

УДК 667.6

Н.А. Коврижкина<sup>1</sup>, В.А. Кузнецова<sup>1</sup>, А.А. Силаева<sup>1</sup>, С.А. Марченко<sup>1</sup>

## СПОСОБЫ УЛУЧШЕНИЯ СВОЙСТВ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ С ПОМОЩЬЮ ВВЕДЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ (обзор)

DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48

*Рассматриваются возможные способы повышения физико-механических и эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий за счет введения различных наполнителей, в том числе наполнителей с модифицированной поверхностью. Обозначены основные тенденции в разработке рецептур лакокрасочных материалов с применением новых типов наполнителей. Рассмотрены различные способы обработки поверхности наполнителей и их влияние на свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Выявлены наполнители, которые могут рассматриваться как возможная альтернатива токсичным соединениям хрома в защитных лакокрасочных покрытиях.*

**Ключевые слова:** лакокрасочные материалы, наполнители, модифицирование поверхности, замена хроматов, карбонатные наполнители, силикатные наполнители.

N.A. Kovrizhkina<sup>1</sup>, V.A. Kuznetsova<sup>1</sup>, A.A. Silaeva<sup>1</sup>, S.A. Marchenko<sup>1</sup>

## WAYS TO IMPROVE THE PROPERTIES OF PAINT COATINGS BY ADDING DIFFERENT FILLERS (review)

*The article presents possible ways of increase of physical, mechanical and operational properties of paint coatings by means of introduction of different fillers, including fillers with the modified surface. The main tendencies in the formulation of paint and varnish materials using the new types of fillers are designated. Different ways of surface treatment of fillers and their influence on properties of paint and varnish materials and coatings are considered. Fillers which can be considered as a possible alternative to toxic chromium compounds in protective paint coatings are determined.*

**Keywords:** paint coatings, fillers, surface modification, chromate replacement, carbonate fillers, silicate fillers.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

### Введение

Производство высококачественных лакокрасочных материалов, удовлетворяющих всем современным требованиям, невозможно без постоянного совершенствования рецептур и поиска новых решений, позволяющих снизить себестоимость продукции и одновременно сохранить ценные свойства материала. В связи с постоянным удорожанием сырьевых компонентов, а также ужесточением экологических требований все большую актуальность приобретает использование в составе лакокрасочных материалов дешевых, но эффективных компонентов, которые позволяют заменить дорогостоящее или токсичное сырье.

В производстве лакокрасочных материалов минеральные наполнители применяются в качестве недорогих компонентов, позволяющих снизить себестоимость продукции. Самыми распространенными минеральными наполнителями для лакокрасочных материалов являются: тальк, барит, слюда, мел (природный и химически

осажденный), микрокальцит (молотый мрамор), каолин (белая глина), волластонит [1–6].

Путем подбора наполнителей можно существенно улучшить такие характеристики лакокрасочных материалов, как адгезия, влагостойкость, вязкость, розлив, атмосферостойкость, механическая прочность, твердость и др. [7, 8].

Размер и форма частиц наполнителей оказывают непосредственное влияние на свойства лакокрасочных материалов и покрытий на их основе [9, 10]. Так, наполнители игольчатого типа способствуют увеличению прочности лакокрасочных покрытий, наполнители пластинчатой структуры повышают механическую прочность и снижают водопроницаемость покрытий. Это связано с тем, что пластинчатые частицы в пленке располагаются друг над другом и тем самым создают барьер для агрессивных жидкостей [1].

Следует отметить, что на защитные свойства полимерных наполненных покрытий влияет как природа самого наполнителя, так и модификация его поверхности различными способами.

Среди множества классов наполнителей наиболее широкое применение в рецептурах лакокрасочных материалов находят карбонаты и силикаты. В данном обзоре рассматриваются наиболее интересные, по мнению авторов, работы, связанные с применением карбонатных и силикатных наполнителей, а также с их модифицированием [7, 11].

### Карбонаты

Особенностью карбонатных наполнителей является их высокая химическая активность по отношению к карбоксилсодержащим пленкообразователям – в частности, алкидным смолам, что значительно улучшает твердость, водо- и коррозионную стойкость покрытий.

