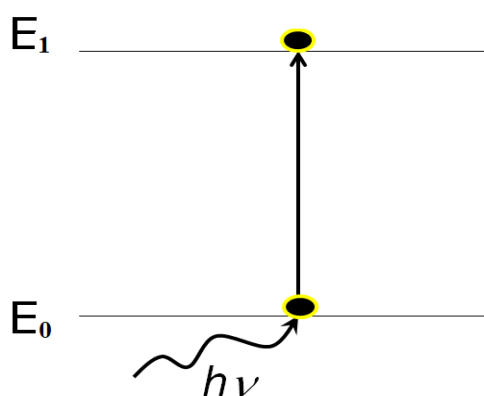


Рис 2.2 Переход электрона между энергетическими уровнями

В любом случае, для того чтобы соединение было окрашенным, необходимо наличие в его молекуле электронов, способных переходить на более высокий уровень при этом энергия перехода должна равняться энергии видимого света. Электронные переходы, удовлетворяющие этому условию, могут иметь различный характер.

1. Переход электрона с переносом заряда

Переход электрона в возбужденном состоянии с орбитали, почти полностью сконцентрированной у одного атома, на орбиталь, которая почти

полностью принадлежит другому атому. Такой переход называют переходом с переносом заряда (ПЗ – переход). Цвет многих кристаллических соединений обусловлен электронными переходами с молекулярных орбиталей, локализованных преимущественно на лигандах, на орбитали, локализованные на атоме металла.

Данные переходы происходят под действием электромагнитных колебаний, соответствующих видимой части спектра.

Этот переход обычно наиболее энергетически возможен, если кристаллическая решетка состоит из сильно поляризующих катионов и сильно поляризующих анионов. Для этого нужно, чтобы катионы имели небольшой ионный радиус и высокую валентность, а анионы – большой ионный радиус и низкую валентность. Увеличение поляризуемости аниона и поляризующей способности катиона приводит к снижению энергии, необходимой для осуществления перехода, т.е. сдвигает максимум поглощения света в длинноволновую область (батохромный эффект).

Так, например, происходит углубление окраски при переходе от PbO к PbO_2 , вызванное уменьшением ионного радиуса свинца от 1,26 до 0,76 и возрастанием степени окисления свинца.

Такое же явление наблюдается при переходе от $Fe(OH)_2$ к $Fe(OH)_3$ (ионные радиусы железа 0,8 и 0,67 соответственно). ПЗ–Переходом обусловлена окраска таких важнейших групп хроматических пигментов, как крона (пигменты, в состав которых входит хромат-ион) и железоксидные пигменты.

2. *d-d* – Переход

Поскольку энергия видимого света сравнительно невелика, то, следовательно, необходимым условием окрашенности соединения является наличие так называемых рыхлосвязанных электронов. Как правило, легче возбуждаются электроны в ионах с незавершенной электронной оболочкой. Так, почти все соединения элементов побочных подгрупп периодической

системы являются окрашенными. Иными словами, окрашенными обычно являются соединения элементов с незавершенными d -орбиталями.

Каждый электронный слой с главным квантовым числом 3 имеет набор из пяти d -орбиталей, отличающихся пространственным расположением (рис. 2.3)

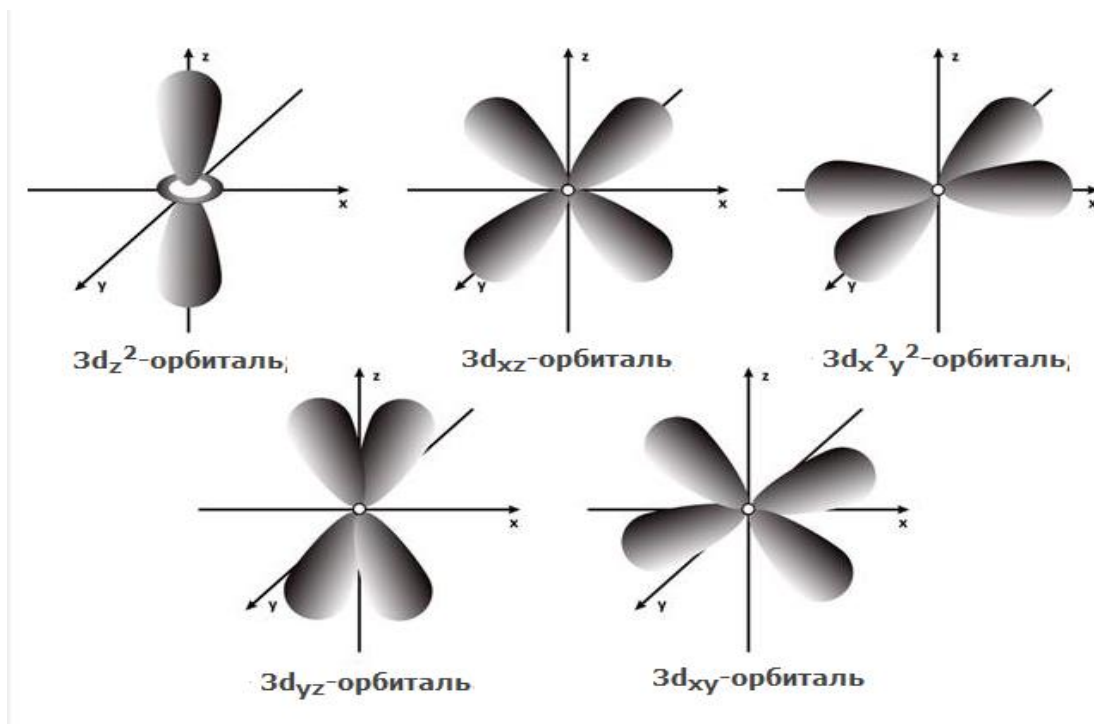


Рис.2.3 Форма и пространственное расположение d -орбиталей

Если катион d -элемента не находится в окружении заряженных групп, то все пять орбиталей энергетически эквивалентны. Таким образом, d -электрон может с одинаковой вероятностью находиться на любой из пяти орбиталей. Однако, если катион находится под влиянием электростатического поля отрицательных зарядов, окружающих его и расположенных в вершинах октаэдра, тетраэдра или занимающих в пространстве другие фиксированные положения, d -орбитали энергетически не эквивалентны. Наиболее энергетически выгодными будут орбитали, максимально удаленные от отрицательных зарядов, т. е. будет иметь место так называемое расщепление d -орбиталей в электростатическом

кристаллическом поле на уровни разной энергии. Переход электрона с одного уровня на другой вследствие расщепления d -орбиталей в электростатическом кристаллическом поле носит название $d-d$ - перехода.

$d-d$ переходом обусловлена зеленая окраска оксида хрома (III) и *изумрудной зелени*, где ион Cr^{3+} имеет строение внешнего электронного слоя $3s^2 3p^6 3d^3$ и его основное состояние расщепляется в поле лигандов на три уровня. Таким переходом вызвана окраска *медянки*, где ион Cu^{2+} имеет строение внешнего электронного слоя $3s^2 3p^6 3d^9$ и его основное состояние расщепляется на два уровня.

При синтезе *диоксида титана* предгидролизный раствор имеет интенсивную фиолетовую окраску, вызванную присутствием ионов $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, где конфигурация внешнего электронного слоя у титана $3s^2 3p^6 3d^1$. Ион титана находится в октаэдрическом поле лигандов, и его d – орбиталь расщепляется на два уровня.

3. Переход электрона с катиона более низкой валентности на катион более высокой валентности

Пигменты, в состав которых входят металлы в разных валентных состояниях, всегда интенсивно окрашены. К таким пигментам относятся *свинцовый сурик* Pb_3O_4 , являющийся свинцовой солью ортосвинцовой кислоты (ортоплюмбат свинца Pb_2PbO_4), *черный железоксидный* пигмент Fe_3O_4 (составной сложный оксид $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Его кристаллическая решетка представляет собой кубическую плотную упаковку ионов кислорода, в пустотах которой распределены ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} . Окраска этих соединений обусловлена переходом электрона с иона более низкой валентности на ион более высокой валентности [6].

4. Электронные переходы, вызванные дефектами кристаллической структуры

Цвет кристаллического вещества может определяться наличием в нем точечных дефектов (рис.2.4).



Рис.2.4 Точечные дефекты кристаллической решетки

Различные дефекты кристаллической решетки служат причиной появления добавочных энергетических уровней; соответствующие им электронные переходы могут происходить под действием электромагнитного излучения видимой части спектра.

Центром окраски может быть анионная вакансия, которая, действуя как положительный заряд, захватывает свободный электрон, поставляемый каким-либо примесным атомом; такой центр окраски называют F-центром (рис.2.5).

Центром окраски может являться совокупность катионной вакансии и дырки; такой центр называется V-центром. Могут быть и более сложные центры, состоящие из двух анионных вакансий и электрона или совокупности F-центра, катионной и анионной вакансий.

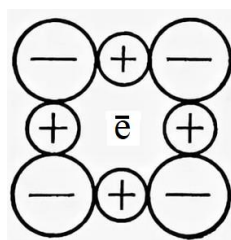


Рис.2.5 Анионная вакансия (F-центр)

Наличием центров окраски определяется цвет *ультрамарина*, кристаллическая решетка которого представляет собой решетку алюмосиликата. Эта решетка состоит из общих для двух тетраэдров атомов кислорода и чередующихся атомов кремния и алюминия. Вследствие меньшей валентности алюминия алюмосиликатный каркас заряжен отрицательно, катионы натрия, уравнивающие отрицательный заряд каркаса, равномерно распределены внутри него. Кроме катионов внутри каркаса содержатся ионы или радикалы серы. Наличие серы в пустотах кристаллической решетки ультрамарина приводит к появлению широкой полосы поглощения в длинноволновой области видимой части спектра [6].

2.3 Основные характеристики цвета

Еще Ньютон, преломляя дневной свет через призму, доказал, что свет состоит из колебаний волн разной длины.

Если же свет состоит из электромагнитных колебаний с одной длиной волны, то он имеет определенную окраску, обусловленную длиной этой волны и называют *монохроматическим*.

Все тела, которые видит человеческий глаз, либо светятся, либо отражают падающий на них свет, что бывает значительно чаще.

Если светящееся тело, кажется нам белым, то оно отражает свет, состоящий из колебаний с различными длинами волн; если же тело окрашено в определенный цвет, значит свет, который отражает тело, содержит колебания определенной длины волны. В последнем случае можно определить его характер. Например, одно тело имеет желтую окраску, а другое красную. Про такие цвета говорят, что они отличаются по цветовому *тону*, ведь разница между ними обусловлена разной длиной волны света.

Если два тела с одинаковым цветовым тоном осветить белым светом разной яркости, то цвет их будет различаться, а цветовой тон останется прежним. Различаться между собой они будут только количеством отраженного света, так называемой *яркостью* или *светлоте*. Таким образом,

существует качественная характеристика цвета – цветовой тон и количественная – яркость.

По цветовому тону все цвета можно разделить на две большие группы: хроматические и ахроматические. К *ахроматическим* цветам относятся все нейтральные серые цвета вплоть до черного, а также белый. Остальные цвета, не вошедшие в предыдущую группу, называют *хроматическими* или *цветными*.

Хроматические цвета одного цветового тона можно расположить в непрерывный ряд от слабо окрашенных (мало отличающихся от нейтрального серого) к сильно окрашенным. Тогда про такие цвета можно сказать, что они отличаются по *чистоте* или *насыщенности*. Т.е. их можно рассматривать как один цвет, но разбавленный разным количеством ахроматического цвета, например белого или нейтрального серого. Цвета, содержащие мало ахроматического цвета, называют *насыщенными*, незначительно отличающиеся от него – *слабонасыщенными*.

Таким образом, всякий цвет может быть определен по трем характеристикам: *тону*, *яркости* и *насыщенности*. Если эти три характеристики у двух цветов равны, то и цвета совершенно одинаковы.

Описанные признаки дают возможность любой цвет определить числовыми величинами, что имеет большое значение при производстве пигментов, так как одно словесное описание цвета не дает возможности воспроизвести цвет пигмента.

2.3.1 Цветовой конус и цветовой круг

Три основных параметра *тон*, *яркость* и *насыщенность* дают возможность создать систему классификации цветов.

Чтобы отобразить эти три параметра в трехмерном пространстве удобнее всего воспользоваться конической моделью (см. Приложение 3).

Тогда все ахроматические цвета можно разместить на одной прямой, которая начинается с чисто белого цвета, и, переходя через все оттенки серого, заканчивается черным. Таким образом, черный цвет будет находиться в вершине конуса, по мере удаления от которого будут располагаться все нейтрально серые цвета, создавая ось конуса, которая называется ахроматической.

В отличие от ахроматического, хроматический цвет любого цветового тона может различаться по яркости и насыщенности. Чем больше света отражает предмет, тем ярче его цвет. Когда предмет отражает большее количество света, его цвет приближается к нейтрально серому цвету, независимо от цветового тона. Когда же он совсем не отражает, он кажется черным. Всем известно, что в полной темноте все предметы кажутся черными, независимо от их цвета. Поэтому все хроматические цвета можно расположить по прямым конуса, исходящим из его вершины, т.е. из точки черного цвета. Отсюда следует что, на любой прямой, характеризующей любой цветовой тон, по мере отдаления от черной точки будут располагаться более яркие цвета одного и того же цветового тона.

Основание конуса будут составлять цвета, расположенные таким образом, чтобы наиболее близкие по цветовому тону стояли рядом.

При сечении конуса плоскостью, перпендикулярной ахроматической оси, можно получить *цветовой круг* (см. Приложение 4). В центре такого круга находится точка, соответствующая одному из нейтральных серых. По радиусам круга расположены цвета одного цветового тона. Чем ближе находится цвет, тем он ближе к нейтральному серому, тем менее он насыщен. Чем ближе к вершине конуса проходит сечение, тем менее яркие цвета будут попадать в цветовой круг.

Цвета, располагающиеся на противоположных концах диаметра цветового круга, называются *дополнительными*. К ним относят пары желтый – синий, голубой – красный, зелёный – пурпурный и т.д. Оптическое смешение дополнительных цветов в сумме всегда дает белый цвет [4,7].

2.3.2 Смешение цветов

Спектр солнечного света, который является естественной шкалой цвета, содержит так называемые спектральные цвета: красный, оранжевый, желтый, зеленый, голубой, синий, фиолетовый. Кроме спектральных цветов, в природе существуют пурпурные цвета, которых в спектре нет. Эти цвета человеческий глаз воспринимает как результат смешения красного и фиолетового. Подобное смешение цветов называют *аддитивным* (слагательным), суть которого заключается в суммировании световых лучей (см. Приложение 5). Как правило, за основу, при сложении, берут три основных цвета – красный, зеленый и синий. Смешивая их в определенном соотношении, можно воспроизвести большинство воспринимаемых человеческим глазом цветов.

Например:

1. Красный+зеленый = желтый
2. Зеленый+синий = циановый («цвет морской волны»)
3. Синий+красный = пурпурный
4. Красный+зеленый+синий = белый

Другой тип смешения – *субтрактивный* (вычитательный), основан на вычитании части светового потока, что встречается при всех видах наложения или пропуска света (смешение красок, наложение полупрозрачных слоев друг на друга и т.д.).

Чтобы предсказать результат субтрактивного смешения определенных цветов, нужно помнить, что любое окрашенное тело отражает лучи своего собственного цвета, а поглощает дополнительный к собственному.

Например, если тело окрашено в синий цвет, то оно отражает лучи синего цвета, а поглощает желтого.

Рассмотрим процесс субтрактивного смешения желтого и синего цвета (см. Приложение 6). При падении пучка дневного света на синий светофильтр, последний поглотит жёлтый, оранжевый и красный, а через светофильтр пройдет только синий, зеленый и фиолетовый. Пропуская полученный спектр через желтый светофильтр, получим только зеленый цвет, поскольку этот светофильтр поглотит дополнительный к нему спектр синих цветов.

Явление субтрактивного смешения цветов лежит в основе многоцветной типографской печати. Кроме того субтрактивным смешением получают смешанные зеленые пигменты путем механического смешения или соосаждения желтых и синих пигментов, что будет рассмотрено в Главе 4.3.3. Аддитивное смешение цветов используется для создания цветного изображения на экранах мониторов или телевизоров [7].

2.4 Современные стандарты цвета

Самым простым способом систематизации цветов является его словесное описание. Все достаточно просто, когда речь идет об основных цветах. А вот словесно описать великое разнообразие существующих на сегодняшний день оттенков достаточно проблематично. В связи с этим к началу XX в. возникла необходимость разработки некоторой универсальной системы систематизации цветов и оттенков, которая бы позволила однозначно описывать любой оттенок цвета, включая глянцевые, матовые, металлизированные и т.д.

Для удобства взаимодействия специалистов различных областей (художников, дизайнеров, архитекторов, колористов и т.д.) были разработаны различные стандарты цвета (цветовые шкалы, цветовые коллекции).

Основная идея стандартизации цвета состояла в том, чтобы любой специалист мог точно описать или воспроизвести цвет, указав его номер. Для

этого в каждой системе стандартов выпускаются атласы цвета или цветовые (колеровочные) веера (см. Приложение 7).

Образцы атласа изготавливаются путём смешивания красок по принципу аддитивного или субтрактивного смешения цвета. В некоторых атласах указывается не только соотношение красок для каждого образца, но и публикуется рецептура красок и способ их смешения. Образцы распределены по трем цветовым различиям — цветовому тону, насыщенности и яркости (светлоте). Поскольку атласы используются для различных отраслей, их выпускают трех различных типов: два отражающих (матовый и глянцевый) и один пропускающий. По спецзаказу выпускаются атласы на различных подложках (металл, пластик, ткань и др.).

Наибольшее распространение в лакокрасочной промышленности получили стандарты *RAL* и *NCS*, а в полиграфии – *Pantone*.

Система цветового стандарта *RAL* (нем. Reichsausschuß für Lieferbedingungen und Gütesicherung) разработана в 1927 г. по заказу производителей лакокрасочной продукции Германским государственным комитетом по условиям поставок. Система содержит несколько цветовых коллекций, в которых каждому цвету присвоен однозначный цветовой индекс (см. Приложение 8). Классическая коллекция оттенков *RAL Classic*, включает 213 цветов, из них 17 с эффектом «металлик». Номера оттенков состоят из 4 знаков, где 1xxx — желтые, 2xxx — оранжевые, 3xxx — красные и т.д. В Коллекция *RAL Design* расширена до 1625 цветов с учетом их насыщенности, тона и яркости. Существует также цифровая версия *RAL Digital* – программное обеспечение для различных дизайнерских программ с импортированными цветами, корректно отображающимися на мониторе.

Другая востребованная система цветового стандарта *NCS* (Natural Color System) предложена шведским Институтом Цвета в 1979г. Сегодня *NCS* является одной из наиболее широко используемых систем описания цветов в мире, получила международное научное признание. Является национальным стандартом в Швеции, Норвегии, Испании, и Южной Африке. Она основана

на системе противоположных цветов, где при описании цвета за основу берутся шесть элементарных цветов, которые нельзя описать сочетанием двух других: белый, черный, желтый, красный, синий и зеленый. Остальные цвета представлены сочетанием базовых (например, оранжевый = красноватый + желтоватый). Цветовые веера включают в себя до 1950 цветов, где запись цвета закодирована буквенно-численным значением, имеющее простую логическую структуру. Наиболее популярной является цветовой каталог *NCS Cascade* – 980.

Система цветового стандарта *Pantone* – наиболее популярная система идентификации цвета, используемая в полиграфии (издательском деле, офсетном производстве). Она разработана в середине XX в. американской фирмой *Pantone Inc* и основана на субтрактивной системе смешения цветов из восьми основных компонент. В настоящее время существует несколько различных цветовых вееров *Pantone* (пантонники). В них представлены более 1000 цветов, которые можно получить, если смешать два (максимум три) из 14 базовых, параметры которых определены *Pantone*. Известно, что одна и та же краска на разных типах бумаги дает разный цвет. Поэтому компанией *Pantone* разработаны цветовые веера для различного типа бумаги: мелованной, матовой, немелованной.

Кроме вышеописанных систем цветового стандарта существуют следующие: *ICI*, *Манселла (Мензелла)*, *Вильялобоса (Виллалобоса)*, *ВНИИМ*, *ACC Color Map*, *Радуга*. Каждый из них используется в одной из областей: дизайне, строительстве, производстве или полиграфии [8].

Контрольные вопросы

1. Укажите принципиальные отличия аддитивного смешения цветов от субтрактивного.
2. В чем заключается сущность теории Гельмгольца–Юнга?
3. В чем, по мнению Геринга, было противоречие в теории Гельмгольца- Юнга?

4. Какой цвет можно получить при субтрактивном смешении красного и зеленого цветов? Ответ обоснуйте.
5. Какой цвет можно получить при аддитивном смешении красного и желтого цветов? Ответ обоснуйте.
6. Чем вызвана необходимость разработки стандартов цвета?
7. Сравните между собой системы цветового стандарта *NCS* и *RAL*. Укажите их достоинства и недостатки.
8. Объясните, почему хромовые и марганцевые пигменты окрашены, а цинковые пигменты нет.
9. От чего зависит цвет, яркость и насыщенность любого окрашенного тела?
10. Предложите, как можно использовать цветовой круг в повседневной жизни?

Библиографический список к главе 2

1. Гилл, М. Гармония цвета. Естественные цвета [Текст]: руководство для создания наилучших цветовых сочетаний / М. Гилл. – М.: АСТ; Астрель, 2006. – 108с.
2. Кораблева, О.Н., Оптические свойства полимерных композиционных покрытий [Текст]: учеб. Пособие / О.Н. Кораблева, М.В. Скопинцева, Е. А. Индейкин. – Ярославль.: Изд-во ЯГТУ, 2012. – 115 с.
3. Омеляненко, Е.В. Цветоведение и колористика [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.В. Омеляненко. – Санкт-Петербург : Лань, 2017. – 104 с. – Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/92657>. свободный (дата обращения: 05.09.2018).
4. Фершильд, М. Д. Модели цветового восприятия [Текст] / М.Д. Фершильд. – Munsell Color Science Laboratory Rochester Institute of Technology. – Перевод А. Шадрина. – USA, 2004. – 439 с.

Глава 3. Физико-химические и эксплуатационные показатели качества пигментов

Количественно охарактеризовать качество пигмента можно при помощи ряда показателей, которые разделяют на три большие группы:

1. Химические показатели:

- а) основной химический состав
- б) наличие примесей
- в) содержание водорастворимых солей
- г) рН водной вытяжки

2. Физические показатели:

- а) кристаллическая структура
- б) форма частиц
- в) дисперсность
- г) удельная поверхность
- д) насыпной вес и насыпной объем
- е) твердость
- ж) цвет
- з) показатель преломления

3. Эксплуатационные показатели:

- а) укрывистость
- б) маслосъемкость
- в) интенсивность
- г) термостойкость
- д) светостойкость
- е) коррозионная стойкость
- ж) атмосферостойкость
- з) стойкость при смешении с другими пигментами

Многие из этих характеристик связаны между собой, поэтому такое деление весьма условно.

Химические показатели включают в себя природу вещества и наличие примесей. Физические – определяются составом и способом получения, а некоторые из них напрямую влияют на эксплуатационные показатели. Эксплуатационные или технические характеристики – те показатели, которые непосредственно влияют на потребительские качества пигментов и покрытий на их основе, то есть на то, как поведет себя продукт в процессе эксплуатации.

Рассмотрим каждую из них подробнее.

3.1 Физико-химические показатели качества пигментов

Основные свойства пигмента (цвет, показатель преломления, химическая и термическая стойкость, устойчивость к воздействию света и т.п.) определяются, в первую очередь, его основным химическим составом.

Однако пигменты, как правило, не являются химически чистыми соединениями строго определенного состава.

Готовый пигмент, как правило, представляет собой не чистое вещество, а технический продукт часто переменного состава, с определенной структурой, дисперсностью, дефектностью и примесями. Для придания пигментам специфических свойств в них вводят специальные добавки: ПАВ, модификаторы поверхности пигмента и т. д.

Поверхностно-активные вещества добавляют к пигментам для облегчения последующих процессов диспергирования их в пленкообразующих веществах и обеспечения стабильности образующихся при этом красок. В качестве модификаторов применяют различные полимеры, гидроксид алюминия, оксиды кремния, цинка, магния, кальция, фосфаты алюминия и др.

К примесям относятся также вещества, вводимые или образующиеся в процессе синтеза пигмента.

Свойства пигментов определяются не только их составом но и структурой. Наиболее ярким примером этому является *диоксид титана – титановые белила*. Диоксид титана может быть получен в одной из своих кристаллических модификаций – анатаз или рутил. Рутил лучше рассеивает свет, чем анатаз. Анатаз менее атмосферостоек, чем рутил, кроме того, анатаз обладает большей фотокаталитической активностью. В связи с этим, в качестве пигмента более предпочтительна рутильная модификация диоксида титана.