*Мел (карбонат кальция).* Наряду с тальком, каолином и слюдой (силикатные наполнители) карбонат кальция является самым важным наполнителем для эмульсионных красок наружного и внутреннего применения. Однако химически осажденный мел (ХОМ) можно применять и в органорастворимых системах, в которых он обеспечивает покрытие хорошую яркость, низкий блеск (для матовых красок), непрозрачность, малую склонность к трещинообразованию, повышенную гладкость, а также плотность упаковки. В системах ХОМ вступает во взаимодействие с  $TiO_2$ , проявляя эффект пространственного удержания. Свойства полученного покрытия во многом зависят от формы кристаллов, распределения частиц по размерам, поверхностной обработки. В качестве основного добавочного соединения ХОМ используют для уменьшения расхода более дорогостоящих пигментов, таких как  $TiO_2$ .

В работе [12] в алкидные системы (эмаль ПФ-115) вводили ХОМ в количестве 3–4% (по массе), что позволило частично заменить диоксид титана и полностью заменить бентонит в рецептуре. В результате блеск краски увеличился, а яркость не изменилась. При этом уменьшилась склонность к образованию осадка, а себестоимость производства снизилась.

Специалистами ОАО «Каустик» разработан способ получения многофункционального наполнителя на основе химически осажденного карбоната кальция, применяемого при изготовлении лакокрасочных и других материалов. Наполнитель дополнительно содержит осажденный гидроксид магния и/или основной карбонат магния. Предлагаемый наполнитель может быть поверхностно обработан модификатором поверхности (жирными кислотами, солями аммония, солями щелочных или щелочноземельных металлов и др.). Предлагаемый наполнитель может эффективно заменить природный мел, химически осажденный карбонат кальция, гидроксид алюминия и гидроксид магния и обладает целым комплексом потребительских и технических свойств [13].

*Доломит (карбонат кальция-магния) и магнезит (карбонат магния).* Доломит обладает низкой

маслоемкостью, поэтому его часто используют в рецептурах высоконаполненных лакокрасочных материалов, образующих покрытия с хорошими механическими свойствами. Доломит обладает хорошей смачиваемостью, легко диспергируется.

Одним из перспективных направлений в области пигментов и наполнителей является получение керновых пигментов. Ядром керновых пигментов чаще всего служат неокрашенные наполнители, которые полностью или частично перекрываются оболочкой с пигментными свойствами. Использование в качестве оболочки наполнителей и пигментов электропроводящих полимеров – например, полианилина (ПАНИ) – позволяет получить пигменты, обладающие противокоррозионными свойствами.

Использование инкапсулированных ПАНИ пигментов и наполнителей в покрытии позволяет либо полностью исключить, либо значительно снизить содержание токсичных пигментов на основе хроматов без снижения защитных свойств, что является актуальной задачей в свете ужесточения экологических требований, предъявляемых к компонентам лакокрасочных материалов [14].

Специалисты Казанского технологического университета провели исследование керновых (оболочковых) пигментов. Пигменты полученной механохимической поверхностной обработкой частиц минеральных веществ оксиэтилендифосфоновой кислотой (ОЭДФ) – широко используемого ингибитора коррозии. В качестве минеральных порошков выбраны доломит, каустический магнезит и брусит. Получен ряд пигментов с различным содержанием модификатора [15].

Наилучшие противокоррозионные свойства отмечены при применении кернового пигмента на основе доломита. По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что в качестве противокоррозионного может быть применен пигмент на основе доломита при содержании 2% (по массе) ОЭДФ. Лакокрасочное покрытие, содержащее доломит+2% (по массе) ОЭДФ, экспонировали на протяжении 650 ч в растворе электролита, при этом значения электрической емкости и электрического потенциала остались неизменными, коррозионное поражение подложки отсутствовало, что свидетельствует о хороших защитных свойствах полученных покрытий.

### Силикаты

Силикаты относятся к функциональным так называемым «вторичным» наполнителям, присутствующим в рецептурах в дополнение к «первичным» (например, к карбонату кальция). Эти две группы наполнителей взаимодополняют друг друга.

Применение природных силикатов в качестве модификаторов или наполнителей в полимерных композиционных материалах способствует повышению газобарьерных и физико-механических свойств, а также термо- и износостойкости [16].

*Тальк (силикат магния).* Тальк – единственный функциональный наполнитель, который одновременно влияет на технологические, эксплуатационные, физико-механические и декоративные свойства лакокрасочных покрытий, и поэтому достаточно часто входит в рецептуру лакокрасочных материалов.

Химическая инертность талька позволяет применять его в рецептурах антикоррозионных материалов. Тальк обладает низкой пористостью, что способствует повышению защитных свойств покрытия за счет уменьшения диффузии агрессивных веществ [1].

Тальк наряду с другими силикатами также довольно часто используется в качестве ядра кернового пигмента. При нанесении ПАНИ на частицы пластинчатой формы происходит увеличение противокоррозионных свойств покрытий как за счет усиления барьерного эффекта, так и за счет слоя ПАНИ.

В работе [17] получены пигменты и наполнители (тальк, каолин, бентонит, флогопит и фталоцианин меди) с оболочкой из полианилина (ПАНИ). Доказано, что наполнители и пигменты с оболочкой из ПАНИ потенциально способны проявлять активную противокоррозионную защиту за счет наличия слоя ПАНИ на поверхности.

Результаты поляризационных исследований образцов углеродистой стали в присутствии суспензий оболочковых наполнителей и пигментов показали, что наличие тонкой оболочки ПАНИ позволяет в разы снизить начальный ток коррозии – с 4,47 (контрольный образец) до 1,21 мкА/см<sup>2</sup> (тальк с оболочкой из ПАНИ).

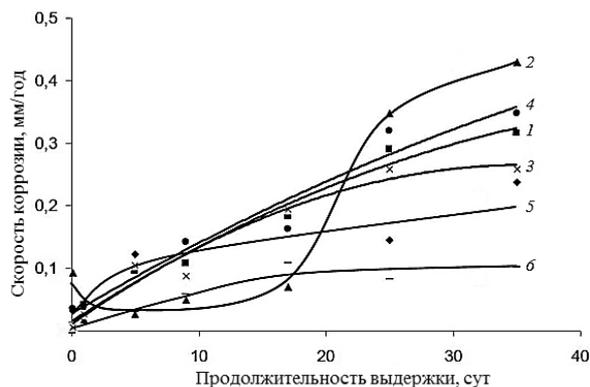


Рис. 1. Зависимости тока коррозии от продолжительности выдержки для эпоксидных покрытий, содержащих различные противокоррозионные пигменты, в 3%-ном растворе NaCl: 1 – недопированный ПАНИ; 2 – хромат стронция; 3–5 – соответственно тальк, каолин и бентонит, инкапсулированные ПАНИ; 6 – хромат стронция+тальк, инкапсулированный ПАНИ

В работе [18] исследованы свойства эпоксидных композиций с наполнителями на основе талька, бентонита и каолина, инкапсулированными ПАНИ. Видно (рис. 1), что покрытия, содержащие керновые пигменты, после 25 сут экспозиции

обладают меньшим током коррозии по сравнению с покрытиями, содержащими хромат стронция. Наименьший ток коррозии наблюдается в образцах с покрытием, содержащим хромат стронция+керновый пигмент с ядром из талька. На основе вышеприведенных данных можно сделать вывод о том, что использование керновых пигментов с оболочкой из ПАНИ позволяет либо полностью исключить, либо значительно снизить содержание токсичных пигментов на основе хроматов.

*Каолин (силикат алюминия).* Применение каолина в составе лакокрасочных материалов улучшает их реологические характеристики, а также оптические и механические свойства покрытий. Однако каолин также способствует растрескиванию пленок, поэтому его рекомендуется применять в комбинации с тальком (1:1), кальцитом или слюдой. Каолин находит широкое применение в рецептурах лакокрасочных материалов как в обычном, так и в модифицированном виде.

В работе [19] показано, что добавление каолина в чистую эпоксидную смолу оказывает влияние на параметры отверждения, а именно уменьшает продолжительность и температуру отверждения. Продолжительность отверждения уменьшилась с 13 до 10,5 мин, а температура отверждения – с 93,5 до 87,5°C.

В результате исследований, приведенных в работах [20–22], установлено, что наполнение каолином, активированным: ультразвуком (УЗ-каолин), 3%-ным раствором уксусной кислоты (УК-каолин) и высокой температурой (Т-каолин), способствует повышению уровня защитных характеристик лакокрасочных покрытий.

Установлено, что введение каолина, прошедшего ультразвуковую обработку, в традиционные рецептуры водно-дисперсионных лакокрасочных материалов (частичная замена мела) способствует увеличению защитных свойств покрытий на их основе: усиливает защитные свойства в 1,5–2 раза без снижения качественных и декоративных характеристик. Кроме того, разработанные составы имеют более высокие (на 10–15%) гидроизоляционные свойства [20].