Дисперсность, величина обратно пропорциональная размеру частиц, является важнейшей характеристикой гетерогенных систем, к которым относятся и пигменты. От дисперсности в значительной степени зависят такие характеристики как укрывистость, удельная поверхность и часто цветовой оттенок пигмента. Дисперсность оказывает значительное влияние на реологические свойства пигментированных лакокрасочных материалов и их кинетическую устойчивость. Декоративные, защитные и физико-механические свойства сформированных лакокрасочных покрытий также во многом зависят от дисперсности входящих в их состав пигментов и наполнителей. Размеры частиц пигментов определяются условиями их синтеза, а также степенью измельчения готового пигмента. Особо высокодисперсные пигменты называют микроизмельченными (или микронизированными). Их получают при сверхтонком измельчении на струйных мельницах. Такие пигменты содержат 90% частиц размером до 1 мкм и 95% до 5 мкм при полном отсутствии частиц более 10 мкм [4, 9].

Частицы пигментных материалов, как правило, имеют некоторый разброс значений их размеров, т.е. являются полидисперсными. Поэтому дисперсный состав пигментов наиболее полно характеризуется не средним размером частиц, а функцией распределения частиц по размерам (рис. 3.1).

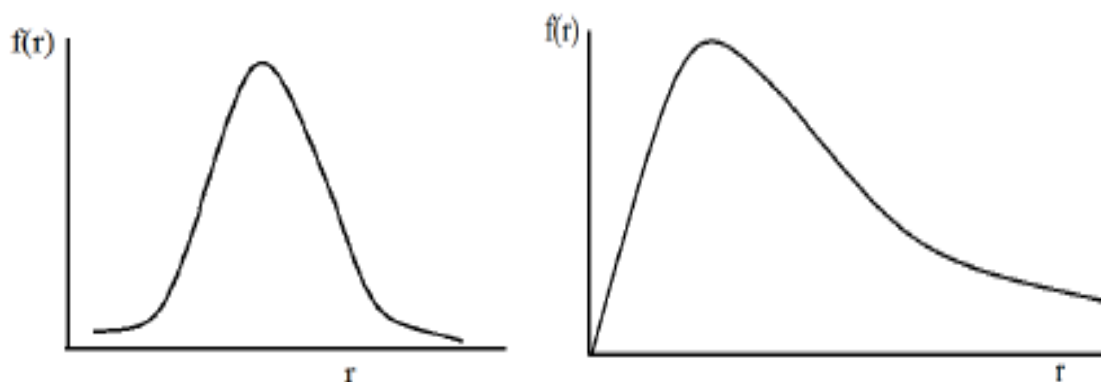


Рис. 3.1 Различные функции распределения

Характер распределения частиц по размерам также влияет на ряд свойств пигментов и пигментированных материалов. В частности, полидисперсность влияет на чистоту цвета пигментов, агрегативную устойчивость пигментных суспензий, упаковку частиц пигментов в лакокрасочном покрытии. Тот или иной дисперсный состав пигментов зависит от способа их синтеза и значительно изменяется на заключительных стадиях – сушки, размола, сверхтонкого измельчения. Дисперсный состав пигментов может изменяться в процессе длительного хранения.

Существуют различные методы дисперсионного анализа, предназначенные для определения размеров частиц пигментов и характера их распределения по размерам. Выбор того или иного метода определяется целями исследования.

Ситовый анализ основан на последовательном (сухом или мокрым) просеивании образца пигмента через сита с уменьшающимися размерами отверстий и определении массы остатка на каждом сите. Таким методом можно разделять грубодисперсные порошки, поскольку самое тонкое сито, применяемое в промышленности, имеет размер отверстия 40 мкм. Однако в настоящее время разработаны методы получения сит с отверстиями размером до 5 мкм, что позволит расширить возможности ситового анализа.

Седиментационные* методы анализа основаны на определении зависимости от времени массы осаждаемых из суспензии частиц пигмента в

гравитационном поле (для частиц с размерами не менее 0,5 мкм) или в поле центробежных сил при центрифугировании (для частиц с размерами менее 10 мкм). Эти методы анализа получили наибольшее распространение. Для получения кривой седиментации с помощью специальных весов непрерывно взвешивают массу выпадающего из суспензии пигмента или регистрируют оптическую плотность суспензии по мере оседания частиц. Применение оптических методов для седиментационного анализа дает возможность значительно его упростить.

Микроскопия – единственный метод прямого измерения размеров и формы отдельных частиц пигментов. Измерение проводится с помощью оптических микроскопов для частиц размером более 1 мкм и электронных микроскопов для частиц размером до 1 мкм. Микроскопия позволяет исследовать не только размер, но и форму частиц. Недостатком метода является малое поле зрения микроскопа и, соответственно, небольшое число частиц, наблюдаемых в этом поле. Поэтому для получения статистически достоверных результатов необходимо провести большое число измерений. С целью облегчения визуальных подсчетов разработаны микроскопы с приставками для автоматического счета.

Определение размера частиц пигмента методом светорассеяния проводится по интенсивности рассеянного под различными углами монохроматического* пучка света.

Кондуктометрический метод позволяет определять размеры частиц с помощью счетчика Коултера, основанный на измерении электрического сопротивления потока проводящей жидкости с взвешенными в ней дисперсными частицами. Суспензия движется через малое отверстие в непроводящей перегородке. В тот момент, когда через отверстие проходит частица, сопротивление ячейки резко возрастает. Амплитуда сигнала пропорциональна площади поперечного сечения частицы.

Дисперсность пигмента непосредственно связана с его удельной поверхностью.

Удельная поверхность $S_{уд}$ – величина, равная отношению общей поверхности частиц S к их массе m :

$$S_{уд} = \frac{S}{m}$$

Единицами измерения являются $\text{м}^2/\text{г}$ или $\text{м}^2/\text{кг}$. Удельная поверхность растет пропорционально дисперсности частиц. Для различных пигментов она может иметь самую разную величину.

Например, для *оксида хрома* удельная поверхность равна $3\text{м}^2/\text{г}$, для *диоксида титана* — $8\text{м}^2/\text{г}$, для *красного оксида железа* — $11\text{м}^2/\text{г}$ и т. д. Для очень высокодисперсных порошков удельная поверхность может достигать больших значений. Так, для *аэросила** (диоксида кремния) она может находиться в пределах от 175 до $340\text{м}^2/\text{г}$.

Для определения удельной поверхности используют адсорбционные и кинетические методы, а также метод ртутной порометрии.

Адсорбционные методы основаны на определении объема или массы вещества, адсорбированного на поверхности и образующего мономолекулярный слой. В качестве адсорбатов обычно используются газы, реже жидкости. Наибольшее распространение получили методы адсорбции ПАВ из растворов и адсорбции газов.

Кинетические методы основаны на измерении сопротивления фильтрации воздуха или другого газа через слой порошка.

Метод ртутной порометрии основан на том, что жидкость, не смачивающая твердое тело (ртуть), проникает в его поры лишь при воздействии внешнего давления. Объем жидкости, заполняющей поры, является функцией внешнего давления, что и позволяет получить информацию как о удельной поверхности в целом, так и о распределении пор по размерам.

На свойства пигментов оказывает влияние не только дисперсность частиц, но и их форма. От формы частиц зависят укрывистость, маслосъемкость, атмосферостойкость и другие показатели. Форму частиц

различают по ее подобию какому-либо геометрическому телу (сферические, кубические, зернистые, игольчатые, пластинчатые). Сами по себе частицы пигментного порошка могут иметь сложное строение, например, представлять собой совокупность агрегатов, образованных из первичных частиц. При получении пигментов осаждением из растворов первичные частицы, образовавшиеся в результате химической реакции, коагулируют, формируя осадок. Форма первичных частиц определяется химической природой и кристаллической структурой пигмента, а также способом и условиями его получения. При последующих операциях, связанных с термообработкой (сушка, прокаливание) происходит срастание первичных частиц с образованием прочных агрегатов. Агрегаты и отдельные частицы в результате точечных контактов образуют непрочные коагуляционные структуры, называемые агломератами. Часто такие агломераты имеют неправильную форму. Однако в результате механической обработки при размоле часто образуются скатанные агрегаты – зерна почти сферической формы.

Оптимальными свойствами обладают пигменты, имеющие игольчатую и чешуйчатую (пластинчатую) форму частиц. Игольчатая форма частиц способствует улучшению механических свойств лакокрасочных покрытий за счет «армирующего» действия. Атмосферостойкость такого покрытия также высока. Однако еще большей атмосферостойкостью обладают покрытия, в состав которых входят пигменты с частицами чешуйчатой формы, например *алюминиевая пудра*. Чешуйчатые частицы алюминиевой пудры обладают способностью всплывать в лакокрасочном слое и располагаться параллельно его поверхности. При таком расположении частиц пигмента значительно повышается атмосферостойкость покрытия, уменьшаются газо- и влагопроницаемость, снижается пылепроницаемость и возрастает способность отражать тепловые лучи, что приводит к уменьшению температуры на поверхности окрашенного изделия.

Плотность пигментов зависит от их состава и кристаллического строения. Плотность пигментов колеблется в широком интервале. Самым «легким» пигментом (плотность 1850 — 1920 кг/м³) является *лазурь*, а одним из самых «тяжелых» — *свинцовый сурик*, плотность которого достигает 8600 кг/м³.

Следует различать истинную (пикнометрическую) плотность и насыпную – плотность неуплотненного порошка. Пикнометрическая плотность пигмента – необходимая характеристика для подсчета массы лакокрасочного покрытия. Другой показатель – насыпная плотность – используется для расчета емкостей транспортирования и хранения пигмента. Истинную плотность определяют пикнометрическим методом.

Насыпная плотность (насыпная масса) — это масса единицы объема пигмента, занимаемая им при свободном насыпании или при встряхивании. Используют еще один показатель — насыпной объем, т. е. объем единицы массы пигмента при свободном насыпании или встряхивании. Насыпная плотность, так же как и насыпной объем, зависит от формы частиц пигмента, их дисперсности и степени полидисперсности. Эти свойства определяют плотность упаковки частиц пигмента. Насыпная плотность пигмента меньше пикнометрической.

Например, плотность *свинцовых белил* – 5100-6100, а их насыпная плотность 700-1000 кг/м³. Методы измерения насыпной плотности основаны на взвешивании измеренного объема пигмента (см. *ГОСТ 21119.6 -92 (ИСО 787-11-81) Общие методы испытаний пигментов и наполнителей. Определение уплотненного объема, кажущейся плотности после уплотнения и насыпного объема*).

Твердость зависит от кристаллического строения, характера химической связи в кристалле и т.п. Твердость пигментов определяет условия их сухого и мокрого измельчения, а также диспергирования в пленкообразующем веществе. Пигменты, обладающие большой твердостью,

требуют значительных затрат энергии при проведении указанных операций, что усложняет и удорожает технологический процесс.

Например, при диспергировании железистоокисных пигментов на бисерных мельницах, рабочие тела (стеклянные шарики) подвергаются сильному износу. В этом случае рекомендуется в качестве рабочих тел использовать металлические шарики. Твердость пигмента оказывает влияние и на физико-механические свойства лакокрасочных покрытий. Твердость принято оценивать по десятибалльной шкале Мооса*. При этом за единицу принята твердость *талька**, за 10 — твердость *алмаза*. Твердость *рутила* по этой шкале составляет 6,5.

Цвет пигмента основная его характеристика. Выбор того или иного покрытия определяется в первую очередь его цветом. Цвет покрытия может влиять и на его защитные свойства. Например, белые покрытия отражают весь падающий на них световой поток, при этом снижается температура поверхности окрашенного изделия. Как было рассмотрено в предыдущей главе, ощущение цвета возникает при воздействии на органы зрения человека электромагнитных волн с длиной от 0,400 до 0,760 мкм. Поэтому цвет является результатом избирательного поглощения или отражения пигментом определенных участков спектра белого света. Цвет пигмента определяется в первую очередь его химическим составом и электронным строением, а также кристаллической структурой, дисперсностью, дефектностью кристаллического строения и т.п.

Показатель преломления оказывает существенное влияние на важнейшую техническую характеристику пигмента — укрывистость, величина которой в свою очередь определяет эффективность и экономичность применения данного пигмента.

3.2 Эксплуатационные показатели

3.2.1 Светостойкость

Светостойкость это способность пигмента сохранять свои оптические характеристики при воздействии света. Воздействие света приводит к тем или иным изменениям в структуре или составе пигмента, вызывающим, в свою очередь, изменения чистоты его цвета или цветового тона. Наиболее характерными изменениями являются обесцвечивание, потемнение и изменение оттенка. Все эти процессы могут быть связаны с фотохимическими процессами, происходящими либо в самом пигменте, либо при взаимодействии пигмента и материалом пленкообразующего агента. Изменение цвета пигментов может быть необратимым и обратимым.

Например, белый пигмент *титановый диоксид* темнеет на свету в результате фотохимического разложения ZnS и восстановления Zn^{2+} до металлического цинка. В темноте белый цвет пигмента восстанавливается, так как в отсутствие освещения равновесие этой реакции сдвинуто в обратном направлении. Такое явление обратимого изменения цвета носит название фототропии.

Фототропные превращения и другие изменения оптических характеристик пигмента в большинстве случаев вызываются ультрафиолетовой частью светового излучения. Поэтому светостойкость пигментов обусловлена их отражательной способностью в этой области спектра. Если пигмент хорошо отражает в ультрафиолетовой области спектра, он является светостойким. К таким пигментам, например, относится *газовая сажа*. Белые пигменты в большинстве случаев сильно поглощают в ультрафиолетовой области спектра и поэтому являются недостаточно светостойкими.

На светостойкость пигментов влияют их кристаллическая структура и дисперсность. Так, например, для *свинцовых хронов* более светостойкой оказывается тетрагональная кристаллическая модификация, для *диоксида*

титана — рутильная. При укрупнении частиц пигментов их светостойкость повышается, так как в мелких кристаллах относительно больше углов и граней, которые являются начальными центрами химических реакций, приводящих к изменению цвета пигмента.

Оценка светостойкости пигментов проводится путем сравнения коэффициента отражения образца, облученного ультрафиолетовым светом в течение заданного времени с контрольным образцом (см. *ГОСТ 21903-76 Материалы лакокрасочные. Методы определения условной светостойкости*).

Качественно светостойкость оценивают либо по изменению светлоты, либо по полному изменению цвета при облучении в стандартных условиях.

Некоторые пигменты под действием света способны ускорять процесс деструкции пленкообразователя за счет ускорения окислительно-восстановительных процессов. Такое свойство пигментов называется *фотохимической активностью* (ФХА).

Фотохимическая активность — способность пигментов фотохимически сенсibilизировать окислительно-деструкционные процессы, вызывающие разрушение пленкообразователей вблизи поверхности пигментных частиц. Фотохимическая активность пигментов зависит от их химической природы, размера и формы частиц, параметров кристаллической решетки и ее дефектности. Влияние дисперсности обусловлено изменением площади поверхности, на которой протекают фотохимические реакции в пигментированном покрытии. Для каждого фотохимически активного пигмента существует оптимальная форма частиц, при которой пигмент обладает минимальной ФХА благодаря минимальному запасу поверхностной энергии.

Например, для *оксида цинка* оптимальной формой частиц является игольчатая.

Влияние параметров кристаллической решетки, примесей, дефектов обусловлено изменением энергии электронных переходов. Пигменты,

имеющие плотные кристаллические решетки, минимальное количество дефектов и примесей имеют минимальную ФХА. Некоторое подобие ФХА проявляют пигменты, содержащие металлы переменной валентности (сиккативирующие пигменты), оказывающие каталитическое влияние на окислительные процессы в масляных и других непредельных олигомерных и полимерных пленкообразователях (*свинцовый сурик, черный железоксидный пигмент* и др.).

В настоящее время существует три основных общепринятых методов определения фотохимической активности пигментов.

1. Метод фотохимического обесцвечивания красителя в водной суспензии пигмента заключается в осаждении красителя на поверхности частиц пигмента, облучении суспензии стандартным источником света и фотоколориметрическом определении концентрации красителя. В качестве красителя используют вещества, теряющие окраску в результате фотохимического восстановления (метиленовый голубой, прямой голубой и др.). Чем быстрее уменьшается концентрация красителя, тем более фотохимически активен пигмент.

2. Метод фотохимического окисления пленкообразователя в присутствии пигмента в среде окислителя заключается в измерении парциального давления кислорода в измерительном герметично закрытом сосуде, содержащем смесь пленкообразователя с испытуемым пигментом. По мере окисления пленкообразователя, кислород расходуется, его парциальное давление уменьшается, что регистрируется манометром.

3. Метод определения степени меления. Пигментированное покрытие подвергают ускоренному светостарению, а затем оценивают его блеск или подсчитывают число оголившихся частиц, прижимая к мелящему покрытию черную (копировальную) бумагу на специальном приспособлении.

3.2.2 Укрывистость

Другой из важнейших технических характеристик пигментов является укрывистость, или кроющая способность.

Под укрывистостью понимают способность пигмента или пигментированного материала делать невидимой поверхность, на которую наносится лакокрасочный материал.

Укрывистость выражается массой пигмента, который необходимо нанести на поверхность в виде однопигментной пасты, чтобы сделать невидимым собственный цвет поверхности площадью 1 м^2 . С укрывистостью связана величина кроющей способности, которая измеряется в $\text{м}^2/\text{кг}$, т. е. показывающая площадь поверхности, которую можно укрыть, израсходовав 1 кг пигмента (или лакокрасочного материала).

Укрывистость, или кроющая способность покрытия определяется отражением и поглощением света, которые, в свою очередь, являются следствием рассеяния и поглощения света частицами пигмента. В случае белых или слабоокрашенных пигментированных пленок на первый план выступает отражение света материалом покрытия. Укрывистость интенсивно окрашенных и черных покрытий определяется главным образом поглощением света. Поверхность считается укрытой, если толщина пленки такова, что отношение коэффициента отражения покрытия над черной подложкой к коэффициенту отражения над белой подложкой равно 0,98.

Для светлых пигментов, укрывистость которых определяется главным образом отражением, желательным является как можно большее значение коэффициента рассеяния.

На степень укрывистости влияет также показатель преломления пигмента. Процесс прохождения светового луча через лакокрасочное покрытие включает в себя кроме отражения и поглощения преломление света в частицах пигмента (рис.3.2). Если показатель преломления пигмента превышает показатель преломления пленкообразователя, наблюдается

явление полного внутреннего отражения, когда луч многократно отражаясь от граней кристалла, поглощается и заметно теряет интенсивность, что усиливает кроющую способность пигмента.

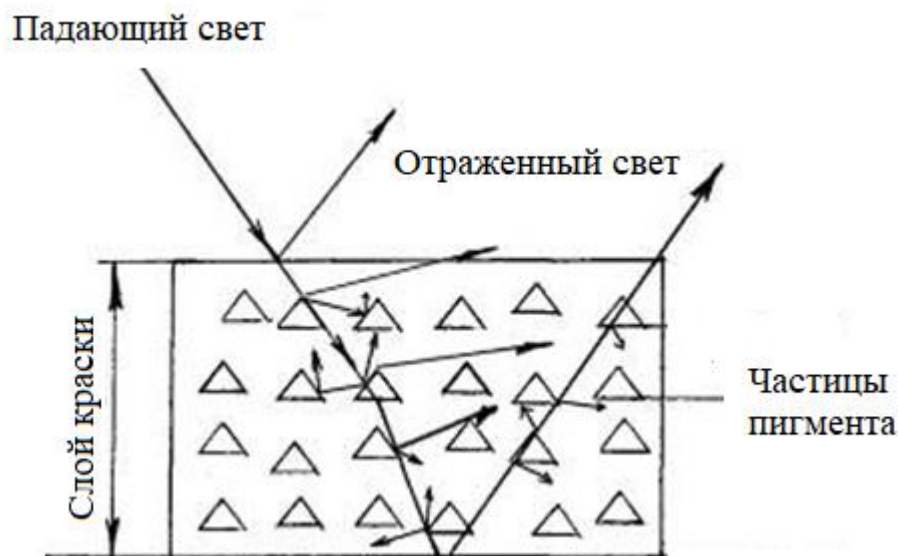


Рис. 3.2 Схема прохождения светового потока через слой пигментированного лакокрасочного покрытия

Укрывистость пигмента сильно зависит от дисперсионной среды, в которой он находится, т.е. пигмент может хорошо укрывать в одной среде и вообще не укрывать в другой. Например, мел (природный карбонат кальция) в дисперсионной водорастворимой среде даёт хорошую кроющую краску, а в олифе практически не укрывает. Этот факт объясняется тем, что мел имеет показатель преломления 1,6, т.е. близкий к показателю преломления олифы (1,5). А в дисперсионной водорастворимой среде, после испарения воды, в лакокрасочной пленке возникают пространства заполненные воздухом. Показатель преломления последнего равен 1,0, и разница с показателем преломления мела становится намного больше.

Если показатели преломления пигмента и пленкообразующего вещества будут близкими или равными, то такие пигменты обладают слабой кроющей способностью и называются лессирующими (неукрывающими).

Лессирующие белые пигменты используются главным образом как наполнители, придающие пленке определенную окраску.

Пигменты, имеющие показатель преломления больше 1,65, называются кроющими. Среди белых пигментов наибольшей укрывистостью обладает *диоксид титана*.

Укрывистость также зависит от дисперсности пигмента. От наружной поверхности покрытия отражается лишь небольшая доля светового потока. За счет же диффузного отражения (рассеяния) частицами по всему объему доля отраженного потока достигает 98—99%. Рассеяние света частицами пигмента обусловлено разностью показателей преломления пигмента и среды, в которой он диспергирован. Если пигмент состоит из крупных частиц, значительно превышающих по размерам длины волн видимого света, рассеяние сводится к многократному зеркальному отражению светового потока поверхностями частиц. Если свет проходит через среду содержащую частицы с высокой дисперсностью то он испытывает Рэлеевское рассеяние*, которое тем выше, чем больше количество частиц в единице объема и больше разность между показателями преломления частиц и окружающей их среды.

Оптимальный с точки зрения укрывистости размер частиц составляет $\approx 0,2$ мкм.

Укрывистость зависит и от гетеродисперсности частиц пигмента. Например, упаковка шарообразных монодисперсных частиц будет предполагать наличие свободного пространства между частицами (рис.3.3). Тогда как в гетеродисперсных системах частицы меньшего диаметра займут свободные пространства между частицами большего диаметра, благодаря чему укрывистость такого пигмента увеличится, за счет образования более плотной упаковки. Для максимально плотной упаковки диаметр больших и меньших частиц должен отличаться минимум в четыре раза.

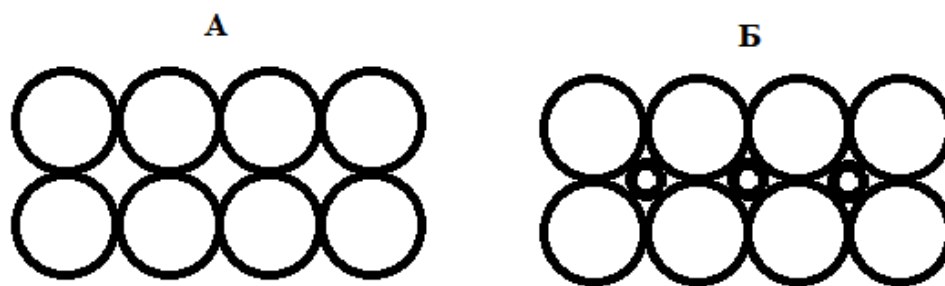


Рис.3.3 Упаковка монодисперсных (А) и гетеродисперсных (Б) частиц

Укрывистость пигмента зависит и от его объемного содержания в покрытии. Для каждого пигмента и конкретного типа пленкообразователя существует определенное объемное наполнение, при котором достигается максимальная укрывистость. С ростом наполнения расстояние между частицами уменьшается и увеличивается степень перекрытия светового потока. Однако при очень малых расстояниях между частицами сблизившиеся частицы оказывают воздействие на световой поток как одна крупная частица, т. е. имеет место снижение эффективной частичной концентрации пигмента в пленке. Расстояние между частицами, при которых несколько частиц оптически проявляют себя как одна, принимают равным половине длины волны света. Отсюда следует, что для достижения высокой укрывистости необходимо как можно более равномерное распределение пигмента в пленке.

Определенное влияние на укрывистость оказывает и форма частиц пигмента. В частности, более высокой укрывистостью обладают пигменты, частицы которых имеют игольчатую или чешуйчатую форму. Частицы пигмента такой формы характеризуются более плотной упаковкой в покрытии. Чешуйчатые частицы способны к листованию, т. е. к расположению в пленке параллельно ее поверхности, за счет чего происходит полное перекрытие светового потока.

Для определения укрывистости используют главным образом три метода.

1. Визуальный метод с использованием черно-белой шахматной доски (рис.3.4). Сущность его заключается в нанесении лакокрасочного материала на стеклянную пластинку до тех пор, пока при наложении ее на шахматную доску перестанут различаться черные и белые квадраты (см. Приложение 9). Зная массу лакокрасочного материала, его состав и площадь пластинки, легко рассчитать укрывистость пигмента (в г/м²):

$$D = \frac{(m_1 - m_0) \cdot 10^6}{S}$$

где m_1 – масса пластинки с высушенной пленкой, г;

m_0 – масса неокрашенной пластинки, г;

S – площадь поверхности пластины, мм².

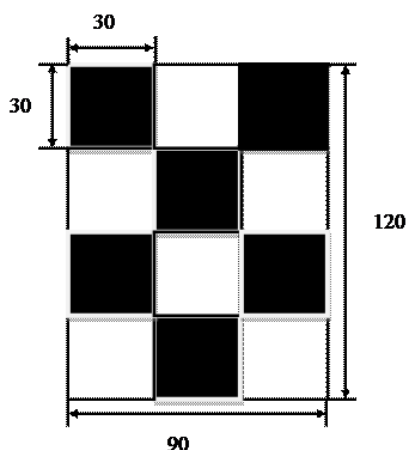


Рис. 3.4 Шахматная доска для визуального определения укрывистости пигментов

2. Метод контрастных отношений. Он основан на определении коэффициента контрастности, т. е. отношения коэффициента яркости (отражения) покрытия на черной подложке к коэффициенту яркости этого же покрытия на белой подложке. Поверхность считается укрытой, если коэффициент контрастности покрытия достигает значения 0,98.

Для определения укрывистости этим методом лакокрасочный материал наносят на стеклянные пластины, высушивают и определяют его массу.

Затем измеряют коэффициенты яркости покрытий на черной и белой подложках, рассчитывают коэффициент контрастности и строят график зависимости его от массы лакокрасочного покрытия. По точке пересечения полученной кривой с прямой, соответствующей коэффициенту контрастности 0,98, можно определить массу укрывающего слоя.

Зная состав лакокрасочного материала и размер окрашенной пластины, можно рассчитать величину укрывистости (в г/м²).

Точное нахождение точки пересечения, соответствующей укрывающему слою, связано с большими погрешностями, так как полученная кривая с увеличением массы покрытия асимптотически приближается к прямой, соответствующей коэффициенту контрастности равному 1. Более достоверные результаты получаются, если строить график зависимости коэффициента контрастности от обратной толщины пленки.

3. Инструментально-математический. Основан на теории Гуревича – Кубелки – Мунка. Сущность его заключается в определении коэффициентов яркости (отражения) покрытий различной толщины на черной и белой подложках (или на реальной серой подложке), расчете толщины укрывающего слоя и самой укрывистости. Расчеты эти весьма громоздки и проводятся на компьютере [4, 10].

3.2.3 Интенсивность

Интенсивностью называется способность пигмента сохранять свою окраску при смешении с другим пигментом. Если пигмент хроматический, под интенсивностью подразумевают красящую способность, а если пигмент белый – разбеливающую способность. Чем выше интенсивность пигмента, тем меньше его расход для получения лакокрасочного материала заданного цвета.

Цвет лакокрасочного материала, пигментированного смесью белого и хроматического пигмента, является результатом избирательного поглощения

частицами хроматического пигмента света, рассеянного частицами белого пигмента. Для оценки разбеливающей способности пигмента его смешивают с ультрамаринном. Хроматические пигменты для определения их красящей способности смешивают с цинковыми белилами. Полученные смеси сравнивают со стандартными. Оценка может быть произведена визуально или инструментальными методами.

Красящая способность для цветных и разбеливающая способность для белых пигментов – это способность пигмента при смешении с другими пигментами влиять на цвет полученной пигментной смеси. Это свойство чаще всего характеризуется относительной величиной, получаемой путем сравнения испытуемого пигмента с каким-либо эталонным пигментом. Она выражается в процентах и показывает относительное, по сравнению с эталоном, количество испытуемого пигмента, которое нужно смешать с другим, отличающимся по цвету, пигментом, чтобы получить окрашенный образец таких же цветовых характеристик, что и полученный при использовании эталонного пигмента.

В случае, когда лакокрасочный материал пигментирован смесью белого и хроматического пигментов, его окраска объясняется избирательным поглощением частицами хроматического пигмента света, рассеянного белым пигментом. Если хроматический пигмент имеет низкий показатель преломления во всей видимой области спектра, близкий к показателю преломления пленкообразующего вещества, то частицы такого пигмента будут играть роль светофильтров и в глаз наблюдателя будет попадать свет, цвет которого обусловлен избирательной абсорбцией света цветным пигментом. Свет, падающий, например, на пленку, пигментированную смесью белого пигмента и железной лазури, рассеивается частицами белого пигмента, однако желтые и красные части спектра будут поглощаться железной лазурью, и отраженный от покрытия свет будет иметь синий или голубой цвет.

Хроматический пигмент может иметь высокий показатель преломления и соответственно высокую рассеивающую способность в области минимума поглощения. При этом в максимуме отражения рассеивать свет будут частицы как белого, так и хроматического пигмента. В минимуме отражения рассеивать свет будут только частицы белого пигмента. В пленке, пигментированной смесью *желтого крона* и белого пигмента, имеет место интенсивное рассеяние света в желтой и красной частях спектра. Рассеивать свет будут частицы как белого пигмента, так и крона. В коротковолновой части спектра рассеяние света происходит только на частицах белого пигмента. Однако эта часть спектра интенсивно поглощается частицами *желтого крона*, и пленка, таким образом, окрашивается в цвет, дополнительный к поглощенному [9, 11].

3.2.4 Маслосмачиваемость

Маслосмачиваемость и объем смачивания – технические показатели, характеризующие плотность упаковки смоченных порошков для каждой конкретной системы пигмент – жидкость.

Маслосмачиваемостью I рода называют количество льняного масла (в г), необходимое для получения из 100 г пигмента нерассыпающегося комочка — пасты; маслосмачиваемостью II рода — количество льняного масла (в г), необходимое для получения из 100 г пигмента готовой краски.

Маслосмачиваемость I рода определяют, добавляя к навеске высушенного пигмента из микробюретки по каплям льняное масло при перемешивании без приложения больших усилий. После одной (критической) капли пигмент из сыпучего превращается в пасту в виде одного комочка. Маслосмачиваемость I рода можно рассчитать, полагая, что масло расходуется 1) на образование адсорбционного слоя на поверхности частиц и 2) на заполнение пустот между отдельными частицами или их агрегатами, что зависит от плотности

упаковки пигментных частиц и способности жидкости проникать между ними.

Зафиксировав объем израсходованного масла, с известным удельным весом, математически рассчитать маслосъемкость можно используя следующее выражение:

$$M = \frac{V \cdot d \cdot 100}{m}$$

где, V – объем израсходованного масла, мл;

d – плотность масла, г/мл;

m – масса навески пигмента, г.

Для легкодезагрегируемых пигментов, таких, как диоксид титана, цинковые и свинцовые белила, крона, маслосъемкость I рода составляет 15—24 г/100 г. Для прочноагрегированных высокодисперсных пигментов, таких, как технический углерод, железная лазурь, маслосъемкость I рода составляет 50—200 г/100 г и более.

Для других наиболее часто используемых пигментов значения маслосъемкости I рода приведены в таблице 3.1

Таблица 3.1

Маслосъемкость I рода для некоторых пигментов

Название пигмента	Маслосъемкость I рода
Мумия	25
Киноварь	10-20
Охра	29-37
Литопон	11-14
Крон свинцовый желтый	10-15
Милори	50
Сажа	165

Аналогично маслосъемкости определяют лакоемкость или водосъемкость.

Плотность упаковки пигментных частиц можно охарактеризовать объемом пор, который определяется по объему смачивания 1 г пигмента. Объем смачивания $V_{см}$ равен числу миллилитров жидкости, всасываемой 1 г пигмента в приборе, где измеряется расход жидкости. Присутствие ПАВ в жидкости резко снижает объем смачивания. Так, присутствие алкидных олигомеров в толуоле снижает объем смачивания цинковых белил толуолом в 2,6 раза, так как происходит разрушение рыхлых агломератов, и иглообразные частицы ZnO укладываются более плотно параллельно друг другу. Объем смачивания позволяет оценивать смачиваемость данного пигмента разными жидкостями с добавками ПАВ. Для легкодезагрегируемых пигментов $V_{см} = 2-3$ мл/г.

Объем смачивания высокодисперсных органических пигментов используют для определения так называемой текстуры пигментов T :

$$T = \frac{V_{см}}{S_{см}} \cdot 100$$

Где,

$V_{см}$ – объем смачивания, мл;

S – площадь поверхности, м².

Этот показатель характеризует прочность агрегатов, т.е. их способность под влиянием смачивания к дезагрегации. Чем больше T , тем легче диспергируется пигмент; такие пигменты называют «мягкими» в отличие от «жестких» труднодиспергируемых с низким значением T [4].

3.2.5 Атмосферная и коррозионная стойкость

Лакокрасочные материалы применяют для окраски самых разнообразных машин, оборудования и сооружений, эксплуатируемых в различных климатических условиях. Естественно, что такие покрытия

должны обладать атмосферостойкостью, т. е. стойкостью к воздействию комплекса таких факторов, как солнечная радиация, температура, влажность и т. п. Пигмент, входящий в состав лакокрасочного покрытия, оказывает активное влияние на его атмосферостойкость. Например, пигмент, входящий в состав атмосферостойкого покрытия, должен быть светостойким и относительно термостойким.

Лакокрасочные покрытия являются наиболее распространенным средством для защиты металлов от коррозии.

Различают два основных вида коррозионных процессов: химический и электрохимический.

При химической коррозии металл непосредственно взаимодействует с коррозионными агентами: газами или неэлектролитами. Доступ этих веществ к поверхности металла значительно затрудняется пигментированием покрытия. Некоторые пигменты к тому же способны адсорбировать и химически связывать коррозионно-активные газы, чем еще в большей степени затрудняют доступ их к металлу и, следовательно, значительно снижают скорость коррозионных процессов.

Электрохимическая коррозия наиболее часто встречающийся вид, протекает при наличии электролита. Электрохимический процесс в отличие от химического основан на протекании анодной реакции, при которой атомы металла окисляются с последующей гидратацией ионов металла. Скорость электродных реакций и определяет скорость коррозии. Пигменты, входящие в состав антикоррозионного покрытия, либо изменяют кинетику электродных реакций, либо подавляют ее.

Присутствие электролита может быть обусловлено наличием в пигменте водорастворимых примесей. По этой причине количество водорастворимых примесей в пигменте должно быть минимальным.

По влиянию на коррозионные процессы пигменты делятся на ингибиторы (антикоррозионные), нейтральные и стимуляторы. Более подробно эти пигменты будут рассмотрены в Главе 5.

Оценка атмосферостойкости и коррозионной стойкости пигментов производится, как правило, в комплексе с оценкой этих свойств лакокрасочных покрытий в целом. Так, атмосферостойкость покрытий испытывается либо в естественных условиях на специальных станциях, либо ускоренными лабораторными методами, имитирующими в той или иной мере натурные климатические условия. При оценке атмосферостойкости покрытия учитывается и состояние пигмента (цвет) после испытаний.

Влияние пигментов на защитные (антикоррозионные) свойства лакокрасочного покрытия можно оценить по изменению величины электродных потенциалов поверхности окрашенного металла. Оценить влияние пигментов можно также при определении состояния лакокрасочного покрытия после комплекса специальных испытаний (определение пористости, паропроницаемости, влагопоглощения, солепроницаемости и др.) [12].

Контрольные вопросы

1. Объясните, почему пигменты с игольчатой формой частиц обладают оптимальными пигментными свойствами.
2. Как форма частиц пигмента способствует повышению атмосферостойкости и улучшению механических свойств?
3. От чего зависит твердость пигмента и как влияет на качество будущего лакокрасочного покрытия?
4. Дайте определение фототропным превращениям. Приведите примеры пигментов обладающих фототропными свойствами.
5. Чем определяется светостойкость пигмента?
6. Опишите методы определения фотохимической активности пигментов.
7. Перечислите возможные причины ухудшения укрывистости пигментов.
8. Укажите назначение лессирующих пигментов?

9. Укажите, как дисперсионная среда влияет на укрывыстость пигментов.
Приведите пример.
10. Дайте определение красящей и разбеливающей способности пигментов.

Библиографический список к главе 3

1. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов [Текст]/ Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 757 с.
2. Ермилов, П.И. Диспергирование пигментов. Физико-химические основы диспергирования [Текст] / П.И. Ермилов. – М.: Химия, 1971. - 300 с.
3. Крутько, Э.Т. Химия и технология лакокрасочных материалов и покрытий [Текст]/ Э.Т. Крутько, Н.Р. Прокопчук. – Учебное пособие.– М.: БГТУ, 2004.-314 с.
4. Петерсон, Д. Пигменты [Текст]/ Д. Петерсон. – Л.: Химия, 1971. – 176 с.

Глава 4. Методы синтеза неорганических пигментов

4.1 Общие методы синтеза пигментов

Производство пигментов, в отличие производства большинства неорганических соединений, осложняется тем, что необходимо получать продукт не только определенного химического состава, но и определенной кристаллической модификации. От кристаллического состояния зависит изоморфизм и полиморфизм, а также анизотропные качества пигментов. Оптические, магнитные, электрические свойства пигментов напрямую зависят от структуры кристаллов, их прочности и скорости, с которой они растут на стадии синтеза. Форма кристаллов влияет на атмосферостойкость, укрывистость и маслоспособность будущих пигментных веществ. Бывают кубическая, игольчатая, сферическая, зернистая, чешуйчатая и пластинчатая формы кристаллов. Наиболее предпочтительными являются чешуйчатые и игольчатые формы кристаллов (см. Глава 3).

На качество будущего пигмента в большой степени влияет его дисперсность и распределение частиц пигмента по размерам.

Для того чтобы соблюсти эти непростые условия в настоящее время применяют три основных метода получения пигментов:

1. *Осаждение из водной среды.*

Это самый распространенный метод синтеза пигментов. Подобным методом синтезируют железистоокисные пигменты (желтые), свинцовый и цинковый крон, железную лазурь и многие другие. При подобном синтезе используют различные реакции: гидролиз, замещение, окислительно-восстановительные реакции. Для этого в качестве исходных компонентов используют несколько соединений, обладающих разной растворимостью и подбираются таким образом, чтобы получить конечный нерастворимый

продукт. На практике этот метод синтеза может осуществляться непрерывным или же периодическим способом.

При использовании непрерывного способа синтеза можно легко обеспечить постоянство всех физико-химических условий при осаждении и дает возможность получать продукт со строго заданными свойствами.

Периодический способ характеризуется изменением физико-химических условий синтеза, непостоянством состава реакционной среды. Поэтому при таком методе синтеза необходимо применять различные способы управления подобным процессом, например, предварительно синтезировать зародыши; строго соблюдать режим перемешивания, порядок введения реагентов в систему и т.д.

2. Осадочно-прокалочные методы.

Прокалочные методы, как следует из названия, основаны на реакциях термического разложения. Также подходят реакции окисления или восстановления, протекающие на границе раздела фаз. Процессы полиморфного превращения также пригодны для данного метода. Таким образом можно синтезировать различные титанаты, оксиды хрома и железа.

3. Конденсация из газовой фазы.

Конденсация из газовой фазы применяется для крайне узкого числа пигментов, поскольку используются реакции гидролиза (или окислительно-восстановительные), протекающие непосредственно в газовой фазе. Метод пригоден для синтеза диоксида титана (хлоридным способом), цинковых белил, технического углерода, диоксида кремния через соответствующие хлориды.

В производственной практике разграничить эти методы достаточно сложно, тогда говорят о комбинированных методах синтеза пигментов.

4.2. Синтез ахроматических пигментов

4.2.1 Черные железистоокисные пигменты и черни

К черным неорганическим пигментам относятся: технический углерод (сажа), черни, смешанный оксид железа (II) и (III) Fe_3O_4 .

Различные марки технического углерода содержат от 83 до 98,5 % (масс.) углерода, 0,5-0,9 % H, 0,5-16% O; диаметр частиц 10-200 мкм; удельную поверхность 15-250 м²/г. Технический углерод имеет истинную плотность 2000—2200 кг/м³, насыпная плотность пылящего технического углерода составляет всего 80—150 кг/м³, при гранулировании она может быть повышена до 300—450 кг/м³. Маслосъемкость высокая 80—200 г/100 г.

Элементарной структурной единицей агрегатов является полиаценовый (графитоподобный) слой атомов углерода. Слои располагаются приблизительно концентрически вокруг центров роста. Так образуются первичные частицы. По периферии агрегатов полиаценовые слои располагаются параллельно поверхности, образуя пачки. Частицы плотные, непористые, сферической формы. С уменьшением размера частиц и агрегатов повышается чернота технического углерода. Красящая способность пигмента увеличивается при снижении размера частиц лишь до 25 мкм, а затем снижается за счет Релеевского рассеяния света. Технический углерод обладает весьма высокой укрывистостью 3-6 г/м² при толщине укрывающего слоя всего 8 мкм.

Первичная структура технического углерода может быть низкой (цепочечная форма агрегатов), нормальной (слабо разветвленная форма) и высокой (значительно разветвленная форма). Агрегаты образуют прочные агломераты (вторичную структуру), для разрушения которых при диспергировании требуются значительные механические усилия (рис.4.1). Все это придает красочным системам большую структурную прочность и вязкость.

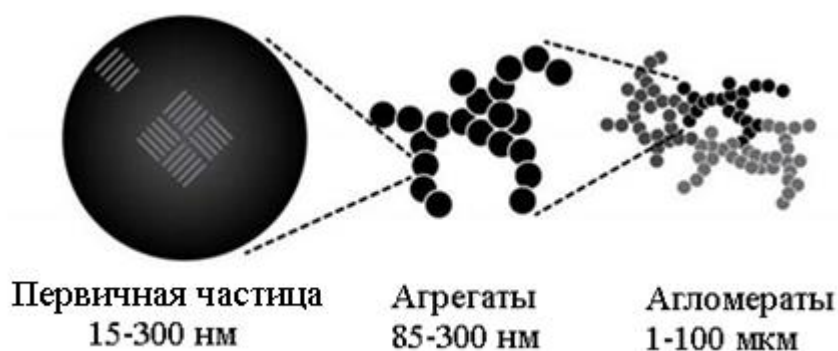


Рис.4.1 Первичная и вторичная структура технического углерода

На поверхности частиц технического углерода находятся остатки неразложившегося сырья в виде высших полициклических углеводородов, а также минеральные вещества, кислород на поверхности частиц технического углерода находится в виде карбоксильных, лактоновых, фенольных, хинонных и некоторых других групп, поэтому водная вытяжка имеет кислую реакцию: рН 2—6.

С целью улучшения диспергируемости технического углерода, регулирования реологических свойств паст и готовых лакокрасочных материалов проводится изменение химического характера поверхности частиц путем окисления, аминирования, сульфирования, галогенирования или прививки полимеров. Наибольшее распространение получило окисление кислотами, воздухом, озоном и другими окисляющими агентами. При окислении уменьшается размер агрегатов, изменяется структурность, повышается содержание кислорода. Окисление приводит к улучшению диспергируемости, в том числе в водоразбавляемых лакокрасочных материалах, углублению черноты, снижению вязкости и тиксотропности красок и увеличению блеска покрытий.

Технический углерод почти полностью поглощает световые лучи в видимой области спектра, а также ИК- и УФ-лучи. Адсорбция УФ-лучей снижает деструкцию пленкообразователей и таким образом повышает светостойкость и атмосферостойкость покрытий. Технический углерод

термостоек до 3000°C, обладает стойкостью к действию кислот и щелочей, практически безвреден.

Наличие большого количества кислорода, адсорбированного поверхностью технического углерода, может привести к самовозгоранию.

Различают четыре способа получения технического углерода:

1. В *канальном способе* продукт получают при неполном сгорании природного газа в диффузионном пламени, и технический углерод осаждается на охлаждаемых лотках — «каналах». Выход составляет всего 2—5%. Такой продукт обозначают буквой «К» (раньше «Д»).

2. При использовании *печного способа* технический углерод получают путем пиролиза и частичного сгорания в печах-реакторах смеси алифатических и ароматических углеводородов (термогазойля, зеленого нефтяного или каменноугольного остаточного масла) с природным газом. Выход продукта составляет 40—50%; обозначается он буквой «П».

3. *Термический способ* осуществляется пиролизом углеводородов без допуска воздуха. Продукт обозначают буквой «Т».

4. *Ацетиленовый способ* осуществляется при взрывном разложении ацетилена. Продукт обозначают буквой «А».

Для устранения пыления и повышения насыпной плотности технического углерод гранулируют. Более 90% всего вырабатываемого технического углерода применяется для усиления резины, для лакокрасочных материалов используется менее 10%.

Чернями называют разновидности технического углерода, получаемого прокаливанием при 750—850 °С без доступа воздуха органических веществ: костей животных (*жженая кость*, *слоновая кость*), виноградных косточек; выжимок и лозы винограда (*виноградная черная*), персиковых косточек (*персиковая черная*), букового, пробкового и некоторой другой древесины. Так называемая *слоновая кость* состоит почти полностью из аморфного углерода. Дисперсный состав неоднороден – от тонких мягких порошков до жестких грубых частиц, рН водной вытяжки 6–8. Черни стойки к действию

кислот и щелочей, обладают высокой свето - и термостойкостью, укрупнены. Маслосмолность черной значительно ниже, чем у технического углерода, и лежит в пределах 45–75, что дает возможность получать более высоконаполненные и, следовательно, менее структурированные краски.

Наибольшее применение жженая кость находит в художественных красках, поскольку легче диспергируется и смачивается водой чем, например, слонообразная кость. Жженую кость получают из обезжиренных и промытых горячей водой измельченных костей молодых животных путем длительного прокалывания. Продукт прокалывания подвергают мокрому размолу, промывке сначала кислотой, затем водой и сушке.

Черные железистые окисные пигменты представляют собой смешанные оксиды железа (II) и (III) – Fe_3O_4 , содержащие не менее 18% FeO .

Природный чёрный железистый окисный получают измельчением природного минерала магнетита $FeO \cdot Fe_2O_3$. Измельченный минерал, обладающий ферромагнитными свойствами, обогащают магнитной сепарацией и применяют в противокоррозионных покрытиях.

Черный синтетический железистый окисный пигмент получают либо прокалыванием синтетического желтого железистого окисного пигмента при 450 °С, при котором гетит переходит в гематит $\alpha-Fe_2O_3$, восстанавливаемый водородом под давлением в Fe_3O_4 ; либо осаждением Fe^{2+} в виде гидроксида с последующим окислением воздухом при 80—900 °С в присутствии $ZnCl_2$ или $NaNO_2$. Полученный пигмент промывают, сушат и размалывают. Также как и природный он обладает ферромагнитными свойствами и отличается от природного магнетита более высокой дисперсностью, насыщенным иссиня-черным оттенком и очень высокими пигментными свойствами. При прокалывании на воздухе Fe_3O_4 окисляется в красный оксид железа (III) – Fe_2O_3 . Синтетический железистый окисный пигмент применяется в грунтовых составах и покровных эмалях, воднодисперсионных и известковых красках.

Особенно рекомендуется для покрытий, эксплуатируемых в условиях абразивных или кавитационных воздействий [13].

4.2.2 Диоксид титана

По масштабам производства и использованию в лакокрасочных материалах белые пигменты располагаются на первом месте, они составляют около 65 – 70% всей массы выпускаемых пигментов. Белые пигменты используются не только при изготовлении пигментированных лакокрасочных материалов белого цвета, но во всех цветных красках светлых тонов. Белые пигменты и наполнители входят в состав пигментных смесей в количестве 80 -95 % (масс.) и по мере увеличения красящей способности цветных пигментов содержание базового белого пигмента в колерных красках увеличивается. Белые пигменты обширно используются в производстве пластмасс, химических волокон, неорганических глазурей и эмалей, строительных материалов, полиграфических красок, бумаги, резины, керамики, косметических и других изделий.

Из обширного числа неорганических веществ белого цвета в виде пигментов нашли практическое использование только немногие технические продукты, соответствующие определенному сочетанию требований. Это диоксид титана (анатазной и рутильной формы), литопон (смесь сульфида цинка и сульфата бария), цинковые и свинцовые белила. Несмотря на более высокую стоимость диоксида титана, в пересчете на окончательный продукт – готовое лакокрасочное покрытие, этот пигмент в действительности выгоднее других. Рутильная форма пигментного диоксида титана обеспечивает продолжительный срок службы покрытий в атмосферных условиях, в это же время анатазная форма диоксида титана, литопон и цинковые белила надежны только в покрытиях, используемых внутри помещений. Свинцовые белила дают очень устойчивые покрытия, даже при использовании их в морской воде, но они ядовиты.

Другие белые пигменты имеют направленное назначение и находят применение в очень ограниченном диапазоне: типографические белила (гидроксид алюминия), фосфат цинка, алюминат цинка, титанаты магния, цинка, бария и кальция, циркониевые, висмутовые, сурьмяные и другие белила.

Диоксид титана – TiO_2 полиморфен. Кристаллизуется в двух сингониях: брукит — в ромбической, рутил и анатаз — в тетрагональной. Однако, последние различаются строением кристаллической решетки. В том и другом случае каждый атом титана расположен в центре октаэдров и окружен 6 атомами кислорода. Пространственное размещение октаэдров различное: в анатазе на каждый октаэдр приходится четыре общих ребра, в рутиле – два. Элементарная ячейка анатаза состоит из четырех молекул, а рутила только из двух (рис. 4.2).

Вследствие более плотной упаковки ионов в кристаллах рутил превосходит анатаз по стабильности, твердости, плотности, показателю преломления, диэлектрической постоянной и имеет пониженную фотохимическую активность. При температуре в пределах 915 – 950 °С анатаз переходит в рутил, однако полученный при этом рутил характеризуется высокой абразивностью и низкой дисперсностью.