Показано, что применение УЗ-каолина в защитных покрытиях на основе стирол-акриловой дисперсии марки «Лакротэн®» Э-25 позволяет снизить исходный показатель водопоглощения в 1,5 раза [21].

Результаты исследований [22] показали, что частичная замена исходного каолина на Т-каолин позволяет улучшить ряд защитных характеристик покрытий (водо- и влагопоглощение), а также снизить значение показателя укрывистости на 50%.

В исследовании, приведенном в работе [23], в лакокрасочных покрытиях определяли следующие показатели: укрывистость, смываемость, водо- и влагопоглощение, а также адгезионную прочность к

Результаты испытаний композиций с активированными наполнителями (отдельно взятыми и в смеси)

Показатель	Значения показателя для дисперсии	
	с соотношением наполнителей №3	с одним видом каолина (УЗ-, УК- или Т-каолин)*
Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	105,3	107,6
Смываемость, г/м <sup>2</sup>	2,65	3,28
Водопоглощение, %	10,7	6,24
Влагопоглощение, %	4,1	5,27
Адгезия, МПа:		
к цементно-песчаному раствору	2,35	1,23
к стали Ст.3	1,79	1,53

\* Среднее значение.

цементно-песчаной и стальной (Ст.3) поверхностям. В качестве пленкообразующего вещества выбрана стирол-акриловая дисперсия марки «Лакротэн®» Э-21. Наиболее высокие показатели наблюдались при соотношении: 20% УЗ-каолина, 10% УК-каолина, 15% Т-каолина и 55% немодифицированного каолина (соотношение №3). Результаты исследований показали, что совместное применение активированных наполнителей (каолина, обработанного ультразвуком, кислотно-активированного и термически обработанного каолина) способствует проявлению эффекта синергизма, заключающегося в повышении основных характеристик лакокрасочных покрытий по сравнению с покрытиями, наполненными только одним видом активированного наполнителя. Из результатов испытаний, представленных в таблице, видно, что все исследуемые показатели (кроме водопоглощения) улучшаются при использовании нескольких видов активированных наполнителей.

В работе [24] в качестве наполнителя водно-дисперсионных стирол-акриловых композиций использовали каолин, что привело к уменьшению расхода материала на единицу поверхности (укрывистости), однако снизилась адгезия (до 2–3 баллов) и твердость (на 2–3% за 7 сут). Установлено, что применение волластонита взамен каолина увеличивает адгезию покрытий к металлическим подложкам до 1 балла, но одновременно увеличивается и укрывистость (расход материала) – со 105 до 120 г/м<sup>2</sup>. Модификация каолина ультразвуковой обработкой позволила увеличить адгезию покрытия до 1 балла, при этом значение укрывистости составило 80 г/м<sup>2</sup>.

Сравнивали также значение смываемости полученных водно-дисперсионных покрытий и аналога, наиболее распространенного в сфере строительства, – марки ВД-АК 101. Результаты представлены на рис. 2. Установлено, что преимущество разработанных покрытий перед применяемым ВД-АК 101 составляет: 10% – для каолина, 18% – для УЗ-каолина и 20% – для волластонита.

Слюда (алюмосиликат калия). Из всех пластинчатых силикатов слюда имеет наиболее от-

четливую пластинчатую структуру, что позволяет применять ее в составе лакокрасочных материалов для внутреннего упрочнения, армирования и получения трещиностойких покрытий.

Слюда придает наполненным материалам особые упрочняющие и электроизоляционные свойства, атмосферо- и коррозионную стойкость; является эффективным носителем оболочковых противокоррозионных и декоративных пигментов [25].

В работе [26] представлена лакокрасочная композиция на водной основе, содержащая слюду в качестве наполнителя. В качестве связующего в данной композиции может быть использована акриловая, полиэфирная, алкидная или полиуретановая смола, также в состав входят: сшивающий агент, пигменты, наполнители. Слюда представлена хлопьями и хлопьями с покрытием из оксида металла, ее поверхность равномерно покрыта меламиновой смолой. Полученный лакокрасочный материал имеет увеличенный срок хранения, а полученное на его основе покрытие обладает отличными внешними характеристиками. Разработанная краска подходит для окраски металлических изделий, в том числе в автомобильном производстве.

В одном из исследований введение в поливинилхлоридную композицию 40 мас. ч. микрослюды взамен гидроксида алюминия позволило уменьшить водопоглощение пленки с 1,5 до 0,24% [25].

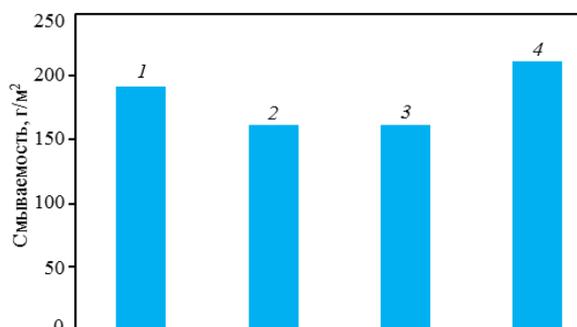


Рис. 2. Значения смываемости полученных водно-дисперсионных покрытий (1 – каолин немодифицированный; 2 – каолин, обработанный ультразвуком; 3 – волластонит) и ВД-АК 101 (4)

Лакокрасочная композиция, разработанная сотрудниками НПП «Лант», содержит: пленкообразующее на основе алкидных смол; слюду (мусковит или флагопит) с размером частиц 40–80 мкм, покрытую слоем тонкодисперсных оксидов металлов; поверхностно-активное вещество; этилцеллозольв и органический растворитель. Изобретение относится к лакокрасочным материалам, предназначенным для получения защитно-декоративных покрытий на металлических поверхностях. Покрытие имеет хорошую адгезию (1–2 балла), изгиб 3 мм, твердость 0,6 усл. ед. и прочность при ударе 500 Н (50 кгс) [27].

*Цеолит (алюмосиликат кальция и натрия).* В работе [28] показано, что модифицированный цеолит в сочетании с фосфатом цинка эффективен при защите стали от коррозии. Цеолит модифицирован путем ионного обмена с раствором, содержащим молибденный катион  $[MoO_4]^{2-}$ , в течение 24 ч при непрерывном перемешивании.

Для сравнения приготовлены три состава: 1 и 2 – наполненные соответственно модифицированным цеолитом и фосфатом цинка, а также 3 – наполненный фосфатом цинка и модифицированным цеолитом. Потенциал коррозии окрашенных стальных образцов измеряли в 0,5-молярном растворе перхлората натрия как функцию времени. Наихудшие антикоррозионные свойства отмечены для образцов, покрытых краской, содержащей фосфат цинка. Видно, что значение потенциала коррозии для состава 3 (содержащего оба ингибитора) выше -0,3 В в течение 3 недель (рис. 3), что указывает на наличие синергетического эффекта между наполнителями, который и привел к улучшенной антикоррозионной защите.

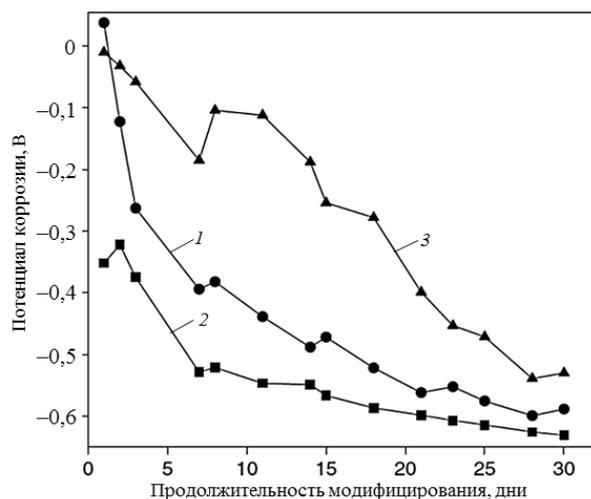


Рис. 3. Зависимость потенциала коррозии от продолжительности модифицирования для окрашенных образцов с разными наполнителями (см. текст)

Американскими учеными в изобретении [29] представлена антикоррозионная лакокрасочная композиция для обеспечения антикоррозионной

защиты металлических подложек. Композиция включает от 20 до 97% (по массе) наполнителя. Наполнитель включает по крайней мере один материал с поллой структурой, в котором полость заполнена органическим или неорганическим ингибитором или антиоксидантом. Таким наполнителем может быть диатомит, цеолит или углерод. Ингибитор можно получить из карбоновых кислот, аминов, кетонов, альдегидов, гетероциклических соединений, фосфатов, бензоатов, силикатов, ванадатов, вольфрамов, цирконатов, боратов, молибдатов, бензальдегидов, витаминов С и Е. Длительная антикоррозионная защита достигается путем дозированного выпуска ингибитора из полости наполнителя в процессе эксплуатации лакокрасочного покрытия.