Возможность управления кристаллизацией введением рутильных добавок и зародышей была найдена в 50 –х г. XX в.. Стабилизаторами рутильной формы являются ионы Zn^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Sn^{2+} , а сульфат- и фосфат – ионы – стабилизаторами анатазной формы. При наличии даже малых количеств фосфат – ионов переход анатазной формы в рутильную невозможен. Рутилирующие зародыши получают, подвергая гидратированный диоксид титана после пятой стадии промывки, обработке раствором гидроксида натрия. При этом получается тетратитанат натрия $Na_2Ti_4O_3$, на который воздействуют соляной кислотой, пептизируют продукт гидролиза, предварительно освобожденный от сульфат – ионов. Такие зародыши вводятся перед прокаливанием.

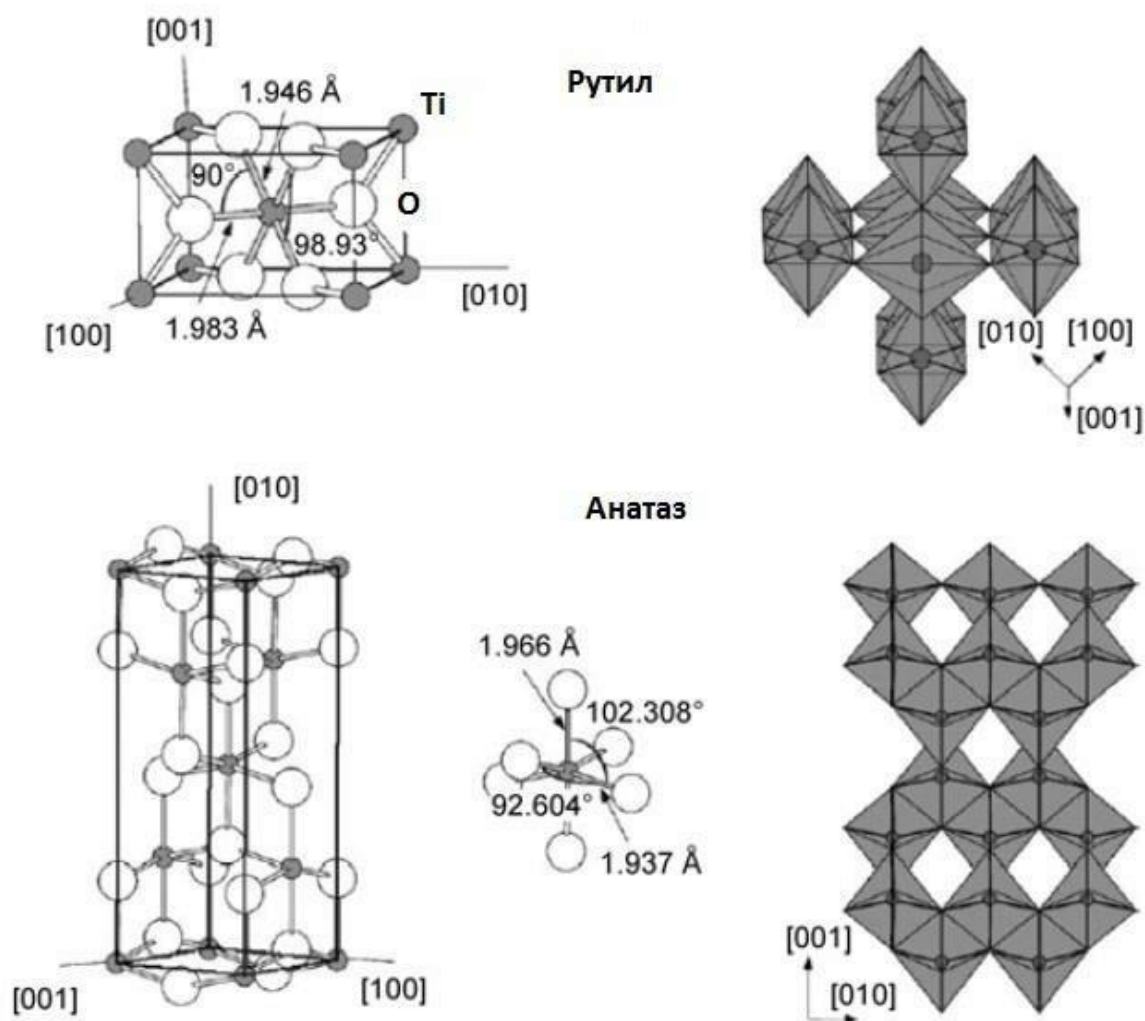


Рис.4.2 Кристаллические структуры диоксида титана.

Рутил, подвергшийся термической обработке при $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и содержащий примеси Fe, Cr, Ni, Mn, проявляет свойство фототропии – при освещении он приобретает коричневый цвет, в темноте вновь светлеет. Это поясняется окислением примесных металлов в высшие оксиды вследствие выделения кислорода при освещении TiO_2 с деформированной кристаллической решеткой.

Диоксид титана в чистом виде, особенно в анатазной форме, имеет высокую фотохимическую активность, что способствует разрушению лакокрасочной пленки – меление. Резкое уменьшение фотохимической

активности связано с модифицированием поверхности частиц диоксида титана гидроксидами алюминия, кремния и цинка.

Диоксид титана химически инертен, нерастворим в слабых кислотах и щелочах и органических растворителях. Может использоваться со всеми видами пленкообразователей и растворителей. Подходит для вододисперсионных, воднодисперсионных и порошковых красок. Широко используется пигментный диоксид титана для окрашивания изделий из резины, линолеума, пластмасс, бумаги и химических волокон.

Помимо пигментного диоксида титана, содержащего около 85 – 95 %(масс.) TiO_2 , производится диоксид титана для твердых сплавов, стекол, керамики с более высоким содержанием TiO_2 .

Основным сырьем для получения диоксида титана являются минералы: *природный рутил* – содержащий 92—95 % (масс.) TiO_2 и примесь Fe_2O_3 ; *ильменит* $FeO \cdot TiO_2$ или — *арканзит* $Fe_2O_3 \cdot 3TiO_2$; *титаномагнетиты*, состоящие из зерен ильменита и магнетита и содержащие 8—12 % (масс.) TiO_2 .

В чистом виде титансодержащие минералы встречаются редко. Для очищения от примесей других минералов и пустой породы измельченные руды подвергают магнитному и другим видам обогащения и получают концентраты.

Титановые концентраты и шлаки перерабатывают в пигментный диоксид титана с целью очищения от примесей и придания TiO_2 требуемой кристаллической формы, дисперсности, адсорбционных свойств и подавления фотохимической активности.

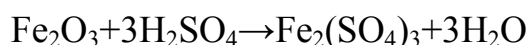
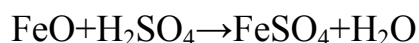
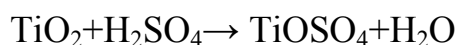
Для получения диоксида титана применяют два способа:

1. *Сернокислотный способ* – для концентратов, содержащих более 40 % TiO_2 ;

2. *Хлоридный способ* – экономически выгодный только для переработки концентратов, содержащих не менее 80 % TiO_2 .

Сернокислотный способ синтеза TiO_2 . Сложный процесс, состоящий из трех основных стадий и ряда вспомогательных операций:

1. Первая стадия – *разложение*. Тонкоизмельченный *титаносодержащий концентрат* подвергают обработке серной кислотой с концентрацией 85 – 92 % при 180 – 220 °С и постоянным перемешиванием реакционной массы сжатым воздухом с получением прозрачного раствора титанилсульфата $TiOSO_4$. При этом происходят следующие экзотермические реакции разложения:



а также аналогичные реакции с оксидами Mn, Ca, Al и другими примесями. Данные реакции протекают очень интенсивно после предварительного нагрева с выделением большого количества паров воды, H_2SO_4 , SO_3 и SO_2 , которые улавливаются в скруббере, орошаемом водой. Реакцию разложения проводят периодическим методом.

Кислые растворы сульфатов Ti, Fe и других элементов, присутствующих в сырье, имеют сложный коллоидно - химический состав, которые изменяются в зависимости от содержания кислоты, температуры, времени выдержки.

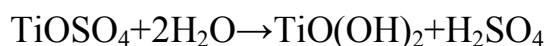
Реактор непрерывно продувают сжатым воздухом при проведении реакции разложения, который перемешивает суспензию, а затем при кристаллизации солей и застывании плава делает его пористым. По окончании реакции разложения и охлаждения плава выход по титану

составляет примерно 96—98 %. После подачи воды в реактор все водорастворимые соли переходят в раствор.

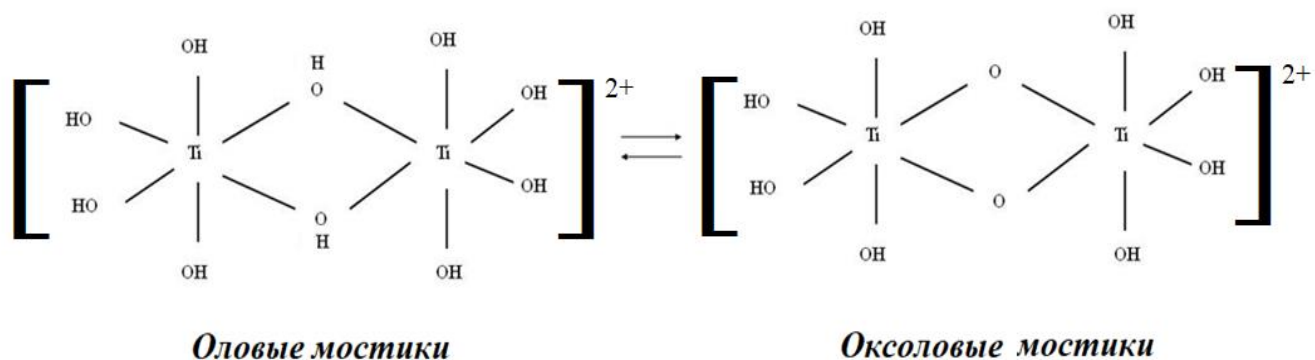
Восстановление ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} проводят добавлением в реактор чугушной стружки для удаления сульфата железа (II) из раствора титанилсульфата. Реакция восстановления железа (III) происходит в кислой среде выделяющимся водородом. Одновременно восстанавливается и небольшое количество Ti^{4+} до Ti^{3+} . Соединения Ti^{3+} являются сильными восстановителями, из-за чего невозможно повторное окисление воздухом Fe^{2+} и этим предотвращается адсорбция ионов Fe^{3+} на диоксиде титана, придающих ему желтую окраску.

Кислые растворы титанилсульфата, сульфатов Fe, Al, Mn отстаивают или отфильтровывают от шлама, который состоит из остатков неразложившейся руды, SiO_2 , нерастворимого CaSO_4 , а затем осветляют, отделяя коллоидные частицы коагуляцией с помощью флокулянтов — высокомолекулярных ПАВ. Железный купорос $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который является побочным продуктом производства, после вакуумкристаллизации отделяют от раствора центрифугированием или фильтрованием.

2. Вторая стадия, определяющая пигментные свойства диоксида титана - *термический гидролиз титанилсульфата*, протекает по реакции:



Это уравнение не раскрывает сложного хода реакции гидролиза и полного состава получаемых веществ. Титанил – ионы в водном растворе образуют гидроксокомплексы в которых атомы титана связаны через оловые мостики. При термическом гидролизе происходит переход оловых мостиков в оксо – связи:



Данный продукт гидролиза по брутто-составу примерно соответствует $\text{TiO}(\text{OH})_2$ и его называют *метатитановой кислотой* (МТК). Часть основных групп в полиионе замещены сульфогруппами, которые частично сохраняются в виде концевых групп в продукте гидролиза, который имеет полимерное строение и называется гидратированный диоксид титана (ГДТ): $\text{TiO}_2 \cdot 0,71\text{H}_2\text{O} \cdot 0,07\text{SO}_3$.

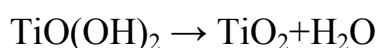
В предгидролизный раствор вводят специально подготовленные зародыши для ускорения гидролиза и повышения выхода, а главное для получения частиц ГДТ. Предгидролизный кислый раствор отбирают в отдельный реактор для получения зародышей 0,3 – 0,5 % (масс.), в расчете на TiO_2 , где при непрерывном перемешивании его нейтрализуют раствором NaOH до $\text{pH} = 3$. При этом выпадает коллоидный осадок гидрозоля гидроксида титана, который после 1—2-часовой выдержки при 60—80 °С переходит в микрокристаллические зародыши переменного состава. На процесс гидролиза и качество пигмента влияют условия приготовления зародышей.

Предгидролизные растворы предварительно концентрируют до содержания в них TiO_2 200—240 г/л. Это осуществляют в вакуум-выпарных аппаратах при 60 °С. Гидролиз проводят в реакторах, снабженных мешалкой и змеевиками для обогрева и охлаждения. Подготовленный предгидролизный раствор нагревают, вводят зародыши, доводят до кипения (105—110°С), разбавляют водой и продолжают кипятить до 96—97 %-ного превращения

титанилсульфата в ГДТ, который отделяют от раствора фильтрованием и промывают водой. Сульфаты Fe, Mn, Al в кислой среде не гидролизуются и остаются в растворе H₂SO₄.

Осажденный ГДТ подвергается многоступенчатой промывке, на последних стадиях деминерализованной водой. Но полностью вымыть прочно адсорбированные ионы Fe³⁺ не удастся. Для удаления ионов железа (III) применяют «отбелку»: вводят химически чистую серную кислоту и порошок металлического цинка, для восстановления ионов железа (III) до ионов железа (II). После отбелки ведут солевую обработку – добавляют до 3% (масс.) оксида цинка и специально приготовленные рутилизирующие зародыши, для получения рутильной формы TiO₂. Чтобы получить анатазную форму TiO₂, вводят минерализатор – карбонат калия, который облегчает удаление воды при прокаливании, и 0,5% раствор фосфорной кислоты, который стабилизирует форму анатаза.

3. Третьей стадией является *прокаливание ГДТ* с получением диоксида титана:



Прокаливание проводят в трубчатых вращающихся печах, температура в которых составляет порядка 850—900 °С, а время пребывания продукта— около 8 ч. Выходящие из печей дымовые газы подвергают мокрой очистке от оксида серы (VI), серной кислоты и уносимой газами пыли TiO₂ в скрубберах, которые орошаются аммиачной водой. Полученный диоксид титана охлаждают и размалывают.

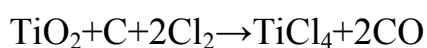
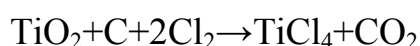
4. Конечными стадиями получения пигментного TiO₂ являются *мокрый размол, классификация частиц* (по размерам) и *поверхностная обработка*. Диоксид титана, предварительно измельченный в сухом виде, репульпируют* в очищенной воде (300— 350 г/л TiO₂), добавляют силикат

натрия и щелочь и подвергают непрерывному мокрому размолу в шаровой или бисерной мельнице. Получаемая из мельницы пульпа направляется в гидроциклоны или центрифуги для классификации частиц. На повторный размол возвращаются частицы с размерами более 1 мкм.

Пульпу, имеющую частицы с размерами менее 1 мкм, подвергают солевой обработке растворами $\text{Al}(\text{SO}_4)_3$, NaOH , Na_2SiO_3 , ZnSO_4 и коагулируют. Осадок TiO_2 фильтруют и отмывают от ионов натрия и сульфат-ионов. В зависимости от последующего назначения диоксид титана обрабатывают модификаторами — ПАВ или кремнийорганическими соединениями. Полученный пигментный диоксид титана сушат, подвергают микронизации и упаковывают. Предприятия, производящие воднодисперсионные лакокрасочные материалы, получают диоксид титана в цистернах в виде 65–70 %-ной водной пасты, поэтому операция сушки в технологическом процессе получения TiO_2 исключается.

Основным недостатком сернокислотного способа является большой расход серной кислоты — 2,1 т H_2SO_4 на 1 т диоксида титана. Вся серная кислота превращается в отходы, такие как кислые шламы, железный купорос, разбавленную и загрязненную «гидролизную» кислоту и очень разбавленные кислые воды от промывки железного купороса, ГДТ и газовых выбросов. Таким образом, большое количество шлама и сильно разбавленных кислых промывных вод остается неиспользованным.

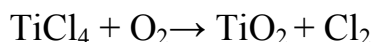
Хлоридный способ синтеза TiO_2 . Получение пигмента по данному способу основано на хлорировании брикетов из высококонцентрированного титансодержащего сырья с восстановителем коксом в реакторе непрерывного действия при 800 °С:



Одновременно хлорируются и примеси Fe(II и III), Al, Si. Тетрахлорид титана $TiCl_4$ представляет собой жидкость, а $FeCl_3$ — твердое вещество. Дихлорид железа ($FeCl_2$) — также твердое вещество, которое возгоняется при 672 °С. Благодаря большой разнице температур кипения хлоридов титана и железа двухкратная ректификация позволяет разделить продукты хлорирования с получением $TiCl_4$ высокой степени чистоты и отходов $SiCl_4$, $FeCl_3$. Именно поэтому для хлоридного способа допустимо сырье только с очень высоким содержанием TiO_2 (не менее 85 %). Вся аппаратура должна быть герметичной и стойкой к действию хлора, так как на воздухе трихлор титан сильно дымит, гидролизуясь в $Ti(OH)_4$.

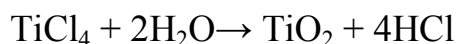
Чистый $TiCl_4$ перерабатывается в TiO_2 по одному следующих методов.

1. *Окисление $TiCl_4$ воздухом*, (разбавленным азотом для снижения температуры):



Данная реакция проводится в специальной горелке. Хлор, разбавленный азотом, подвергается регенерации и возвращается в процесс хлорирования. Передовым способом является сжигание $TiCl_4$ в плазмотроне, где кислород воздуха заранее ионизируют нагреванием до 2000 °С с помощью пусковой вольтовой дуги и постоянного высокочастотного электрообогрева. Полученные частицы TiO_2 подвергают «закалке», т.е. резкому охлаждению, во избежание их роста, агрегации и спекания.

2. *Гидролиз* перегретым до 400 °С водяным паром по реакции:



Образующийся в этом процессе анатаз быстро переходит в рутил. Данный метод гидролиза (парофазный) мало применяется, так как необходимо регенерировать хлор из HCl, что требует больших затрат.

Высокодисперсный диоксид титана, полученный обоими способами, отделяется от реакционных газов в электрофилтрах. Для того чтобы избавиться от адсорбированных Cl_2 или HCl проводят дехлорирование – продувка перегретым паром. Вся аппаратура хлоридного способа производства TiO_2 производится из чистого металлического титана, благодаря чему продукт не загрязняется и отличается высокой белизной и хорошей разбеливающей способностью. В зону реакции, в процессе окисления, могут быть введены модификаторы – алюминий и кремний.

Отличительной особенностью хлоридного процесса производства TiCl_4 является применением особо высокогерметичного оборудования и высокая культура производства. Это необходимо, чтобы не допускать загрязнения окружающей среды хлором и другими отходами (FeCl_2 и FeCl_3) [4].

4.3 Синтез хроматических пигментов

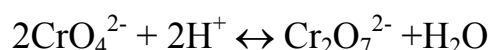
4.3.1 Желтые, оранжевые, красные и коричневые пигменты

Желтые, оранжевые, красные и коричневые неорганические пигменты представлены, преимущественно, двумя большими группами химических соединений – хроматами металлов (*крона*) и оксидами железа с разной степенью гидратированности (*железоокисные пигменты*).

Крона – это неорганические пигменты, нерастворимые или плохо растворимые в воде соли, в кристаллической решетке которых содержатся хромат-ионы, которые и обуславливают их цвет. В зависимости от катиона, входящего в состав соединения, различают свинцовые, цинковые, стронциевые, бариевые и другие крона. В промышленности широкое распространение получили свинцовые и цинковые крона.

Цветовая гамма всех хроматов меняется от лимонно-желтого до красного, определяющаяся широкой полосой поглощения хромат-иона в коротковолновой области видимой части спектра. На цвет хроматов

оказывает влияние катион, который входит в их состав, а так же кристаллическая структура. Это свойство дает возможность получать крона с чрезвычайно разнообразными оттенками. В состав крона хром входит только в виде хромат – иона, в независимости от метода получения и используемого сырья, так как произведение растворимости хроматов металлов меньше, чем соответствующих бихроматов. Тем не менее, в водном растворе имеет место равновесие, зависящее от pH:



Свинцовые и цинковые крона — токсичные продукты. Особую опасность представляет присутствие пыли в производственных помещениях. Тщательной очистки требуют и сточные воды, включающие в себя ионы хрома (VI), содержание которых не должно превышать 0,1 мг/л. Основным способом очистки сточных вод от хромат-ионов является восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} с последующим осаждением хрома в виде гидроксида.

Свинцовыми кронами называют хроматы или сульфохроматы свинца общего состава $\text{PbCrO}_4 \cdot n\text{PbSO}_4$ или оксихромат состава $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$.

Хромат свинца, который входит в состав свинцовых кронов, имеет способность к полиморфизму – может кристаллизоваться в трех кристаллических модификациях – ромбической, имеющей лимонный цвет, моноклинной – желтого цвета, и тетрагональной – красного цвета. Значительное отличие по цвету тетрагональной модификации от ромбической и моноклинной объясняется тем, что две последние модификации относятся к низшей категории симметрии, а тетрагональная – к средней. Для тетрагональной модификации характерен батохромный сдвиг* поглощения в видимой области спектра.

Ромбическая модификация хромата свинца метастабильна, поэтому для ее стабилизации хромат свинца соосаждают с сульфатом. Изоструктурные сульфат и хромат свинца, проявляя изоморфизм,

сформировывают смешанные кристаллы. Сульфат свинца, как и его хромат, полиморфен, поэтому он так же кристаллизуется в моноклинной и ромбической (стабильной) модификациях. Крон (при соблюдении соответствующих условий) кристаллизуется в стабильной ромбической модификации лимонного цвета при содержании сульфата свинца $\geq 20\%$ (масс.). В соответствии с этим для лимонных кронов $n = 0,2 - 1,0$, а для желтых – $n = 0 - 0,1$.

Изменение цвета под действием света, является недостатком свинцовых кронов, причем уменьшение коэффициента отражения наблюдается сначала в диапазоне $\lambda = 640 - 700$ нм, затем преобладает его уменьшение в диапазоне $\lambda = 520 - 640$ нм, затем вновь превалирует изменения в длинноволновой области. Эти изменения оптических свойств объясняются протеканием ряда процессов.

Прежде всего, это окислительно-восстановительный процесс, в результате которого в поверхностных слоях кристаллической решетки происходит накопление ионов Cr^{3+} и Pb^{4+} . Данный процесс сопровождается батохромным эффектом, так как, если цвет хромата обусловлен переходом с переносом заряда, то появление ионов Cr^{3+} , который имеет неспаренные $3d$ -электроны, дает возможность реализации $d-d$ – переходов благодаря расщеплению основного состояния на три подуровня.

Степень изменения цвета кронов зависит от используемого пленкообразующего вещества и возрастает с ростом способности последнего к окислению. В среде алкидных и масляных пленкообразователей наблюдается наибольшее изменение цвета кронов при облучении.

Чтобы повысить светостойкость свинцового крона, рекомендуется его модифицировать соединениями алюминия, титана, кремния, бария, олова, стронция, сурьмы, марганца, висмута, гафния, тория, ниобия, тантала, внедряя их в кристаллическую решетку или осаждая на поверхности в виде гидроксидов. Соединения кремния рекомендуется наносить на поверхность

пигмента в виде аморфного оксида, это так же увеличивает термическую и химическую стойкость пигмента.

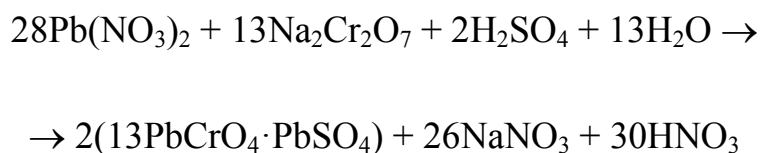
Основным методом получения свинцовых кронов является осаждение пигментов из водных растворов или водных суспензий реакционноспособных соединений. Исходными свинец-содержащими растворами служат растворы нитрата, основного нитрата, основного нитрат-нитрита, ацетата и основных ацетатов свинца различной основности. Также можно использовать суспензии высокоосновного ацетата, хлороксида и высокодисперсного оксида свинца(II). Осаждение проводят растворами бихромата или хромата натрия. Для получения сульфохроматов свинца в состав раствора вводят также серную кислоту или сульфат натрия.

Также свинцовые крона получают диспергированием оксида свинца (II) в воде с дальнейшим введением в эту суспензию хромового ангидрида, азотной кислоты и сульфата натрия или серной кислоты.

Известен и электрохимический способ получения свинцового крона, где в качестве осадителя применяют хромовый ангидрид и серную кислоту, а в качестве источника ионов свинца – растворяющейся свинцовый анод.