*Наноглины (алюмосиликат монтмориллонита).* Интересным наполнителем, потенциально применимым в составе лакокрасочных композиций, является алюмосиликат монтмориллонита, который относится к классу наноглин. Для придания органогидрофильных свойств и возможности совмещения с органическими полимерами наноглины модифицируют четвертичным хлоридом аммония. Наноглины улучшают барьерные характеристики по отношению к различным газам (увеличивают диффузионный путь благодаря своей пластинчатой форме). Использование наноглин в лакокрасочных композициях может улучшить ряд ценных свойств: усилить барьерную защиту покрытия, улучшить физико-механические характеристики, повысить стойкость к царапанью и многое другое [30].

Слоистые наносиликаты в качестве модифицирующих добавок имеют ряд преимуществ перед обычными наполнителями. При их применении наблюдается повышение прочностных характеристик – с 30 до 60%, барьерных – до 80%. При этом добавка слоистого наносиликата для достижения оптимальных свойств не превышает, как правило, 5% (по массе) [31].

Разработана водно-дисперсионная лакокрасочная композиция, которая содержит водорастворимый полимер и водную нанокомпозитную дисперсию слоистых силикатов (например, монтмориллонита) или глин. Данная композиция обеспечивает прекрасную термостойкость полученного покрытия [32].

*Волластонит (силикат кальция).* Одним из наиболее перспективных и наименее изученных силикатов является природный метасиликат кальция – волластонит. По сравнению с другими природными наполнителями волластонит является менее токсичным, более дешевым и имеет лучшие декоративные характеристики.

Волластонит – единственный чисто белый природный минерал, имеющий игольчатую структуру кристаллов. Такая форма частиц обеспечивает ему сравнительно высокую твердость, матирующую способность, прочность в тонких покрытиях, высокую яркость, позволяющую получать

более чистые оттенки, стойкость покрытий к коррозии и плесени благодаря щелочному рН, а также придает этому минералу микроармирующие свойства [1, 16, 33].

Волластонит прекрасно диспергируется в полярных и неполярных составах и благодаря своей морфологии и другим свойствам поверхности способствует лучшему распределению остальных компонентов наполненной системы. Кроме того, введение волластонита придает износостойкость и упрочнение материалам. Волластонит является синергистом по взаимодействию с антикоррозионными пигментами и неканцерогенной альтернативой асбесту. Поскольку применение хромата стронция во многих системах все еще остается безальтернативным, то волластонит используется с целью уменьшения количества хромата стронция без потери антикоррозионных свойств [34].

В составах барьерного типа волластонит тоже продемонстрировал свою эффективность. Поскольку защита, создаваемая системами такого типа, больше связана с регулированием ионной проницаемости и химической связью пленкообразователя с поверхностью наполнителя, рабочая гипотеза предполагает, что поверхностно-обработанный волластонит обеспечивает высокую эффективность благодаря игольчатой форме частиц и химической связи, образующейся между поверхностью наполнителя и связующим [25, 35].

Учеными Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова запатентована антикоррозионная композиция для защиты стальных поверхностей, включающая: эпоксиодно-диановую смолу, модифицированную сополимером стирола, метилметакрилата и метакриловой кислоты БМС-86; пластификатор – диоктилфталат; наполнители – волластонит и микрокальцит; технический углерод; отвердитель – полиэтиленамин; органический растворитель. Использование волластонита в определенном сочетании с техническим углеродом и микрокальцитом приводит к повышению прочности, износостойкости, а также улучшению термоизоляционных, огнеупорных и технологических свойств [36].

Природные силикаты (волластонит, слюда, и т. д.) на протяжении многих лет использовались в антикоррозионных красках. В настоящее время находят применение силикатные наполнители с обработанной особым образом поверхностью частиц.

Учеными Казанского технологического университета исследована возможность повышения противокоррозионной эффективности алкидной грунтовки путем модифицирования наполнителя (волластонита) производным алифатических аминов ДОН-52. Результаты исследований показали, что стойкость пассивирующего слоя к воздействию NaCl нарастает с увеличением содержания модификатора до 0,3% (по массе), после чего остается практически неизменной. Сделан вывод,

что содержание модификатора 0,3% (по массе) является оптимальным с точки зрения достижения наиболее высоких защитных свойств наполненных алкидных лакокрасочных покрытий [37].

В работе [38] введение волластонита в лакокрасочную композицию на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 положительно сказалось на твердости полученного покрытия. При этом максимальное увеличение твердости достигнуто при добавлении поверхностно-активированного волластонита. В качестве поверхностно-активных веществ (ПАВ) применялись четвертичные аммонийные соли: АЛКАПАВ 1214С.50 (алкилтриметиламмоний хлорид: 50%-ный раствор в изопропиноле), ОКСИПАВ 1214С.50 (алкилдиметиламинооксид) и КАТАПАВ 1214С.50 (алкилбензилдиметиламмоний хлорид). В качестве сшивающих агентов для холодного отверждения использовался аминоалкилфенол (АФ-2), а для горячего отверждения – гексаметилендиамин (ГМДА).

Наиболее ощутимое повышение твердости наблюдается (рис. 4) при применении в качестве ПАВ алкилдиметиламинооксида (ОКСИПАВ 1214С.50) при использовании в качестве сшивающего агента ГМДА.

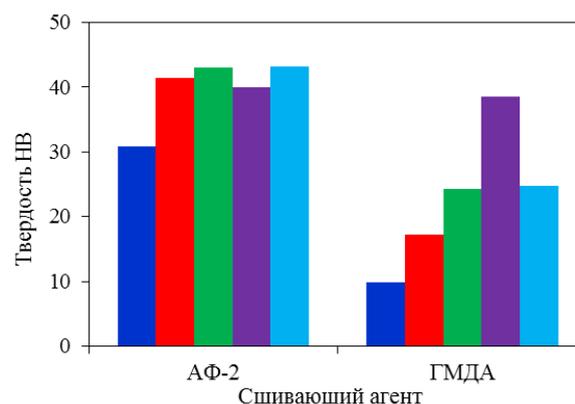


Рис. 4. Влияние добавки волластонита (■) на твердость лакокрасочной композиции на основе эпоксидной диановой смолы ЭД-20 при добавлении в волластонит поверхностно-активных веществ марок АЛКАПАВ (■), ОКСИПАВ (■) и КАТАПАВ (■) (■ – без наполнителя)

В работе [39] смешивали смолу ЭД-20 с волластонитом и отвердителем и измеряли адгезионную способность. Исследовали влияние содержания волластонита в полимерной смоле на прочностные характеристики. Выяснилось, что с увеличением содержания волластонита в пленкообразующем до 10% (по массе) прочность на отрыв возрастает в 2,5 раза, а прочность при сдвиге – в 1,7 раза по сравнению с ненаполненной смолой.

#### Заключения

На основании приведенного обзора научно-технической литературы можно сделать вывод, что в настоящее время существует большое количество

наполнителей, позволяющих улучшить характеристики лакокрасочных покрытий, снизить себестоимость продукции, а также сократить количество токсичных и дефицитных соединений в составе лакокрасочных материалов. Научный интерес представляют керновые пигменты и наполнители с оболочкой из полианилина, а также волластонит как возможные альтернативные материалы токсичным хроматным пигментам.

Во всем мире, в том числе и в России, активно ведутся исследования по разработке новых рецеп-