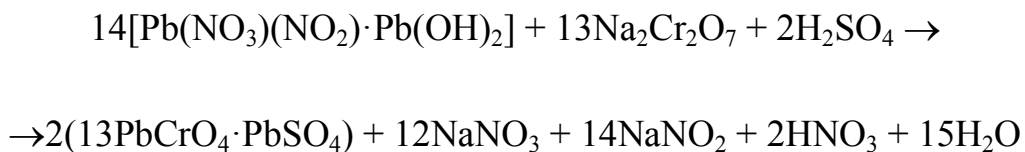
Свинцовые крона, применяемые в промышленности, в большинстве случаев, получают процессами, описываемыми следующими суммарными реакциями:

1. Получение желтого свинцового крона из среднего нитрата свинца:



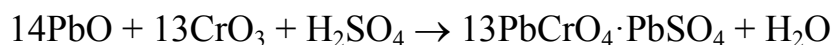
Выделяющаяся азотная кислота связывается вводимым в состав реакционной среды карбонатом кальция. Условия протекания процесса: pH = 5,5 – 6,0, температура 20—30 °C, избыток соли свинца.

2. Получение желтого свинцового крона из основного нитрат – нитрита свинца:



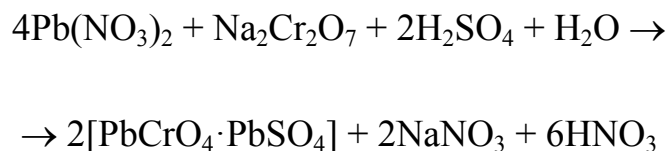
Температура 60—70 °С, рН = 5,5 – 6,0, избыток соли свинца.

3. Получение желтого свинцового крона из оксида свинца(II) и хромового ангидрида:

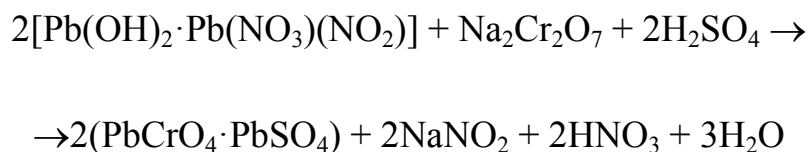


Чтобы активировать оксид свинца, добавляется небольшое количество азотной кислоты.

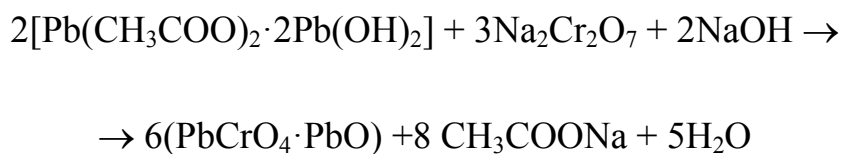
4. Получение лимонного крона из среднего нитрата свинца:



5. Получение лимонного крона из основного нитрат – нитрита свинца:



6. Получение оранжевого крона из двухосновного ацетата свинца:



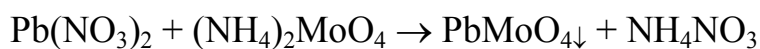
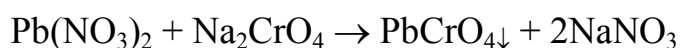
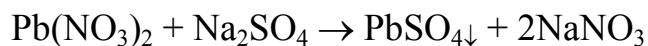
В независимости от основности используемого ацетата, получение оранжевого свинцового крона, который является оксихроматом свинца, кристаллизующимся в тетрагональной модификации, возможно лишь при pH = 9. Процесс осаждения проводят при температуре 80 – 90 °С.

Желтые и лимонные свинцовые крона применяют для получения эмалей, грунтовок, при производстве полиграфических красок, при окрашивании пластмасс и кожи, а так же при изготовлении красок, как холодного, так и горячего отверждения. Оранжевый свинцовый крон используется в основном для получения противокоррозионных грунтовок и эмалей.

Другой представитель этого класса *свинцово – молибдатный крон* по химическому составу является изоморфной смесью хромата, сульфата и молибдата свинца. Красный или оранжевый цвет свинцово – молибдатного крона обусловлен присутствием в его составе хромата свинца в тетрагональной кристаллической модификации. Обычно получают красный свинцово – молибдатный крон состава $7\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{PbMoO}_4$.

Свинцово – молибдатный крон является сейчас почти единственным неорганическим пигментом, который имеет чистый красный цвет, и широко применим для получения различных эмалей, типографских красок и для окрашивания пластмасс.

Его получают совместным осаждением хромата, сульфата и молибдата свинца:



Соосаждение с сульфатом применяется для того, чтобы исключить образование в процессе синтеза устойчивой моноклинной модификации. Соосаждение с молибдатом необходимо для осуществления полиморфного

превращения первоначального образующейся метастабильной ромбической модификации лимонного цвета в красную тетрагональную.

Цинковые крона содержат калий и по составу соответствуют формуле: $4\text{ZnO} \cdot x\text{CrO}_3 \cdot 0,2x\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, где $x = 4 - 2,5$. Цинковые крона – основные хроматы цинка, используемые для противокоррозионных грунтовок по черным и цветным металлам. Наиболее применимы трехосновный и четырехосновный хроматы цинка.

Цинковые крона производят в основном обработкой предварительно диспергированного в воде оксида цинка раствором бихромата калия, который подкисляют серной или соляной кислотой. Также, цинковые крона можно получить при обработке оксида цинка растворами хромового ангидрида или смесью хромового ангидрида и бихромата калия.

На данный момент наиболее значимыми являются грунтовочные цинковые крона (триокси- и тетраоксихроматы цинка). Хроматы цинка и калия используют для изготовления эмалей и художественных красок.

Цинковые крона хорошо растворимы в воде, также они имеют высокую реакционную способность, поэтому их нельзя применять для получения водоразбавляемых лакокрасочных материалов.

Другая группа пигментов, дающих диапазон от красного до коричневого цвета это *железоокисные пигменты*. Они могут быть как природными, так и синтетическими.

Природные железоокисные пигменты издавна используются в качестве пигментов. Окраска их минералов и пород, обусловлена наличием в их составе оксида железа (III). Цвет таких природных пигментов и другие физико – технические показатели определяются степенью гидратированности оксида, кристаллической структурой, наличием тех или иных примесей. Природные железоокисные пигменты постепенно заменяют синтетическими, из – за непостоянства их состава, и как следствие свойств. Однако, их невысокая стоимость, атмосферо- и светостойкость, химическая

инертность и нетоксичность обуславливают их довольно широкое применение и в настоящее время.

Природные железоокисные пигменты могут быть применимы для изготовления пигментированных лакокрасочных материалов на основе любых пленкообразователей. Также они используются для художественных и типографских красок, окрашивания пластмасс, строительных облицовочных и древесно – стружечных материалов. Рассмотрим важнейшие из них.

Железный сурик – это оксид железа (III) (75—87%) с примесями силиката алюминия и кварца. Пигмент, имеющий темно – красный цвет, и получаемый тонким размолотом красных железняков или прокалкой гидрогематитов, бурых железняков или болотных руд, богатых железом, с дальнейшим измельчением.

Мумия – пигмент красно – коричневого цвета, светлые сорта которого содержат 20–35% Fe_2O_3 , а темные порядка 35–70 % Fe_2O_3 . В состав мумий входят алюмосиликаты. Данный пигмент получают обжигом болотных руд, высокожелезистых бокситов и гидрогематитов с последующим размолотом и сепарацией*.

Охра – пигмент, имеющий цвет от светло – желтого до темно – желтого. Охры по химической природе представляют собой каолин (природный алюмосиликат), который окрашен гидратированными оксидами железа. Светлые охры содержат около 18 – 21% Fe_2O_3 , средние – 19 – 27%, в золотисто – желтых и темных порядка 40 – 85% оксида железа (III). Значительное влияние на цвет охры оказывают размер частиц и количество примесей, таких, как оксиды кальция и магния. При прокаливании охры ($T = 500 – 700 \text{ } ^\circ\text{C}$) происходит дегидратация и разрушение каолиновой решетки, благодаря чему пигмент приобретает красный цвет.

Умбра – коричневый пигмент, близкий по составу к охре. Коричневый цвет определяется наличием в составе умбры от 6 до 16 % MnO_2 . Данный пигмент применяют для художественных и типографских красок.

Для художественных и типографских красок применяют также *марганцовая коричневая*, являющаяся измельченной и обогащенной марганцовой рудой с содержанием оксида марганца (IV) от 10 до 20%, и *кассельская коричневая*, представляющая собой бурый уголь, который содержит оксиды железа.

Железная слюдка является противокоррозионным пигментом с частицами в виде пластинок серого цвета с зеркальным (слюдяным) блеском. Данный пигмент содержится в отходах магнитного обогащения железных руд. В составе железной слюдки > 96 % оксида железа (III). Пластины толщиной до 5 мкм и длиной до 60 мкм создают в пленке черепичное перекрытие, армируют пленку, отражают лучи и задерживают проникновение газов и воды. При более тонком измельчении железная слюдка переходит в *красный сурик*.

К *синтетическим железистоокисным пигментам* относят *желтый железистоокисный*, который по химической природе является гидратом оксида железа. Моногидрат оксида железа (III) может кристаллизоваться в трех кристаллических модификациях: α – гетит, β – метастабильная и γ – лепидокрокит. В основном в качестве пигмента применяется гетит, который не растворяется в воде и уксусной кислоте, амфотерен, легко растворяется в неорганических кислотах и хорошо растворим в горячих концентрированных растворах щелочей. Дегидратация пигмента происходит при температуре порядка 200 °С, при этом изменяются его оптические свойства. При 220 °С резко усиливается красный оттенок. Он имеет высокие пигментные свойства, отличается высокой укрывистостью и красящей способностью, атмосферостоек и светостоек. Может использоваться для эмалей и красок на основе любых пленкообразователей, которые предназначены для получения покрытий, эксплуатируемых как внутри помещений, так и в атмосферных условиях. Также нашел свое применение в резиновой промышленности, в качестве сырья для синтеза красного железистоокисного пигмента.

Желтый железоксидный пигмент получают обычно в результате гидролиза ионов Fe^{3+} в кислой среде, которые образуются в растворе при окислении ионов Fe^{2+} кислородом воздуха.

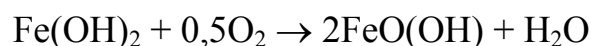
Получить продукт, который обладает пигментными свойствами, прямым осаждением гидрата оксида железа (III) из растворов Fe^{3+} невозможно, так как он неизбежно образуется в виде коллоидного осадка, поэтому процесс нужно проводить в растворе солей железа (II), осуществляя гидролиз ионов Fe^{3+} , которые получают при окислении кислородом воздуха ионов Fe^{2+} :



При осаждении многие свойства получаемого пигмента зависят от pH, регулирование которого проводится путем введения аммиака или, чаще, металлического железа. В этом случае суммарная реакция образования желтого железоксидного пигмента соответствует следующему уравнению:



Для того чтобы исключить образование коллоидного гидроксида железа синтез проводят в присутствии зародышей, которыми служит гидроксид железа (III), полученный окислением гидроксида железа (II), обычно осаждаемого аммиаком:

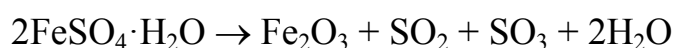


Цвет желтых железоксидных пигментов зависит от размера частиц. Пигмент с частицами менее 0,2 мкм имеет блекло – желтый цвет с зеленоватым оттенком, с частицами от 0,3 до 0,4 мкм – ярко – желтый, с частицами 0,5 – 0,8 мкм – желтый с наивысшей красящей способностью.

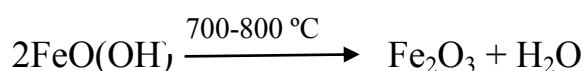
Пигмент, с размерами ≈ 2 мкм приобретает темно – желтый цвет с красноватым оттенком.

Красный железоксидный пигмент по химическому составу – оксид железа (III) гексагональной структуры (гематит). Светостоек и атмосферостоек. Используется для получения грунтовок, эмалей и красок на основе любых пленкообразователей, так же применяется для окрашивания резины, пластмасс, древесно – стружечных материалов. Цвет пигмента может изменяться от оранжево-красного до пурпурного в зависимости от размера частиц. Размер частиц оранжево-красного пигмента составляет 0,2 – 0,4 мкм, красного порядка 0,4 – 0,6 мкм, малиново – красного – 1 – 1,5 мкм, пурпурного – 2 – 3 мкм.

Красный железоксидный пигмент получают, как правило, термическим разложением железного купороса с предварительной его дегидратацией до одноводного сульфата, иначе происходит спекание конечного продукта:



При температуре порядка 700 – 725 °С получается красно – оранжевый пигмент, при температуре 730 – 780 °С – пигмент красного цвета, а при температуре 850 °С – пигмент пурпурно – фиолетового цвета. Красный железоксидный пигмент получают и при дегидратации желтого:



Для получения красного железоксидного пигмента также используется и осадочный способ, сходный по способу получения желтого [4, 13].

4.3.2 Синие и зеленые пигменты

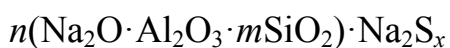
В данную цветовую группу декоративно – защитных неорганических пигментов входят такие пигменты как *ультрамарин*, *железная лазурь* («*милори*»), *оксид* и *гидроксид хрома*, а также *смешанные зелени* разных оттенков, которые представляют собой механические смеси синих и желтых пигментов. Зеленые пигменты *медянка* (основной ацетат меди) и основные *медно – мышьяковые зелени*, которые применялись ранее, больше не производятся из-за их высокой токсичности.

Кобальтовые пигменты, такие как синие $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, CoSnO_4 (*цериулеум*), зеленые $\text{CoO} \cdot \text{ZnO}$ и фиолетовые $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$, вследствие их высокой стоимости используются только для художественных красок. Синие титанаты кобальта $n\text{CoO} \cdot m\text{TiO}_2 \times \text{Al}_2\text{O}_3$ и зеленые титанаты хрома $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{TiO}_2$ в промышленном масштабе пока что не производятся. Их применяют для термостойких и художественных красок. Ограниченное применение находят малоукривистые марганцовые голубые и фиолетовые пигменты — изоморфные смеси манганата, сульфата и оксида бария $\text{Ba}_3(\text{MnO}_4)_2 \cdot n\text{BaSO}_4 \times \text{BaO}$. Высококачественные органические фталоцианиновые пигменты постепенно вытесняют неорганические синие и зеленые пигменты.

Рассмотрим наиболее распространенные пигменты этой группы.

Ультрамарин представляет собой синтетический алюмосиликат натрия с включением полисульфидов натрия $2(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2) \cdot \text{Na}_2\text{S}_4$. Как уже рассматривалось в Главе 1, существует и природный ультрамарин, который получали из лазорева камня.

Ультрамарин может быть белым, зеленым, синим, фиолетовым и красным. Наибольшей популярностью пользуется высококремнистый ультрамарин насыщенного синего цвета. Все пигменты имеют одинаковую кристаллическую решетку и отвечают общей формуле:



где $n = 2 - 3$; $m = 2 - 3$; $x = 1 - 5$.

Цветовая характеристика будет зависеть от полисульфидов натрия.

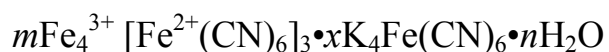
Ультрамарин не обладает противокоррозионными свойствами, он малоукрывистый, но термо- и светостоек. Фотоактивен, поэтому может вызывать меление покрытий, из-за этого данный пигмент непригоден для атмосферостойких покрытий. Устойчив к щелочам, однако разрушается кислотами с выделением сероводорода. Безвреден. Широко используется для подсинивания – устранения желтого оттенка белых лакокрасочных покрытий, строительных материалов, пластмасс, текстиля, бумаги, сахара и других материалов. Основное количество ультрамарина расходуется при получении строительных материалов порядка 33%, пластмасс – 23% и различных красок около 32%.

Красящая способность ультрамарина зависит от дисперсности, поэтому с уменьшением среднего размера частиц с 2,5 до 0,2 мкм красящая способность увеличивается вдвое. В зависимости от назначения выпускаются различные марки ультрамарина с размером частиц от 0,2 до 40 мкм.

Осуществление процесса производства ультрамарина происходит термическим способом в две стадии. Тонкоизмельченную шихту, которая состоит из алюмосиликата – каолина $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, аморфного диоксида кремния, соды, серы, кокса или битума, брикетируют и подвергают восстановительному обжигу без доступа воздуха. При температуре 450 °С образуются полисульфиды и удаляется вода, затем при 780 – 800 °С получается промежуточный продукт – зеленый ультрамарин, имеющий примерный состав: $\text{Na}_8\text{Al}_4\text{Si}_6\text{S}_4\text{O}_{24}$. При окислительном обжиге (на второй стадии), который идет при доступе воздуха и температуре 450 °С происходит удаление избытка серы и превращение зеленого ультрамарина в синий. Данный процесс производят последовательно в двух вращающихся

барабанных печах непрерывного действия. Обожженный полуфабрикат подвергается мокрому размолу, отмыванию от водорастворимых солей, сепарированию и сушке.

Другой представитель рассматриваемой цветовой группы *млори* – *железная лазурь*. Представляет собой смешанный ферроцианид железа (III) и щелочного металла (K, Na) или иона-аммония:



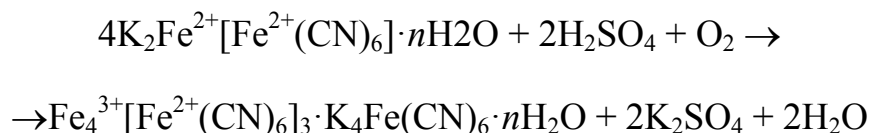
В зависимости от условий осаждения и последующей обработки получают этот пигмент разного состава и, соответственно, свойств. На практике применяют темную, среднюю и светлую лазурь.

Темная лазурь жесткая, трудно смачивается и диспергируется, в лессирует и, всплывая, дает зеркальное отражение желто – красных лучей («бронзирует»). Светлая лазурь в воде не растворяется, недовита, имеет высокую красящую способность, светостойкость и атмосферостойкость. Устойчива к нагреванию до температуры в 180 °С, однако с повышением температуры разлагается, при 280 °С – мгновенно, с выделением оксида железа (III), NH₃ и ядовитого циановодорода. Обладает стойкостью к воздействию кислот, но легко разлагается даже самыми слабыми щелочами, превращаясь в ферроцианид калия и гидроксид железа грязно – желтого цвета (ржавчину). Железная лазурь находит широкое применение для изготовления различных красок, эмалей, смешанных зеленей.

Синтез железной лазури проводят осаждением из растворов ферроцианида калия и сульфата железа в кислой среде так называемого «белого теста»:



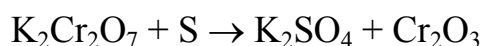
Полученное «белое тесто» окисляют кислородом воздуха, бихроматом калия или хлоратом калия (бертолетовой солью).



Чтобы получить более ценную светлую лазурь, «белое тесто», длительное время кипятят в кислой среде, не отделяя от маточного раствора, добавляя соляную кислоту. При этом кристаллы начинают расти с 0,01 до 0,2 – 0,4 мкм. После окисления осадок лазури многократно промывают от водорастворимых солей и кислот, сушат или отбивают воду, добавляя ПАВ. Без добавления ПАВ (флокулянтов) железная лазурь очень плохо отфильтровывается. Железную лазурь очень трудно диспергировать, так как при сушке происходит фазовое срастание частиц, и чем меньше размеры частиц, тем больше идет срастание.

Оливково-зеленый цвет краске можно придать с помощью пигментного *оксида хрома*, содержащего 99,5 % Cr₂O₃. Он отличается очень высокой атмосферо-, свето- и термостойкостью, устойчив к действию кислот и щелочей, совместим со всеми пигментами и пленкообразователями. Обладает высокой укрывистостью, но абразивен и трудно диспергируется. Используется обычно с наполнителями для любых видов красок и эмалей, в особенности для термостойких и маскировочных красок.

Пигментный оксид хрома получают термическим способом – восстановлением дихромата калия серой, углеродом или хлоридом аммония при температуре в 800 – 900 °С по реакции:



Полученный продукт имеет тусклый зеленый цвет. По гидроксидному способу хроматы и бихроматы калия или натрия в водных растворах восстанавливают органическими веществами в автоклаве под давлением в 2 – 2,5 МПа и температуре 130 – 150 °С. Гидроксид хрома отфильтровывают, промывают и прокаливают во вращающихся барабанных печах. При температуре 600 °С получают высокодисперсный продукт темно – зеленого цвета; при 900 °С он приобретает оптимальные размеры частиц, высокие

пигментные свойства и яркий зеленый цвет. Полученные по любому способу продукты подвергают промывке, сушке и измельчению.

Гидроксид хрома – Изумрудная зелень – $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n = 1,5 - 2,5$, которая отличается красивым светло – изумрудно – зеленым цветом. Большая часть воды адсорбционна и может быть удалена, однако 1/3 воды является гидратной и при её удалении при 200 °С происходит изменение цвета на темно – оливковый.

Изумрудная зелень является свето– и атмосферостойкой, имеет устойчивость к слабым кислотам и щелочам. Известны два вида изумрудной зелени: α – форма – аморфная с крупными прозрачными частицами, размеры которой колеблются в пределах от 1 до 10 мкм, неукривистая (лессирующая); и кристаллическая – γ – форма, имеет хорошую укривистость, высокодисперсная, при 320 °С переходящая в α – форму.

Прокаливая бихромат калия с борной кислотой при 550 – 600 °С, получают аморфную изумрудную зелень, а кристаллическую изумрудную зелень получают восстановлением хроматов в растворах химическими восстановителями при давлении порядка 200 – 300 МПа и температуре 350 °С или же при восстановлении хроматов водородом при давлении в 105 МПа и температуре 300 °С по реакции:



Полученные продукты промывают, сушат и размалывают [4, 13].

4.3.3 Смешанные зеленые пигменты

Механически смешанные или совместно осажденные желтые с синими пигменты из –за субтрактивного смешения цветов имеют зеленую окраску. Используя различные желтые пигменты и меняя соотношение желтых и синих пигментов, получают широкую гамму насыщенных тонов и оттенков от светло – салатных до темно – оливковых.

Наиболее широкое применение имеют смеси свинцовых кронов с железной лазурью во всех видах красок, кроме водоразбавляемых и строительных по штукатурке. Светлые зелени содержат около 3 – 15% (масс.), а темные 18 – 25% (масс.) железной лазури. Применяются цинковые крона, железнооксидные и другие желтые пигменты. Цинковые зелени, имеющие светло – зеленый цвет, с железной лазурью постепенно темнеют вследствие разложения железной лазури под действием слабощелочных гидратов оксида цинка. Используя вместо железной лазури органический пигмент – фталоцианиновый синий, можно синтезировать зелени, которые будут пригодны для применения в щелочных средах.

Противокоррозионные свойства, атмосферо–, свето– и термостойкость зависят от свойств исходных, взятых для смесей пигментов. Укрывистость смешанных зеленых пигментов очень большая – порядка 7 – 15 г/м², красящая способность также высокая, поэтому они часто применяются в смеси с 25, 50 и 75 % (масс.) белыми наполнителями.

Основным недостатком смешанных зеленых является их склонность к расслоению в эмалях и сырых пленках. Менее плотные и плохо смачиваемые синие пигменты мигрируют – всплывают вследствие флотации, а тяжелые свинцовые крона оседают. Для того чтобы устранить расслаивание вводят ПАВы – стеарат кальция или силиконовые масла.

Существуют три способа изготовления смешанных зеленых:

- 1) механическое смешение сухих пигментов и наполнителей и совместное их измельчение;
- 2) смешение водных суспензий промытых пигментов с последующим совместным фильтрованием, сушкой и измельчением;
- 3) осаждение – синтез свинцового крона в свежесозданной окисленной, но еще не промытой суспензии железной лазури. При этом можно получить легкодиспергируемый пигмент с высокими физико – техническими свойствами.

В настоящее время первым и вторым способом производят смешанные зелени на основе суспензии фталоцианинового пигмента [4, 13].

Контрольные вопросы:

2. От чего зависят оптические свойства пигментов?
3. Опишите три основных метода синтеза пигментов.
4. Объясните, от каких основных параметров зависит чернота технического углерода.
5. Перечислите основные достоинства технического углерода как пигмента.
6. Перечислите наиболее распространенные белые пигменты. Чем обусловлен широкий спектр их применения?
7. Укажите принципиальные отличия анатазной модификации диоксида титана от рутильной.
8. Опишите и сравните сульфатный и хлоридный способы получения диоксида титана.
9. Чем определяется цветовая гамма кронов?
10. Каковы существенные недостатки свинцовых кронов?
11. С помощью каких приемов можно регулировать цвет и оттенок свинцовых кронов?
12. Укажите чем обусловлено разнообразие железистоокисных пигментов?
13. Опишите способ получения пигментных железистоокисных пигментов.
14. От чего зависит цвет железистоокисных пигментов?
15. На каком принципе смешения, аддитивном или субтрактивном, основан синтез смешанных зеленых пигментов?
16. Укажите основные различия темной и светлой железистой лазури.

Библиографический список к главе 4

1. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов [Текст]/ Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 757 с.
2. Ермилова, П. И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы [Текст]/ П. И. Ермилова, Е. А. Индейкин, И. А. Толмачев. – Л.: Химия, 1987. – 200 с.
3. Кудрявцев, Б.Б Управление цветом пигментированных материалов [Текст]/ Б.Б. Кудрявцев, Е.Б. Манусов, В.В. Федотов. – М.: Химия, 1987. -160с.
4. Михеев, В.В. Химия красителей и крашения [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Михеев, М.М. Миронов, В.Х. Абдуллина. — Электрон. дан. — Казань: КНИТУ, 2009. — 89 с. — Режим доступа: <https://e.lanbook.com/book/13362>. свободный (дата обращения: 03.09.2018).

Глава 5. Характеристики и свойства пигментов различного назначения

5.1 Пигменты общего назначения

Пигменты общего назначения в основном используются для придания цвета различным материалам: лакокрасочным покрытиям, пластмассам, декоративным и художественным краскам, строительным материалам и т.д.

В состав лакокрасочных материалов, кроме пигментов, входят пленкообразующие вещества, разбавители, сиккативы, отвердители и т.д.

В качестве пленкообразующего вещества часто используют олифы.

Олифы – это пленкообразующее вещество на основе растительных масел, подвергнутых термообработке.

Олифы могут быть натуральными, полунатуральными и искусственными. Натуральные олифы состоят только из переработанных растительных масел и веществ, ускоряющих их высыхание – сиккативов. В состав полунатуральных и искусственных олиф также входят органические растворители, типа скипидара и уайт-спирита, которые регулируют вязкость олиф.

Олифы применяют как самостоятельно, например, при грунтовании поверхности перед окраской, так и в смеси с пигментами для получения красочных лакокрасочных покрытий. На основе натуральной олифы, путем смешения и растирания с пигментом, получают густотертые краски пастообразной консистенции, которые непригодны для непосредственного применения. Перед употреблением их разводят до требуемой вязкости, добавляя искусственную олифу, а также растворители и некоторое количество сиккатива.

Смешивая смеси пигментов с наполнителем в олифе, масле, эмульсии, латексе, образующаяся после высыхания непрозрачная однородная пленка называется краской.

Современная промышленность выпускает громадный ассортимент красок, которые в зависимости от типа пленкообразующего вещества делят на следующие группы:

1. Масляные;
2. Эмалевые;
3. Водоэмульсионные;
4. Порошковые;
5. Клеевые (казеиновые и др.);
6. Художественные.

1. *Масляные краски* представляют собой суспензии пигментов в олифах на основе высыхающих и полувсыхающих растительных масел. По цвету пигментов их разделяют на белила и цветные масляные краски, а по консистенции - на густотертые и готовые к употреблению.

2. *Эмалевые краски* представляют собой высокодисперсные суспензии пигментов в лаках. Их называют также лаковыми красками. Получают их замешиванием и растиранием пигментов олифой или лаком, а затем разведением полученной пасты масляным или иным лаком. Их основным достоинством является возможность получения блестящей поверхности.

Эмалевые краски подразделяют на подгруппу в зависимости от вида лака, взятого для их приготовления. Наиболее распространены масляные эмалевые краски, алкидные, мочевиноалкидные, меламиноалкидные эмали и нитроэмали. Менее распространены эпоксидно-полиамидные и полиуретановые эмали, отверждающиеся при комнатной температуре, а также кремнийорганические эмали. Последние дают влагостойкие покрытия с особо водоотталкивающими свойствами.

3. *Водоэмульсионные краски* это суспензии пигментов вместе с наполнителями в водных эмульсиях пленкообразующих веществ. Они, как правило, содержат пластификаторы и функциональные добавки: эмульгаторы, диспергаторы пигментов и наполнителей, загустители,

тиксотропные добавки, консерванты и ингибиторы, предотвращающие коррозию металлических поверхностей.

Водоэмульсионные краски обладают многими достоинствами. Они имеют слабый запах, неопасны и быстро высыхают. Пленки их обладают достаточно высокой атмосферостойкостью, хорошей адгезией к древесине, бетону, кирпичу и даже к старым покрытиям без специальной подготовки поверхности. Особенностью пленкообразования эмульсионных красок является самослипание частиц пленкообразователя после испарения воды. Однако, получаемые при этом высохшие пленки пористые и матовые, в отличие от пленок масляных и эмалевых красок.

4. Порошковые краски – многокомпонентные дисперсные системы, в которых роль дисперсной среды выполняет не жидкости (вода/растворители), а воздух. Эти материалы, формируют покрытия при нагревании. Считается, что порошковые краски это конечный продукт эволюции красящих материалов, который является достойной альтернативой классическим краскам. Благодаря тому, что в порошковых красках в качестве дисперсионной среды выступает воздух, их применение становится экологически и экономически выгодным.

В зависимости от типа пленкообразователя порошковые краски делят на термопластичные и терморезактивные.

Термопластичные образуют покрытия без химических превращений, в основном за счет сплавления частиц и охлаждения расплавов. Получаемые из них пленки обратимы-термопластичны и нередко растворимы. Их состав соответствует составу исходного материала.

Терморезактивные порошковые краски формируют покрытия в результате сплавления частиц и последующих химических превращений. Такие покрытия необратимы, неплавки и нерастворимы. Их химический состав обычно существенно отличается от состава исходных красок. Первоначально в промышленности преобладал выпуск термопластичных красок, затем объем производства красок на терморезактивных пленкообразователях резко

возрос и в настоящее время в различных странах составляет до 80 % общего выпуска порошковых лакокрасочных материалов.

Для получения однородной по составу, макро- и микроструктуре порошковой краски, компоненты смешивают в расплаве, при температуре, превышающей температуру текучести пленкообразователя.

При таком смешении наряду с гомогенизацией материала протекают процессы дезагрегации твердых частиц, их смачивания расплавом пленкообразователя и стабилизации. В отличие от жидких красок диспергирование компонентов порошковых составов осуществляется в высоковязких средах, при повышенных температурах в отсутствие третьего компонента растворителя или воды. Вязкая среда благоприятствует разрушению агрегатов и стабилизации дисперсий, но затрудняет смачивание поверхности образующихся частиц. Смачивание улучшается при введении ПАВ, низкомолекулярных полярных пластификаторов и модифицирующих веществ.

Способом смешения компонентов в расплаве могут быть получены порошковые составы из любых твердых пленкообразователей. Однако этот процесс многостадийен и требует применения дорогого и сложного оборудования; кроме того, после сплавления компонентов возникает необходимость проведения энергоемкой операции – измельчения сплавов.

Пигменты и наполнители в порошковых красках выполняют в основном те же функции, что и в жидких. Их вводят для придания необходимого цвета, улучшения защитных качеств, направленного изменения механических, электрических, теплофизических и других свойств покрытий. С помощью пигментов и наполнителей одновременно можно влиять и на показатели исходных порошковых красок сыпучесть, склонность к электризации, способность к нанесению на поверхность теми или иными способами и др.

Как правило, не существует серьезных ограничений при выборе пигментов и наполнителей для порошковых красок общего назначения, поэтому используют пигменты как неорганического, так и органического

происхождения, в том числе чешуйчатые (алюминиевая пудра, бронзы, графит, молотая слюда). Наполнителями могут быть и полимеры, например полифторолефины, полиэтилен, полипропилен, полиамиды. Волокнистые наполнители типа асбеста неудобны для применения особенно в красках, используемых в защитно-декоративных целях. Большинство неорганических пигментов обладает хорошей термостойкостью и удовлетворительной свето- и атмосферостойкостью, но цветовая гамма этих пигментов ограничена, и не всегда представляется возможным получить покрытия ярких, сочных цветов. Тогда как органические пигменты более разнообразны по цвету. Кроме того они в основном нетоксичны, но уступают неорганическим пигментам по термостойкости и нередко атмосферостойкости. Термостойкость (способность выдерживать нагревание в течение 20 мин) большинства органических пигментов, применяемых в полимерных композициях, лежит в пределах 210-250 °С, поэтому при их использовании нужно строго придерживаться температурных режимов формирования покрытий.

5. *Клеевые красочные составы* представляют собой суспензии пигментов и наполнителей в водных клеевых растворах. В качестве пленкообразующего этих составов применяют костный, мездровый, крахмальный и мучной клеи, а также карбоксиметилцеллюлозу и др. Обычно для клеевых красочных составов применяют сухие клеевые краски, представляющие собой смесь пигментов с наполнителями, как правило, мелом. Водную пасту пигментов и мела смешивают с клеевым раствором и разбавляют водой до требуемой консистенции. Однако клеевые красочные пленки недостаточно устойчивы к воздействию воды, их можно смыть горячей водой [14, 15].

6. *Художественные краски* делят на пять основных видов: масляные, акварельные, гуашевые, темперные и акриловые.

Масляные художественные краски готовят смешением пигмента со связующим веществом, в качестве которого может использоваться льняное или ореховое масло, пчелиный воск или мастикс*. Для создания ярких

цветов, концентрация пигментов в масляных красках должна быть, как правило, высокой.

Для получения акварельных красок пигмент со связующим смешивают, перетирают и сушат. В роли связующего используют смолу сенегальской акации. Поскольку акварельные краски должны отличаться прозрачностью, то добавляемый в них пигмент должен быть мелкодисперсным.

Состав гуашевых красок аналогичен акварельным. Но, поскольку, гуашь непрозрачная краска, то для повышения укрывистости в неё добавляют некоторое количество белил.

Темперные краски представляют собой эмульсию пигмента и связующего: яичный белок, казеин (белок молока), масло, ПВА или воск, которые комбинируют между собой.

Акриловые краски, в отличие от вышеперечисленных, содержат искусственные связующие компоненты, и, как следует из названия, это полиакрилаты.

К пигментам, используемым в художественных красках, применяют повышенные требования. Они должны обладать высокой интенсивностью, яркостью, насыщенностью, укрывистостью и устойчивостью к выцветанию [16].

5.2 Пигменты для противокоррозионных лакокрасочных материалов

Пигменты в лакокрасочных покрытиях выполняют не только декоративную роль, но и защитную, в частности, защиту от коррозии.

Известно, что во всякой лакокрасочной пленке вследствие наличия микроскопических пор, водяные пары из атмосферного воздуха могут диффундировать через пленку к поверхности металла. Часть паров задерживается и вызывает ее набухание, а также ведет к коррозии

металлической поверхности. Для уменьшения проницаемости лаковой пленки и защиты от коррозии в неё вводят пигменты.

По противокоррозионным свойствам выделяют три группы пигментов (табл. 5.1).

Способность пигмента противостоять коррозии объясняется торможением процессов электрохимической коррозии за счет выделения пигментом ионов, способствующих образованию пассивирующих слоёв на металлической поверхности. При этом скорость коррозии металла резко уменьшается, а покрытие при прочих равных условиях приобретает повышенные защитные свойства.

Таблица 5.1

Классификация пигментов по отношению их к коррозии

Название	Ингибитивные	Нейтральные	Стимуляторы
Отношение к коррозии	защищают металлическую поверхность от коррозии, даже если лакокрасочная пленка сильно повреждена	Не обладают противокоррозионной защитой	Ускоряют процесс коррозии
Примеры пигментов	Цинковые и свинцовые крона; фосфаты цинка, хрома, алюминия; алюминиевая пудра, цинковая пыль и др.	Титанат свинца; литопон; хроматы свинца, бария и др.	Графит; сажа и др.

Одним из основных свойств противокоррозионного пигмента является его растворимость в воде и кислотность его водной вытяжки.

Для антикоррозионных пигментов, представляющих собой металлические порошки (алюминиевая пудра, цинковая пыль и т.д.) важна электроотрицательность применяемых металлов. Чем меньше значение

электроотрицательности, тем легче элемент отдает электроны, т.е. окисляется. Для железа значение электроотрицательности составляет 1,8, а значит все элементы с меньшим значением электроотрицательности будут создавать электрохимическую защиту, т.к. если существует контакт между железом и менее электроотрицательным металлом, последний будет окисляться в первую очередь.

В настоящее время разрабатываются и производятся новые антикоррозионные составы, комбинацией пигментов с различными видами антикоррозионной защиты [17].

5.3 Пигменты – наполнители

Наполнители лакокрасочных материалов – это высокодисперсные вещества неорганического происхождения, которые вводятся в состав непрозрачных ЛКМ. Как и пигменты, наполнители не растворяются в лаках, воде, олифах и других дисперсионных средах. В отличие от пигментов, наполнители характеризуются низким показателем преломления: от 1,4 до 1,75. Большинство материалов, используемых в качестве наполнителей, белого цвета либо слегка окрашены.

Введение в лакокрасочный материал наполнителей преследует две цели:

- придание особых свойств самому ЛКМ и готовому покрытию;
- удешевление (снижение себестоимости) лакокрасочного материала за счет замены дорогого пигмента более дешевыми наполнителями.

В сочетании с органическими пленкообразующими веществами наполнители не могут давать непрозрачные покрытия. Это обусловлено их низким показателем преломления. В таких случаях наполнители используются в тандеме с пигментами, вернее, как добавки к пигментам, а их количество может достигать 80% от общей пигментной массы лакокрасочного материала. Количество наполнителя, который можно ввести

в систему, как ни странно, определяется показателями пигментов. А именно, укрывистостью и интенсивностью. Чем выше эти показатели, тем большее количество наполнителя можно добавить в ЛКМ.

Наполнители оказывают большое влияние на свойства красок, шпатлевок и других ЛКМ, в которых они используются. В частности, воздействуют на их реологические свойства. Они увеличивают тиксотропность, стабильность и вязкость (выступают в качестве загустителей), а также удельный вес.

Для того чтоб эффективно использовать наполнители в тандеме с пигментами, они должны отличаться высокой дисперсностью, даже выше, чем у самих пигментов. Кроме того, иметь небольшую твердость и плотность, низкую маслосмолемкость и высокую белизну. Не стоит забывать и о доступности материала и его дешевизне.

Наполнитель в большинстве случаев является целевой добавкой. Вводя в лакокрасочный материал наполнитель, можно придать ему матовость, огнестойкость, кислотостойкость, снизить скольжение. Благодаря наполнителям ЛКМ повышается водостойкость и атмосферостойкость защитного покрытия, увеличивается его адгезия к основной поверхности.

В вододисперсионных лакокрасочных материалах наполнители используются в качестве белых пигментов. Во время процесса испарения воды пространство между отдельными фракциями пигмента заполняет воздух, показатель преломления которого – единица. В результате образуется непрозрачный, т.е. кроющий защитный слой.

Различают наполнители синтетического и природного происхождения. Для лакокрасочной промышленности используются:

- соли (силикаты, карбонаты, сульфаты);
- оксиды;
- гидроксиды.

Карбонаты в лакокрасочной промышленности получили очень широкое распространение. Среди наполнителей карбонатов можно выделить

магнезит (карбонат магния), мел природного происхождения и осажденный, кальцит (карбонат кальция), карбонат бария (или витерит), доломит (карбонат магния и кальция). Все эти вещества химически активны по отношению к пленкообразующим, в состав которых входят карбоксилы. Благодаря этому лакокрасочные материалы на их основе формируют покрытия, обладающие высокими защитными свойствами, хорошей устойчивостью к воздействию агрессивной коррозионной среды, в том числе влаги. Химическая активность оказывает благотворное влияние и на твердость защитного слоя. Но есть недостатки: повышается вязкость лакокрасочного материала, он быстрее загустевает, кроме того, становится менее стабильным, что значительно уменьшает его гарантийный срок хранения.

Среди наполнителей для лакокрасочных материалов наиболее широкое распространение получил *карбонат кальция*, т.е. осажденный либо природный мел, мрамор, известняк. Карбонат кальция с крупнокристаллической структурой называют кальцитом. Получают кальцит путем тщательного измельчения мрамора. Если же структура мелкокристаллическая – это уже не кальцит, а мел.

Наполнитель природного происхождения содержит от 95,5% до 99% самих, собственно, карбонатов кальция (CaCO_3), все остальное – примеси. Примесями могут являться соединения кремния, окислы алюминия и железа, карбонат магния и т.п. В состав же осажденного мела, т.е. искусственного происхождения, вышеуказанных примесей входит намного меньшее количество, но присутствуют водорастворимые фракции.

Способы получения природного и синтетического карбонатов кальция существенно отличаются друг от друга. Наполнитель лакокрасочных материалов природного происхождения получают путем измельчения мрамора или известняка с дальнейшей сепарацией. Мел можно отмучивать в специальных водных отстойниках. Процесс модификации реализуют во время измельчения материала.

Осажденный мел производят из известняка или же он может являться побочным продуктом других химических производств. Чтоб получить осажденный мел из известняка, исходный продукт необходимо подробить и обжечь. Далее полученный состав гасят водой и добавляют карбонат натрия или пропускают диоксид углерода. Из состава полученного осажденного мела убираются примеси, которые растворяются в воде. Для этого мел отмывают, затем высушивают и измельчают до необходимых размеров фракций. Часто после измельчения мел подвергают модифицированию жирными кислотами либо мылами. Карбонаты кальция, которые были модифицированы, хорошо совмещаются с пленкообразователями синтетического происхождения.

Природные карбонаты кальция значительно отличаются от искусственных продуктов. Синтетические вещества более мелкодисперсные. Размер их частиц может составлять 0,05-0,35 мкм. Карбонаты кальция природного происхождения характеризуются фракцией покрупнее – от 1 до 50 мкм. От степени дисперсности порошка карбоната кальция зависит маслосъемность наполнителя лакокрасочных материалов. Синтетический мел имеет большую маслосъемность, в сравнении с природными продуктами.

Карбонат кальция широко используется не только в лакокрасочной промышленности, но и других отраслях, таких, как бумажная, полиграфическая, резиновая и т.п.

Мел часто применяется (как пигмент белого цвета) в производстве водоэмульсионных лакокрасочных материалов, для изготовления эмалей специального назначения (типа «муар*» и др.), антикоррозионных грунтовочных составов. Кальцит используется для получения атмосферостойких покрытий. Химически осажденный (синтетический) мел, благодаря своему мелкодисперсному составу, необходим для улучшения реологических свойств, т.к. предотвращает стекание ЛКМ по вертикальным поверхностям.

Силикаты – наиболее разнообразная группа наполнителей ЛКМ. К данной группе относятся: природный силикат кальция (волластонит), алюминия-натрия-калия-магния (прокаленные глины и бентонит), магния (асбест и тальк), алюминия-кальция-натрия (лабрадорит), силикаты алюминия (осажденный силикат, каолин), алюминия-калия (слюда). В производстве лакокрасочных материалов наиболее востребованными являются слюда, тальк и каолин.

Слюда представляет собой алюмосиликат калия. Цвет слюды – белый или немного подкрашенный примесями железа. Отличительной особенностью слюды, как наполнителя лакокрасочных материалов, является пластинчатая форма ее частичек, которая не меняется даже в процессе сильного измельчения.

Слюда, как и карбонат кальция, бывает как природного, так и синтетического происхождения. При этом синтетическая слюда способна выдерживать большие термические напряжения, не меняя при этом свою структуру, т.е. не разрушаясь. Слюда, полученную синтетическим путем, часто вводят как наполнитель в состав термостойких ЛКМ. Именно слюда придает краскам термическую, коррозионную стойкость, а также устойчивость к ультрафиолетовому излучению и механическим повреждениям. Синтетическую слюду получают путем плавления в электрических печах при температуре 1370°C смеси диоксида кремния, оксидов алюминия и магния, силикофторида калия и ортоклаза (один из видов полевого шпата). Природную слюду производят путем сухого или мокрого измельчения калиевой слюды (мусковита).

При использовании слюды в качестве наполнителя лакокрасочных материалов, краски и т.п. при длительном хранении не образуют плотных трудноразмешиваемых осадков. Благодаря слюде, ЛКМ лучше ложится на защищаемую поверхность, улучшается сцепление покрытия с подложкой, эластичность защитного слоя и стойкость к атмосферной коррозии. Слюда

часто вводят, как наполнитель, в состав красок на водной основе, в электроизоляционные покрытия.

Тальк – это силикат магния, мягкий белый порошок, немного жирноватый на ощупь. Частицы талька могут иметь игольчатую либо волокнистую структуру. В состав талька часто входят окислы железа, кальция или алюминия, которые немного окрашивают его или придают сероватый оттенок. Получают тальк путем дробления талькомагнезита или талькита с последующей классификацией. Если необходим микронизированный тальк – проводится дополнительная обработка в струйных мельницах.

Тальк хорошо смачивается и формирует дисперсии с пленкообразующими веществами. Обладает химической инертностью и придает ЛКМ структурную вязкость. Краска на основе талька отличается повышенной стойкостью к царапанию и истиранию, атмосферостойкостью.

Каолин – это белый порошок с пластинчатой формой частиц. Гидратированный силикат алюминия, т.е. каолин, характеризуется амфифильностью. Каолин хорошо смачивается неполярными жидкостями органического происхождения и водой. Процесс получения наполнителя лакокрасочных материалов каолина включает в себя несколько стадий: дробление и тщательное измельчение, обогащение и классификация.

Каолин является составной частью многих композиций: порозаполнителей и шпатлевок, красок на масляной и вододисперсионной основах. А также полуматовых и матовых антикоррозионных защитных слоев.

Среди *сульфатов* можно выделить сульфаты кальция и бария синтетического и природного происхождения: осажденный сульфат кальция, природный гипс и барит, осажденный бланфикс. В качестве наполнителя для лакокрасочных материалов широко используется природный сульфат бария (барит).

Барит – это тот же самый тяжелый шпат белого или светло серого цвета, который подвергался тонкому измельчению. В связи с присутствием в материале посторонних примесей (железа и других), барит может быть немного окрашен. Для придания наполнителю белизны сульфат бария отбеливают. Отбелка проводится двумя способами. Первый вариант предусматривает обработку материала при температуре 60°С кислотами минерального происхождения (азотной, серной, фосфорной, соляной). Во время проведения данной операции происходит растворение посторонних включений. Далее барит отмывают, дробят, классифицируют, сушат и еще раз тщательно измельчают. Второй способ отбелки заключается в нагревании природного барита до температуры, при которой материал растрескивается, высвобождая за счет термического расширения примеси (это порядка 600 – 700°С). Затем проводят разделение элементов (фракционирование) и последующую обработку, как в первом способе.

Барит – химически инертен, поэтому используется в производстве специальных химически стойких лакокрасочных материалов. Сульфат бария входит в состав красок, шпатлевок, грунтовок на масляной основе.

Сульфат бария синтетического происхождения – бланфикс. Среди всех наполнителей отличается самой высокой степенью белизны. Бланфикс – это высокодисперсный и химически инертный материал, который получают путем осаждения. Бланфикс не так часто используется, как барит, что обусловлено его более высокой стоимостью. Материал включают в состав красок (также типографических) [18].

5.4 Пигменты специального целевого назначения

5.4.1 Термохромные (термочувствительные) пигменты

Термохромные (термочувствительные) пигменты – это пигменты, способные менять свой цвет под воздействием разных температур.

Первоначальное применение термочувствительной краски, содержащей соответствующий пигмент, было основано на окрашивании различных деталей производственных установок или машин (например, подшипников), которые подвержены перегреву. Нанося сигнальные знаки на детали, находящиеся в местах недоступных для определения их нагрева, можно на расстоянии визуально зафиксировать степень их нагрева по изменению цвета термохромной краски.

В настоящее время применение термохромной краски несет различный декоративный эффект и применяется в различных областях, начиная от покраски автомобилей и заканчивая производством сувенирной продукции. Такую краску наносят на кружки в виде различных рисунков, которые появляются или исчезают при попадании в них горячего напитка (рис. 5.1).



Рис. 5.1. Термохромная краска на кружках

Нанесенная на тару с охлажденными напитками такая краска будет сигнализировать о степени охлаждения. Аналогичное применение она находит при нанесении на детские товары, в качестве индикаторов на игрушках для купания. Все более популярным становится использование такой краски для окрашивания автомашин. Кроме декоративного эффекта такое покрытие кузова уменьшает степень нагревания металлических конструкций в жаркую погоду, особенно на автомашинах темного цвета.

Активным компонентом в составе термохромной краски является термохромный (термочувствительный) пигмент, в качестве которых могут использоваться различные химические соединения, содержащие, как правило, кристаллизационную воду.

Например, более сорока лет назад применялись двойные йодные соли меди и ртути. При повышении температуры эти соли изменяют свой цвет за счет перехода двойной соли из одной кристаллической структуры в другую. При охлаждении восстанавливаются исходная и стойкая при пониженных температурах структура и первоначальный цвет. Основным недостатком такого пигмента является наличие ядовитой ртути, поэтому в настоящее время практически не используется. Другой пример – это соединения солей кобальта и никеля с гексаметилентетрамином, которые при нагревании теряют кристаллизационную воду, что приводит к изменению цвета, а при охлаждении снова поглощают влагу из воздуха и исходный цвет восстанавливается. Основным недостатком применения подобных соединений, является небольшой интервал изменения температур.

Благодаря современным технологиям для создания термохромных пигментов и красок на их основе применяют технологию микрокапсулирования, которая позволяет варьировать температурные интервалы применения данных красок.

Современные способы микрокапсулирования основаны на использовании различных физико-химических и механических процессов, в результате которых происходит диспергирование пигментов и формирование на их мельчайших частицах оболочек из пленкообразующих композиций, так называемых капсул. Оболочки формируют, как правило, из различных органических соединений.

Например, применяют меламиноформальдегидную смолу и поливиниловый спирт, пространственно сшитые соответственно аммонийной солью сополимера бутилакрилата с метакриловой кислотой и ортоборной кислотой, образующих взаимопроникающие сетки. Образующийся при этом пространственно сшитый гидрогель является устойчивым к нагреванию до 230°C. Для получения качественного микрокапсулированного термохромного пигмента необходимо контролировать размеры капсул, которые не должны превышать 0,1- 0,2 мкм. Регулирование размеров микрокапсул осуществляют

за счет изменения условий диспергирования таких как: рН среды, температуры процесса, скорости смешивания, а также путем добавления гидрофильных соединений, роль которых выполняют ПАВ.

Благодаря появлению различного типа термочувствительных пигментов в настоящее время их делят на три основные группы (табл. 5.2)

Таблица 5.2

Типы термочувствительных пигментов

Тип термочувствительного пигмента	Видимый эффект применения
1. Первоначально невидимые	При нагревании до 50–60 °С окрашиваются в определенный цвет, но после охлаждения опять становятся бесцветными.
2. Первоначально видимые	При нагревании в интервале температур 7 – 60 °С (в зависимости от конкретного пигмента) цвет исчезает, а после охлаждения возвращается.
3. Двухцветные	Один оттенок меняется на другой при нагревании и обратно при охлаждении.

Температурные интервалы перехода и изменения цвета термохромных пигментов зависят от условия их синтеза, конечного состава и т.д. Показатель температуры для изменения окраски задаётся индивидуально и учитывается при синтезе.

Использование того или иного пигмента в термохромных красках зависит от сферы и условий её применения:

- Для нанесения краски на тару, использующуюся для хранения прохладительных напитков, применяют пигменты, изменяющие цвет ниже +20⁰С;

- Пигмент, реагирующий на температуру, превышающую $+43^{\circ}\text{C}$, подходит для материалов, которые контактируют с горячей средой. Использование такой краски выполняет не только декоративную роль, но и предупреждающую.
- Максимальной температурой воздействия на данный тип пигментов и красок и на их основе является температура в $+280^{\circ}\text{C}$. Однако, предпочтительнее использование температуры до $+230^{\circ}\text{C}$, особенно на таких материалах, как пластик, текстиль и т.д.

Основным недостатком термохромных красок является их крайняя чувствительность к воздействию ультрафиолетового излучения. Поэтому перед эксплуатацией подобного покрытия, особенно при условии наружного использования, необходимо поверх краски наносить слой защитного УФ-лака [19].

5.4.2 Люминофоры

Пигменты, применяемые для изготовления светоотражающих покрытий чаще всего называют *люминесцентными* или *люминофорами*, так называемые пигменты «glow in the dark». Такие пигменты способны светиться в темноте после облучения их дневным светом или УФ-лучами.

В настоящее время люминесцирующие (фосфоресцирующие) покрытия находят очень разнообразное применение. Их используют для нанесения надписей на предупреждающие знаки в станциях метро, тоннелях, общественных зданиях, аэропортах и на производственных территориях. Для окрашивания дорожных знаков, пластмасс, маркировки рабочей одежды, жилетов, изготовления яркоокрашенных рекламных полимерных пленок, при изготовлении печатных красок, а также для терморегулирования космических аппаратов как «солнечные отражатели». В последнее время всё

чаще применяют для защиты от подделок денежных знаков, ценных бумаг, кредитных карт, паспортов и других документов.

В литературных источниках можно встретить разные названия подобных пигментов, поэтому подробнее остановимся на терминологии.

Как известно, люминесценция это холодное свечение тела, происходящее после поглощения им энергии возбуждения. Существует много видов энергии, которую определенные люминесцентные вещества, могут поглощать и превращать в люминесценцию (рентгеновское излучение, УФ, видимое или ИК-излучение и т.д).

В зависимости от типа электронных переходов (в люминесцирующем веществе) люминесценцию подразделяют на флуоресценцию и фосфоресценцию (рис. 5.2).

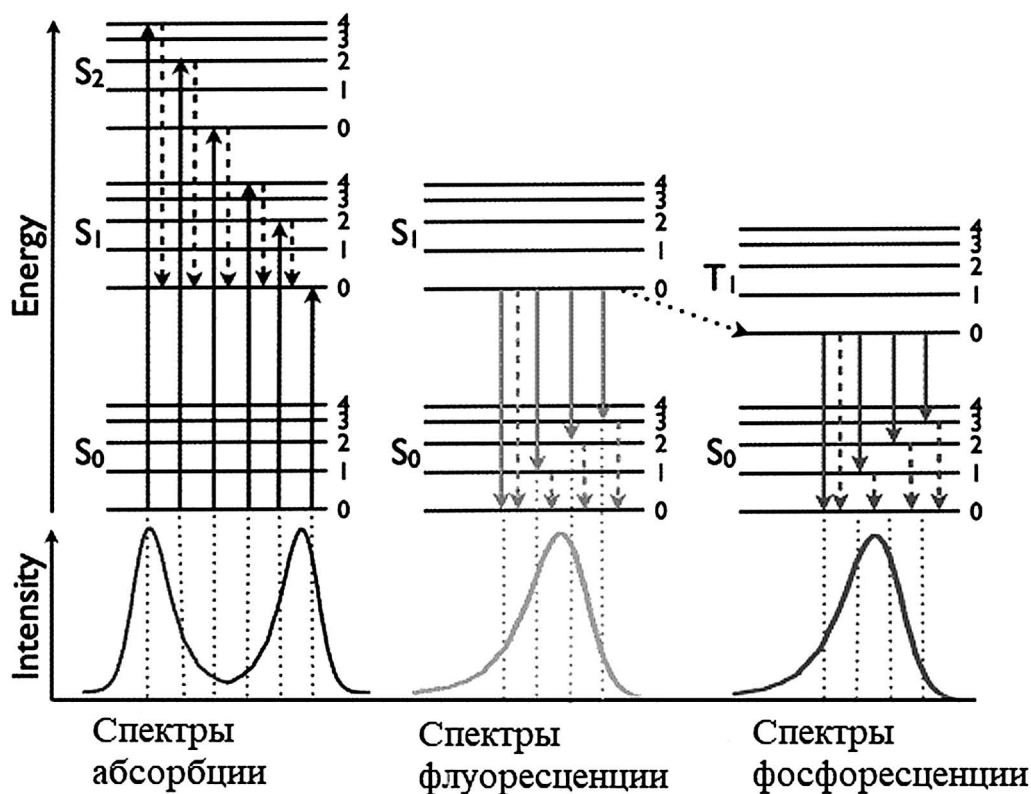


Рис. 5.2 Схема электронных переходов в молекуле
(S –синглетное состояние; T – триплетное состояние)

Флуоресценция характеризуется малой длительностью (менее 10^{-6} с) и обусловлена испусканием фотонов при переходе системы из возбужденного состояния той же мультиплетности, что и основное состояние (например, между синглетными уровнями $S_1 \rightarrow S_0$ или триплетными $T_1 \rightarrow T_0$).

Фосфоресценция – длительное свечение, которое возникает при переходе из возбужденного состояния в основное иной мультиплетности (например, $T_1 \rightarrow S_0$). Такой переход запрещен по спину, т.е. происходит с нарушением спинового правила отбора.

Говоря простым языком, флуоресценция – излучение света люминесцирующим веществом при наличии возбуждения (например, флуоресценция при дневном свете), а фосфоресценция – излучение света люминесцирующим веществом после того, как возбуждение прекратилось (например, свечение в темноте).

По этой причине люминесцентные пигменты, светящиеся в темноте, в соответствии с приведенной терминологией корректнее называть фосфоресцентными пигментами, однако в литературных источниках используются оба названия.

Неорганические люминесцентные пигменты, называемые люминофорами, отличаются от дневных флуоресцентных пигментов тем, что в большинстве своем бесцветны или окрашены в бледные пастельные тона, но при возбуждении УФ-облучением начинают флуоресцировать довольно ярко.

Неорганические люминофоры были созданы на основе сульфида цинка. Свечение люминофора обусловлено как свойствами основного вещества, так и наличием примеси – активатора. Активатор образует в основном веществе (основании) центры свечения. Сульфид цинка активируют медью, кадмием или серебром. $ZnS:Ag$ обладает синим цветом свечения, а $ZnS:Cu$ – зеленым. В настоящее время кроме сульфида цинка применяют сульфиды висмута и марганца. Такие пигменты дешевы, но обладают низкой яркостью первоначального послесвечения и коротким периодом послесвечения.

Для усовершенствования люминофоров было предложено допировать их радиоактивными элементами, но применение их оказалось крайне ограничено ввиду вредного воздействия.

Позднее были разработаны пигменты, имеющие длительный период свечения в темноте, на основе оксидов металлов с добавками редкоземельных элементов.

Оксидные матрицы второго поколения светонакопительных люминофоров могут иметь три основных состава (табл. 5.4)

Таблица 5.4

Составы люминофоров второго поколения

Состав люминофора	Металл (Me)	Редкоземельный элемент
MeO·SiO₂·Al₂O₃ : R	Ca, Sr, Ba, Mg, Zn	Dy, Nd, Eu, Tm, Tb, Y, Yb
MeAl₂O₄ : R	Ca, Sr, Mg, Ba	
MeAlO₄ : R	Sr, Ca, Ba	

К недостаткам таких люминофоров можно отнести невысокую устойчивость к влаге и высоким температурам окружающей среды.

Следует учитывать, что люминофоры пригодные при использовании в одной сфере совершенно непригодны для другой. Например, для печати на тканях используют люминофоры, которые производятся в виде дисперсий на водной основе. В такие дисперсии, помимо неорганического люминесцирующего пигмента, добавляют диспергаторы и другие поверхностно-активные вещества, обеспечивающие необходимый комплекс прикладных свойств. Если же для этих целей применять обычные люминесцентные пигменты, например, желто-зеленого свечения, то в водной среде пигмент гидролизует, а затем коагулирует.

Правда, в последнее время решить данную проблему можно с помощью капсулирования люминофоров, но это значительно удорожает производство и как следствие рыночную цену пигмента [20, 21].

5.4.3 Пигменты – яды для необрастающих красок

Пигменты – яды используют в составах необрастающих красок.

Основное назначение необрастающих покрытий – это защита днища судов, плавучих доков и портовых сооружений от обрастания представителями морской (речной) флоры и фауны.

Водоросли и моллюски, поселяющиеся на корпусе судна, размножаясь и отмирая, образуют толстый слой, увеличивая нагрузку на судно, а также снижая его скорость и маневренность. Засорение водозаборных отверстий судна может вызвать перегрев двигателя и, как следствие, его поломку. В теплых, богатых микроорганизмами и растворенной органикой пресноводных водоемах, например, на Волге незащищенный корпус через две недели покрывается зеленоватым налетом одноклеточных водорослей, после чего начинается рост нитевидных зеленых водорослей, где поселяются моллюски и колонии пресноводных губок. Скорость водоизмещающего судна с таким «грузом» снижается почти на 40% к концу сезона.

Для предотвращения обрастания используются необрастающие краски, которые в своем составе содержат токсичные пигментные материалы в виде оксид ртути (II) и оксид меди (I), которые являются сильнейшими ядами. Однако, вследствие токсичности этих соединений, в настоящее время предпринимаются попытки замены их другими соединениями, столь же токсичными для морской фауны, но менее вредными для человека.

Все существующие на сегодняшний день на рынке необрастающие краски можно разделить на два типа:

1. Эродирующие (самополирующиеся);
2. Твердые.

Эродирующие краски способны медленно растворяться в воде. Смывая верхние слои такой краски, вода постоянно «обновляет» необрастающее покрытие. В результате чего, поверхностный слой днища всегда содержит высокую концентрацию токсичных веществ. Но если же некоторые представители сумеют закрепиться, то они со временем будут унесены потоком воды вместе с постепенно растворяющейся краской. Такая краска практически идеально выполняет свои функции, но имеет один важный недостаток – ее нельзя использовать на скоростных глиссирующих лодках, поскольку скорость потока воды, омывающего днище, настолько высока, что эродирующая краска просто смывается с корпуса за короткий период времени.

Твердые необрастающие краски, напротив, не смываются водой, сохраняют твердость и остаются на корпусе лодки. Состав таких красок имеет полимерное связующее, которое обладает определенной проницаемостью. Токсичные вещества постепенно мигрируют в наружный слой краски и эффективно борются с водорослями и ракушками.

Однако, необрастающие краски, содержащие закись меди нельзя использовать для судов с алюминиевым днищем. Закись меди образует с алюминием гальваническую пару, в которой алюминий становится анодом и начинает разрушаться. Для таких случаев медь в необрастающие краски добавляется в виде соответствующего тиоцианата, гальваническая активность которого по отношению к алюминию очень невелика [22].

5.4.4 Металлизированные пигменты

Металлизированные пигменты придают лакокрасочному покрытию блеск благородных металлов, благодаря присутствию в них частиц чешуйчатой формы, например, алюминиевой пудры.

Металлизированная краска (краска с металлическим блеском, краска-«металлик») широко используются в различных областях промышленности,

особенно в дизайне кузова автомобилей, в декоративных покрытиях, в пластмассовых изделиях, в лакокрасочных покрытиях, в типографских красках и в косметических товарах.

Пигменты, используемые для производства металлизированной краски, в зависимости от степени смачиваемости делят на два типа: всплывающие и не всплывающие (рис. 5.3).

Всплывающие пигменты не смачиваются связующим лакокрасочного покрытия из-за высокого поверхностного натяжения, а потому всплывают на поверхность лакокрасочной пленки, ориентируясь при этом параллельно подложке. Благодаря этому они дают ровный блеск, вызывая так называемый эффект хромирования.

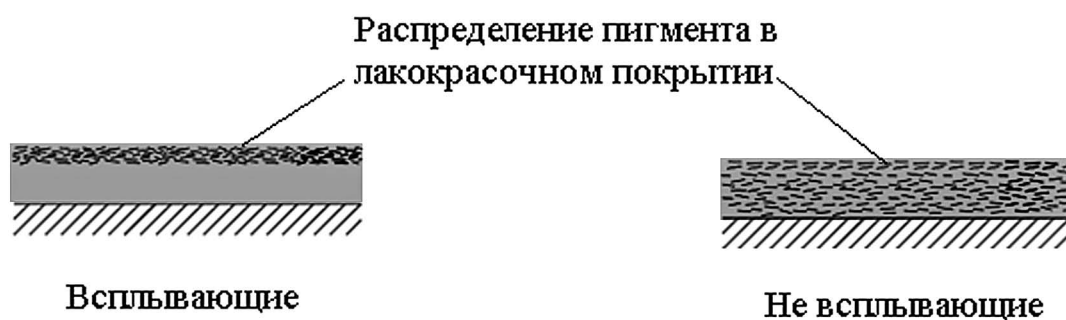


Рис. 5.3 Схематическое представление распределения пигмента в лакокрасочном покрытии.

Не всплывающие пигменты, наоборот, обладают хорошей смачиваемостью и равномерно распределяются по всей толщине лакокрасочного покрытия. Они дают устойчивые к истиранию покрытия и обладают отличными металлизированными свойствами.

В зависимости от используемого пигмента металлизированная краска будет обладать характерным блеском и искрением (sparkle-effect).

Как известно, блеск характеризует уровень отражения. Чем выше доля отраженного света по отношению к рассеянному (или поглощенному), тем больше степень блеска. И наоборот, чем сильнее свет рассеивается, тем

более матовой (неблестящей) выглядит поверхность. Очень мелкие частицы пигмента с неправильной формой и широким распределением по размерам дают практически матовый серый цвет. Поэтому, чем совершеннее поверхность металлизированного пигмента и чем уже распределение по размеру частиц, тем выше степень блеска.

Искрение создаёт эффект мерцания и может наблюдаться по отражении света каждой отдельной частицей металлизированного пигмента. Для получения такого эффекта размер частиц должен составлять не менее 25 микрон, они должны быть идеальной формы и обладать минимальным распределением по размерам.

При использовании в металлизированной краске в качестве металлизированного пигмента только алюминиевой пудры можно получить эффект серебристого «металлика», а при использовании медно-цинкового сплава – бронзового.

Для придания определенного цвета в краску вводят высокодисперсные колеровочные пигментные пасты или проводят окисление пентакарбонила железа или тетракарбонила никеля в подвижном слое чешуйчатых частиц из алюминия или графита. Используя пентакарбонил железа цвет образующегося пигмента, как правило, бронзовый на алюминии или бирюзовый на графите, тогда как из тетракарбонила никеля – желтый, зеленый, фиолетовый на алюминии и зеленый на графите [23].

5.4.5 Перламутровые пигменты

Перламутровые пигменты как правило обеспечивают эффект перламутрового «радужного» глянца.

Натуральный перламутр присутствует в раковинах некоторых родов моллюсков и морских животных. Исходным материалом для получения натурального перламутрового пигмента является рыба чешуя. По

химическому составу пигмент представляет собой смесь гуанина с меньшим количеством (3:1) гипоксантина.

В свое время французами было разработано несколько видов перламутра, в зависимости от окраски (соответственно месту обнаружения):

– «La nacre franche argentée», прозванный так за чистый и блестящий белый цвет.

– «La nacre batarde blanche». Это желтоватый перламутр с зеленоватыми и красноватыми переливами и пятнами.

– «La nacre bâtarde noire», с основным синим или чёрным цветом и красными, синими и зелёными переливами.

– «L'oreille de mer», «морское ухо», также называемый «halitide», находимый в южных морях в раковинах *Haliotis*.

– «La burgaudine» особенно ценится за живой блеск и красоту переливов.

– «Goldfish» - перламутр, которому искусственно, протравливанием и химической обработкой, придают любой из цветов радуги.

В 1655 году удалось искусственно изготавливать перламутр путём смазывания желатинного листа «жемчужовой эссенцией» и поливания его разведённым желатином, которому дают высохнуть. Эта «жемчужовая эссенция» (essence d'Orient) – жидкость, употребляемая для приготовления искусственного жемчуга и добываемая из серебристой чешуи уклейки (*Ukelei*, *Cyprinus alburnus*), растираемой с водой до тех пор, пока не осядет на дно сосуда весь блестящий пигмент чешуи. Этот осадок затем промывается нашатырём и смешивается с разведённым желатином. Из килограмма чешуи (от 8 000 рыб) добывали 120 граммов жемчужной эссенции. Такой пигмент обладает высокой свето- и термостойкостью, стойкостью к сульфидам, растворам аммиака, уксусной кислоты, обычным органическим растворителям, но неустойчив в растворах NaOH, HCl, формальдегида, в нагретом диметилформамиде.

Традиционные синтетические неорганические перламутровые пигменты состоят из подложки с низкой преломляющей способностью в

форме пластинок, покрытые оксидом или сульфидом металла с высокой преломляющей способностью. Для получения хорошего перламутрового эффекта показатель преломления слоя оксида должен быть не менее 1,8, а идеально – 2,5.

В настоящее время для получения перламутрового эффекта применяют пластинки слюды, пластинки SiO_2 , стеклянные пластинки или пластинки оксида алюминия покрытые диоксидом титана и (или) оксидом железа.

Поверх слюды (или другой подложки) наносится слой диоксида титана для получения «серебряного» эффекта. Для получения золотого блеска – в два слоя, а для получения бронзовой – один слой оксида железа.

Отражение света или рассеивание происходит от каждого слоя. Этим и объясняется перламутровый эффект. Пигменты представляют собой микропластинки размером от 5 до 100 мкм, которым присущи кристалличность, прозрачность и легких металлический блеск. Перламутровые пигменты хорошо сочетаются с большинством пигментов и пленкообразователей. Они обладают хорошей светостойкостью, устойчивостью к температурным воздействиям, действию кислот и щелочей, а также изоляционными свойствами. Для обеспечения эффекта перламутрового блеска продукт должен использоваться только с прозрачными материалами.

Разнообразие перламутровых пигментов способствует созданию множества цветowych блестящих эффектов и выразительных оттенков. Многообразие цветowych оттенков обусловлено различной толщиной слоя оксидов металлов и многократным отражением падающего света от поверхности частиц пигмента.

Совместное использование интерференционных цветов и абсорбирующих красителей дает эффект двух тонов, когда оттенок меняется в зависимости от угла зрения, например, розовый лак с фиолетовым блеском.

Использование в водоразбавляемых красках перламутровых пигментов на основе слюды создает эффект радуги. Более крупные частицы создают

сильный блеск, искрящийся или сверкающий эффекты. Составы получаются почти прозрачными.

Интерференционные пигменты могут создать эффект двух тонов, переходящий от слабого к сильному. Такие пигменты представляют собой прозрачные чешуйки, линейные размеры которых значительно больше длины волны света, а толщина колеблется в интервале 70-150 нм. За счет интерференции лучей, отраженных верхними и нижними поверхностями чешуек, они оказываются интенсивно окрашенными. При толщине чешуек 70-80 нм преобладающим цветом является желтый, при толщине 90-100 нм – красный, а при 110-130 нм – синий. Естественно, эти цвета меняются при изменении углов падения и наблюдения света.

Наиболее чистые «радужные» интерференционные цвета получаются с помощью специальных пигментов, представляющих собой мелкие шарики, покрытые тонкой пленкой, в которой собственно и происходит явление интерференции. В таком покрытии цвет не зависит от ориентации частичек пигмента, а определяется только расположением наблюдателя относительно окрашенной поверхности [24].

Контрольные вопросы

1. Назовите основные функции пленкообразователей в лакокрасочном покрытии.
2. Укажите основные отличия масляных красок от эмалевых.
3. Назовите основные преимущества вододисперсионных красок.
4. Для чего служат тиксотропные добавки?
5. Каким образом формируется покрытие порошковых красок?
6. Объясните, в чем разница термопластичных и термореактивных порошковых красок.
7. Сравните между собой основные типы художественных красок.

8. В чем заключается механизм действия противокоррозионных пигментов?
9. Обоснуйте необходимость применения пигментов-наполнителей.
10. Какую функцию, кроме декоративной, выполняют термохромные и металлизированные пигменты?
11. Приведите примеры неорганических люминофоров и объясните механизм их свечения.
12. Укажите сходство и различия двух основных типов необрастающих красок.
13. Чем объясняется перламутровый эффект соответствующих пигментов?

Библиографический список к главе 5

1. Добровольский, И.П. Пигменты и наполнители из новых видов сырья и отходов производства [Текст] / И.П. Добровольский, А.А. Дробышев, В.Ю. Первушин, С.А. Сюткин. – Челябинск.: ООО ЦОТ «Площадь эволюции», 2011. – 109 с.
2. Корсунский, Л. Ф. Неорганические пигменты [Текст]: справ. / Л.Ф. Корсунский, Т. В. Калининская, С.Н. Степин. – Спб.: Химия, 1992. – 334с.
3. Никитин, А.М. Художественные краски и материалы [Текст]: справ. / А.М. Никитин.– М.: Инфра-Инженерия, 2016. – 412 с.
4. Практикум по физической химии. Физические методы исследования. [Текст] : учеб. пособие / Е. П. Агеев [и др.] ; под ред. М. Я. Мельникова [и др.]. - М. : Академия, 2014. - 526 с.
5. Розенфельд, И.Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями [Текст] / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн, К.А. Жигалова.– М.: Химия, 1987. – 224 с.

Заключение

Неорганические пигменты это одна из наиболее изученных и распространенных групп пигментов. Неорганические пигменты получают как из минерального сырья, так и синтетически путем. Они обладают рядом уникальных физико-химических и эксплуатационных свойств. Кроме декоративного эффекта, пигменты имеют превосходные защитные свойства, хорошую кроющую способность, выдерживают высокие температуры, препятствуют коррозии.

В настоящее время технологии получения различных материалов, в том числе и пигментов, испытывают небывалый подъем. Появляются всё новые пигменты с разнообразными технологическими свойствами: термо- и гидрохромные, светоотражающие, люминесцентные, перламутровые, металлизированные и пигменты для необрастающих красок.

Настоящее учебное пособие является дополнительным учебно-методическим материалом к теоретическому курсу лекций, предназначено для освоения дисциплины «Химия неорганических пигментов» и поможет студентам ориентироваться в большом разнообразии пигментных материалов, способах их синтеза, раскрывает основные связи между кристаллическим строением и основными свойствами пигментов.

Материалы учебного пособия соответствуют программам подготовки специалистов и магистров, по направлениям подготовки – 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и 04.04.01 «Химия», реализуемым в ФГБОУ ВО «ЧелГУ».

Глоссарий

Абразив - твердый материал, используемый для механической обработки поверхности, например для пескоструйной обработки (песок, стеклянные шарики, дробь, и т. д.).

Адгезия - слипание разнородных твердых или жидких тел, обусловленное межмолекулярным взаимодействием. Характеризует силу сцепления между пленкой и подложкой.

Акриловая краска – порошковые покрытия с высоким содержанием полимера, состоящего из цепи коротких сложных эфиров и акриловых мономеров.

Антиокислитель – вещество, добавляемое к порошковым материалам для замедления окисления.

Антифлокулянт – вещество, препятствующее осаждению твердых частиц краски.

Атмосферостойкость (пигмента) – способность выдерживать действие атмосферных факторов в течение длительного времени.

Аэросил – коллоидный диоксид кремния (SiO_2), с выраженными адсорбционными свойствами.

Батохромный сдвиг – это смещение спектральной полосы в длинноволновую область.

Блеск – поверхностное отражение направленного света.

Гибкость - свойство, характеризующее способность покрытия противостоять изгибу подложки.

Гигроскопичность - способность материалов поглощать влагу из воздуха.

Гранулометрический состав – полный диапазон частиц, возникающих при размоле пигментов.

Грунт (Грунтовка) – покрытие, наносимое на поверхность изделия для улучшения адгезии верхнего слоя.

Диспергаторы – поверхностно-активные химические соединения, используемые для проведения высокоэффективного измельчения пигментов и наполнителей при производстве лакокрасочных материалов.

Дисперсность пигмента – это характеристика размера частиц пигмента, величина обратно пропорциональная размеру частиц.

Интенсивность (красящая способность) – способность пигмента сохранять свою окраску при смешении с другим пигментом и передавать свой цвет другим веществам.

Красящая способность – это оценка интенсивности хроматических пигментов.

Лак – прозрачное покрытие, которое наносится на подложку или на предварительно окрашенное покрытие.

Лессирование – нанесение прозрачных тонких слоев краски.

Лессирующие пигменты – прозрачные пигменты, не дающие красочного слоя.

Маслоемкость – количественная величина, характеризующая смачивание пигментов плёнкообразующим веществом.

Мастикс – эластичная смола для изготовления живописных лаков.

Меление – изменение внешнего вида покрытия под воздействием УФ–излучения, которое проявляется в потере цвета и блеска покрытия.

Миграция – процесс самопроизвольного перемещения мельчайших частичек пигмента.

Монохроматический пучок света – это световые волны, имеющие одинаковую частоту (длину волны).

Мооса шкала – минералогическая шкала твердости - десятибалльная шкала, созданная для ориентировочной оценки относительной твёрдости материалов методом царапания.

Муар – вид порошкового полимерного покрытия по внешнему виду напоминающее наждачную бумагу.

Насыпная плотность – это плотность сыпучих веществ в неуплотненном состоянии.

Насыщенность – это интенсивность определённого цветового тона.

Непрозрачность – способность пигмента маскировать цвет и структуру подложки.

Олифы – пленкообразующие вещества состоящие из смеси масел (натуральных или синтетических), подвергнутых термической обработке.

Отверждение – формирование покрытия при термической обработке, УФ-облучении и т.п.

Отражательная способность – коэффициент отражения покрытия при такой величине толщины пленки, выше которой не происходит изменение отражающих свойств покрытия.

Плёнкообразователи – вещества, которые при нанесении их на поверхность в виде раствора, образуют тонкую, прочную пленку, хорошо связанную с поверхностью подложки. К ним относят масла, олифы, природные смолы, полимеры, олигомеры и т.п.

Порошковое покрытие – смесь смол, пигментов, наполнителей и добавок, который наносится на поверхность изделия для образования слоя покрытия.

Разбеливающая способность – это оценка интенсивности ахроматического белого пигмента, т. е. его способность понижать насыщенность цвета хроматического пигмента в их бинарных смесях.

Рэлеевское рассеяние – когерентное рассеяние света без изменения длины волны (называемое также упругим рассеянием) на частицах, неоднородностях или других объектах.

Светостойкость – способность пигмента сохранять цвет под действием света

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы в жидкости (или газе) под действием гравитационного поля или центробежных сил.

Сепарация – различные процессы разделения смешанных объёмов разнородных частиц смесей жидкостей разной плотности, эмульсий, твёрдых материалов и т.п.

Тальк – минерал с формулой $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$, один из самых мягких минералов на земле.

Тиксотропность – способность краски снижать вязкость при механическом воздействии и увеличивать вязкость в состоянии покоя, что способствует уменьшению стекаемости краски с вертикальных поверхностей.

Тон (цветовой) – характеристика цвета, обусловленная положением его в видимом спектре.

Укрывистость – это способность пигмента (в составе с пленкообразующим веществом) перекрывать цвет поверхности, на которую он нанесен.

Фототропия – способность пигмента обратимо изменять цвет.

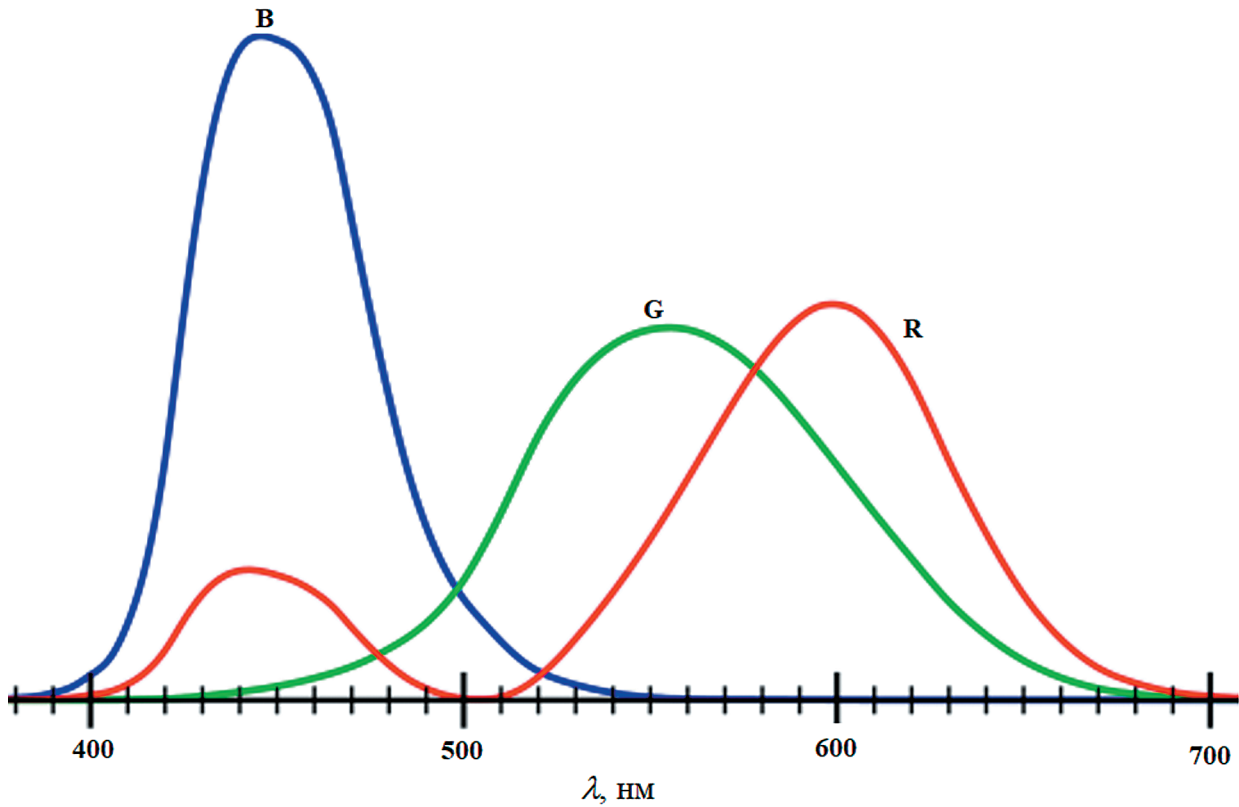
Фотохимическая активность – способность пигментов сенсibilизировать окислительные процессы, вызывающие разрушение плёнообразователей вблизи поверхности пигментных частиц в покрытиях.

Эпоксидная смола – термоотверждаемая смола, производимая на основе эпихлорагидрина, которая способна полимеризоваться при добавлении отвердителя.

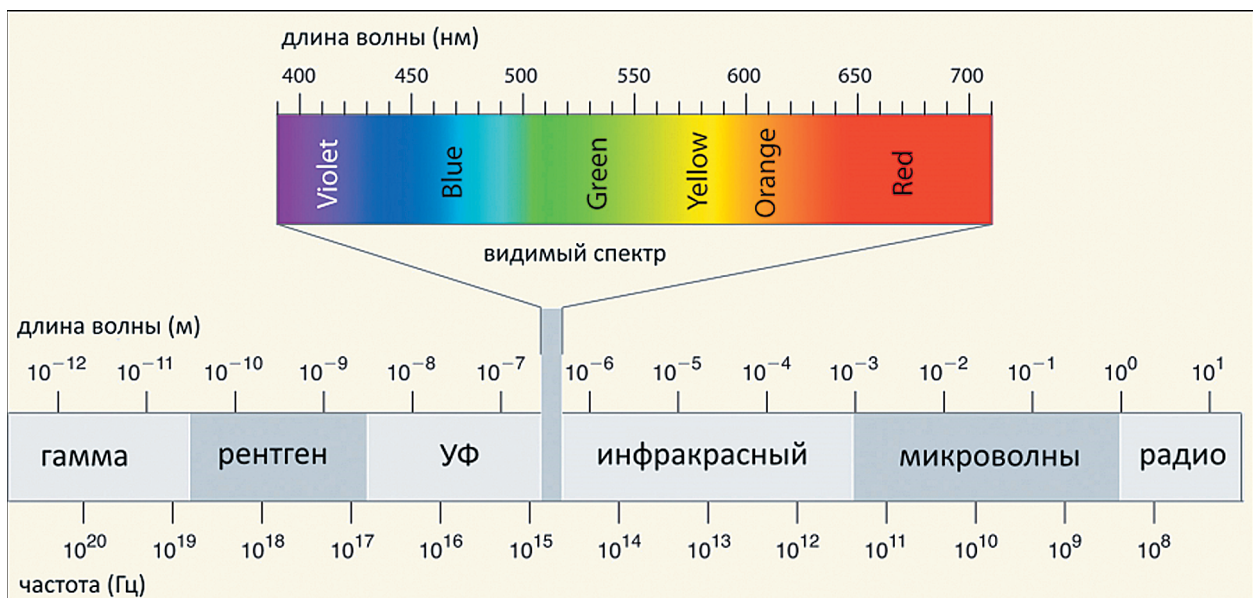
Яркость – характеристика, описывающая степень отражения света поверхностью.

Приложения

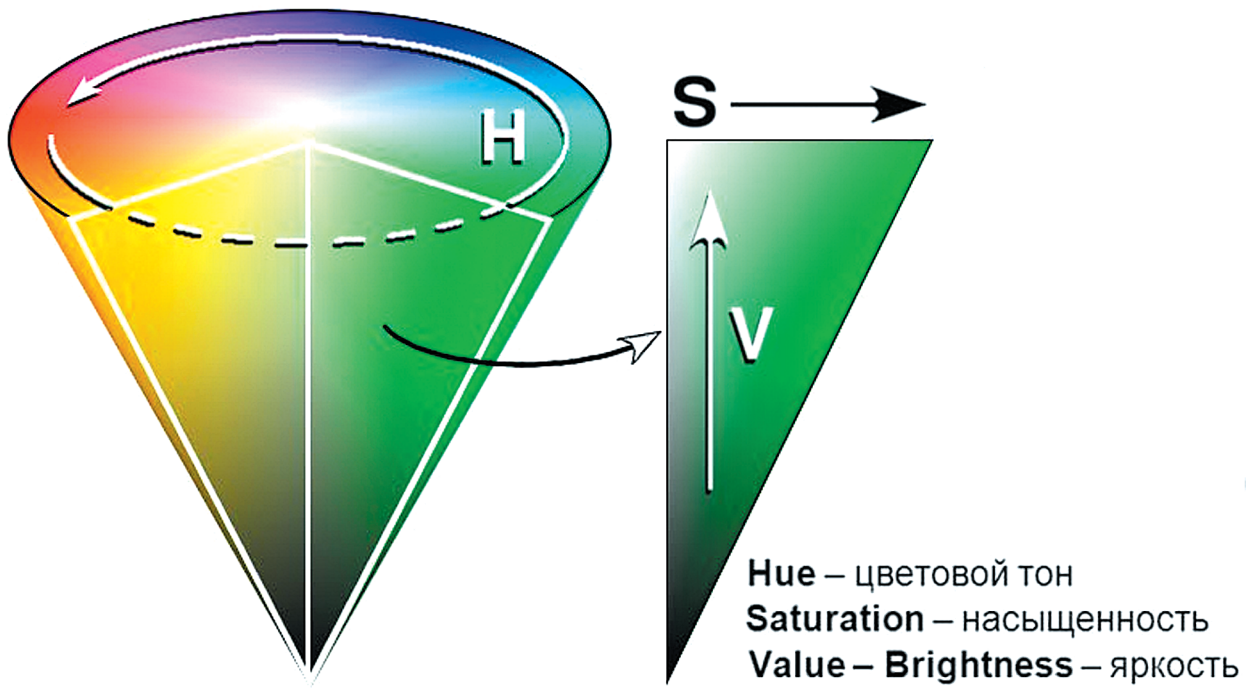
Приложение 1. Кривые чувствительности RGB



Приложение 2. Шкала электромагнитных волн



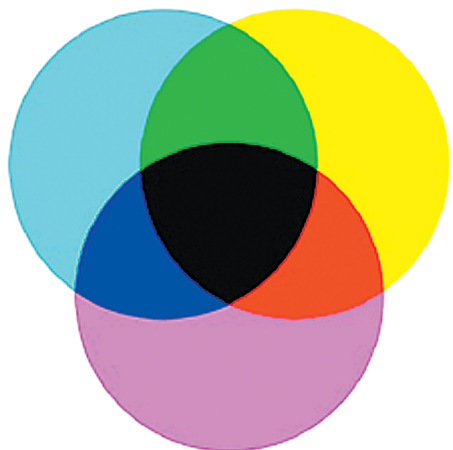
Приложение 3.
Цветовой конус



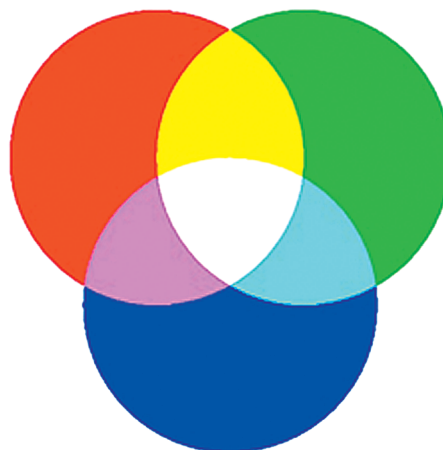
Приложение 4.
Цветовой круг



Приложение 5.
Субтрактивное и аддитивное смешение цветов

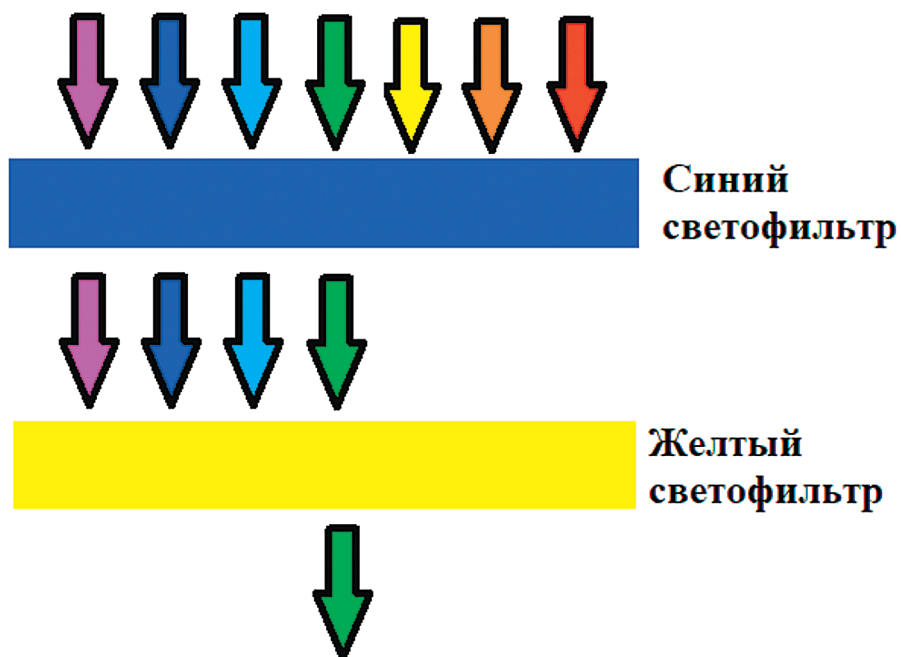


Субтрактивное смешение цветов



Аддитивное смешение цветов

Приложение 6.
Схема субтрактивного смешения синего и желтого цветов



Приложение 7.
Цветовой веер фирмы NCS



Приложение 8.

Кодировка цвета в цветовой коллекции RAL Classic

RAL 6000 Патиново-зелёный	RAL 6001 Зелёный изумруд	RAL 6002 Лиственно-зелёный
RAL 6003 Оливково-зелёный	RAL 6004 Сине-зелёный	RAL 6005 Зелёный мох
RAL 6006 Оливково-серый	RAL 6007 Бутылочно-зелёный	RAL6008 Коричнево-зелёный
RAL 6009 Пихтовый зелёный	RAL 6010 Травяной зелёный	RAL 6011 Резедово-зелёный
RAL 6012 Чёрно-зелёный	RAL 6013 Тростниково-зелёный	RAL 6014 Желто-оливковый
RAL 6015 Чёрно-оливковый	RAL 6016 Бирюзово-зелёный	RAL 6017 Майский зелёный

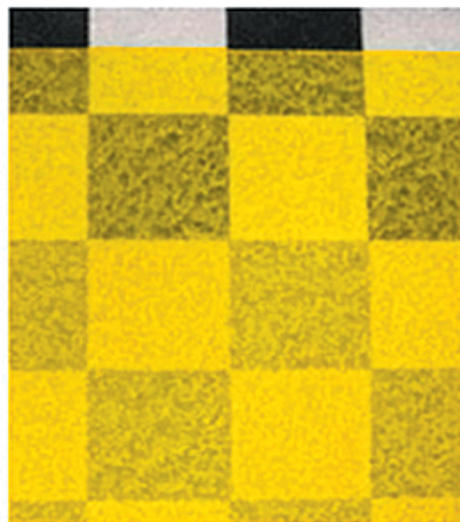
RAL 4001 Красно-сиреневый	RAL 4002 Красно-фиолетовый	RAL 4003 Фиолетовый вереск
RAL 4004 Бордово-фиолетовый	RAL 4005 Сине-сиреневый	RAL 4006 Транспортный пурпурный
RAL 4007 Пурпурно-фиолетовый	RAL 4008 Фиолетовый сигнальный	RAL 4009 Пастельный фиолетовый
RAL 4010 Телемагента	RAL 4011 Перламутрово-фиолетовый	RAL 4012 Перламутрово-ежевичный

Приложение 9.

**Пример визуального определения укрывистости краски
с использованием шахматной доски**







Укрывистая краска















Прозрачная краска

Приложение 10

Таблица наиболее распространенных неорганических пигментов

Название пигмента	Химический состав	Цвет
Неорганические пигменты		
Охра	Fe ₂ O ₃ с примесью кремнезема и глинозема	
Сиена	Fe ₂ O ₃ с примесью кремнезема и глинозема и оксида марганца	
Сурик железный	Fe ₂ O ₃	
Марс	Fe ₃ O ₄	

Умбра	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}_2 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Ван-дик	Fe_2O_3 с примесью кремнезема и глинозема	
Ультрамарин	$(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot m\text{SiO}_2)_x \cdot \text{Na}_2\text{S}_n$	
Железная слюда	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Киноварь	HgS	
Изумрудная зелень	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	
Берлинская лазурь	$\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$	
Кобальт синий	$\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	
Египетский синий	$\text{CaCuSi}_4\text{O}_{10}$	
Вермилion	HgS	
Неаполитан- ская желтая	$\text{Pb}_y\text{Sb}_{2-x}\text{O}$ ($2 < y < 3$; $0 < x < 1$)	
Прусский синий	Смесь гексацианоферратов	

Фиолетовый кобальт	$\text{Co}_3\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	
Желтый хром	PbCrO_4	
Красный сурик	Pb_3O_4	
Свинцово-молибдатный крон	изоморфная смесь хромата, сульфата и молибдата свинца	
Милори	смесь гексацианоферратов (II)	
Мумия	Смесь Fe_2O_3 и алюмосиликатов	
Литопон	$\text{BaSO}_4 + \text{ZnS}$	
Ярь - Медянка	$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$	
Церулеум	$\text{CoO} \cdot n\text{SnO}_2$	
Гелиотроп	SiO_2 с примесью TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O	
Органические пигменты		
Краплак	Добывается из корней краплака	

Индиго	Добывается из листьев индиго	
Тирийский пурпур	Добывается из моллюсков 2-х видов	
Кошениль (Карминовый красный)	Добывается из карминоносных червецов, живущих на грушевидных кактусах	
Анилиновый пурпур	Синтетический пигмент	
Вайда	Добывается из листьев вайды	

Библиографический список

1. Никитин, А.М. Художественные краски и материалы [Текст]: справ. / А.М. Никитин. – М.: Инфра-Инженерия, 2016. – 412 с.
2. Пигменты для краски – виды и свойства [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <https://kraska.guru/kraski/vidy/pigmenty.html>. свободный (дата обращения: 10.10.2018)
3. История красочных пигментов. Рецепты старых мастеров [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://zhivopis-maslom.com/ru/stati/132-istorija-krasochnyh-pigmentov-recepty-staryh-masterov>. свободный (дата обращения: 12.10.2018)
4. Беленький, Е. Ф. Химия и технология пигментов [Текст]/ Е. Ф. Беленький, И. В. Рискин. – Л.: Химия, 1974. – 757 с.
5. Хьюбел, Д. Глаз, мозг, зрение [Текст] / Д. Хьюбел. – Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – 239 с.
6. Индейкин, Е.А. Пигментирование лакокрасочных материалов [Текст] / Е.А. Индейкин, Л.Н. Лейбзон, И.А. Толмачев. – Л.: Химия, 1986. – 160 с.
7. Сосипатрова О.В. Архитектурная колористика: развитие профессионального восприятия цвета в образном мышлении архитектора и дизайнера [Текст]: учебно-практическое пособие / О.В. Сосипатрова. – Волгоград.: ВолгГАСУ, 2013. –143 с.
8. Pantone – цветовые справочники [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://inforprint.ru/stati-o-texnologiyax-i-oborudovanii/poligrafiya/pantone-panton-cvetovie-spravochniki.html>. свободный (дата обращения: 02.11.2018).
9. Дисперсность пигментов [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://vseokraskah.net/pigmenty/dispersnost-pigmentov.html>. свободный (дата обращения: 03.10.2018).
10. Основные свойства пигментов [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/3389101/page:14/>. свободный (дата обращения: 03.10.2018).
11. Бородкин, В.Ф. Химия красителей [Текст] / В.Ф. Бородкин. – М.: Химия, 1981. – 248 с.
12. Атмосферная и коррозионная стойкость [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://kraska.biz/texnologiya-lakov-i-krasok/atmosfernaya-i-korroziionnaya-stojkost>. свободный (дата обращения: 03.10.2018).
13. Калинская, Т.В. Цветные пигменты [Текст] / Т.В. Калинская, А.С. Дринберг. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2013. – 360 с.
14. Лившиц, М. Л. Лакокрасочные материалы [Текст]: справочное пособие / М. Л. Лившиц, Б. И. Пшиялковский. – М.: Химия, 1982. – 360 с.

15. Лакокрасочные изделия [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://mirznanii.com/a/324286/lakokrasochnye-izdeliya>. свободный (дата обращения: 05.10.2018).
16. Виды художественных красок и их состав [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: http://zaholstom.ru/?page_id=3489. свободный (дата обращения: 05.10.2018).
17. Противокоррозионные пигменты [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: http://www.newchemistry.ru/printletter.php?n_id=3053. свободный (дата обращения: 08.10.2018).
18. Герасимова, Л.Г. Наполнители дл лакокрасочной промышленности [Текст] / Л.Г. Герасимова, О.Н. Скороходова. – М.: ООО «Издательство «ЛКМ-пресс», 2010. – 223 с.
19. Термохромная краска [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://lkmprom.ru/clauses/materialy/termokhromnaya-kraska>. свободный (дата обращения: 08.10.2018).
20. Химическая энциклопедия [Текст]: в 5-ти т. / гл. ред. И. Л. Кнунянц и др. – М.: Большая рос. энцикл., Т. 2 : Даф - Мед. - 1998. - 1334 с.
21. Практикум по физической химии. Физические методы исследования. [Текст] : учеб. пособие / Е. П. Агеев [и др.] ; под ред. М. Я. Мельникова [и др.]. - М. : Академия, 2014. - 526 с.
22. Защита от обрастания [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://moreman.ru/fouling.protection>. свободный (дата обращения: 13.10.2018).
23. Металлизированные пигменты [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: <http://lkmprom.ru/clauses/svoystva-lkm/metallizirovannaya-kraska/> свободный (дата обращения: 13.10.2018).
24. Перламутр – его применение [Электронный ресурс] : сайт. Режим доступа: http://www.valdaygold.ru/poleznye-stat_i/perlamutr-ego-primenenie.htm. свободный (дата обращения: 13.10.2018).

Учебное издание

*Елена Александровна Белая
Игорь Николаевич Ковалев
Валерий Викторович Викторов*

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Учебное пособие

Работа рекомендована
кафедрой химии твёрдого тела и нанопроцессов ЧелГУ
Протокол № 3, от 15.11.2018 г.

Изображение на обложке: <http://bgfons.com>

Подписано в печать 03.12.2018.
Тираж 120.

Издательство «АБРИС»
454007, г. Челябинск, пр. Ленина, 15.
Тел. (351) 775-00-91. E-mail: abris@abris-map.ru
<http://abris-map.ru>

Отпечатано с готового оригинал-макета
в типографии «**Два комсомольца**»
г. Челябинск, Комсомольский проспект, 2, офис 203
Тел./факс (351) 729-9-729. E-mail: info@t2k.ru