тур и усовершенствованию способов получения и модифицирования компонентов. Представленные в данной статье способы модифицирования поверхности наполнителей (модифицирование полианилином, производными алифатических аминов, четвертичными аммонийными солями; активирование ультразвуком, уксусной кислотой и температурой; модифицирование путем ионного обмена) могут быть применены для многих других наполнителей лакокрасочных систем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Герасимова Л.Г., Скороходова О.Н. Наполнители для лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2010. 224 с.
2. Каблов Е.Н. Ключевая проблема – материалы // Тенденции и ориентиры инновационного развития России. М.: ВИАМ, 2015. С. 458–464.
3. Каблов Е.Н. На перекрестке науки, образования и промышленности // Эксперт. 2015. №15 (941). С. 49–53.
4. Кузнецова В.А., Семенова Л.В., Кондрашов Э.К., Лебедева Т.А. Лакокрасочные материалы с пониженным содержанием вредных и токсичных компонентов для окраски агрегатов и конструкций из ПКМ // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2013. №8. Ст. 05. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 17.06.2019).
5. Меркулова Ю.И., Кузнецова В.А., Новикова Т.А. Исследование свойств системы лакокрасочного покрытия на основе фторполиуретановой эмали грунтовки с пониженным содержанием токсичных пигментов // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №5 (77). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2019-0-5-68-75.
6. Каблов Е.Н. Инновационное развитие – важнейший приоритет государства // Металлы Евразии. 2010. №2. С. 6–11.
7. Власова И.Н. Правильный наполнитель – правильная краска // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №6. С. 27–29.
8. Розенфельд И.Л., Рутинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987. 224 с.
9. Кузнецова В.А., Деев И.С., Железняк В.Г., Силаева А.А. Износостойкое лакокрасочное покрытие с квазикристаллическим наполнителем // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №3 (63). Ст. 08. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-3-68-76.
10. Кузнецова В.А., Шаповалов Г.Г. Тенденции развития в области эрозионностойких покрытий (обзор) // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2018. №11 (71). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 19.06.2019). DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-11-74-85.
11. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Влияние минеральных наполнителей с различной геометрической формой частиц в водно-дисперсионных акриловых защитных покрытиях и герметиках на адгезионные свойства к бетонным и металлическим поверхностям // Сб. тр. Междунар. науч.-технич. конф. «Современные достижения в области клеев, герметиков. Материалы, сырье, технологии». Дзержинск, 2013. С. 165–167.
12. Дыдик О.М. Химически осажденный карбонат кальция (мел) как высококачественная функциональная добавка для органорастворяемых и водно-дисперсионных красок // Лакокрасочные материалы и их применение. 2018. №7–8. С. 50–51.
13. Многофункциональный наполнитель на основе химически осажденного карбоната кальция и способ его получения: пат. 2350637 Рос. Федерация; заявл. 10.10.08; опубл. 27.03.09.
14. Пугачева Т.А., Курбатов В.Г. Исследование свойств керновых пигментов с оболочкой из полианилина // Лакокрасочная промышленность. 2018. №3. С. 36–37.
15. Ситнов С.А., Вахин А.В., Хузиахметов Р.Х., Степин С.Н. Свойства механохимически полученных керновых фосфонатных пигментов // Вестник Казанского технологического университета. 2012. Т. 15. №14. С. 71–73.
16. Ямалеева Е.С., Черезова Е.Н., Готлиб Е.М. Изучение совместного действия волластонита, обработанного гексадецилтриметиламмоний бромидом, и высокомолекулярного модификатора с ангидридными группами в резинах на основе СКИ-3 // Вестник технологического университета, 2015. Т. 18. №15. С. 15–17.
17. Курбатов В.Г., Ильин А.А., Индейкин Е.А. Противокоррозионные пигменты и наполнители с оболочкой из полианилина // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №11. С. 49–52.
18. Курбатов В.Г., Кочкина Н.В., Индейкин Е.А. Использование оболочковых пигментов в составе полимерных противокоррозионных материалов // Успехи в химии и химической технологии. 2014. Т. XXVIII. №3. С. 92–96.
19. Fellahi S., Chikhi N., Bakar M. Modification of Epoxy Resin with Kaolin as a Toughening Agent // Journal of Applied Polymer Science. 2001. Vol. 82. Issue 4. P. 861–878.

20. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2012. №2 (20). С. 200–206.
21. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Исследование влияния кислотной активации каолина на свойства водно-дисперсионных защитных покрытий // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2014. №4 (30). С. 284–290.
22. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Влияние термической активации каолина на защитные свойства водно-дисперсионных стирол-акриловых покрытий // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2015. №4 (34). С. 293–298.
23. Строганов В.Ф., Амельченко М.О. Возможность регулирования технологических и эксплуатационных свойств стирол-акриловых ЛКМ при применении каолинов различных видов активации // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. 2016. №2 (36). С. 207–211.
24. Строганов В.Ф., Амельченко М.О., Сабахова Г.И. Исследование основных прочностных и технологических характеристик наполненных водно-дисперсионных защитных покрытий // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т. 16. №22. С. 31–33.
25. Назаренко В.В. Анизотропные силикатные наполнители: специальные свойства в ЛКМ и покрытиях // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №1–2. С. 25–33.
26. Mica-containing pigment composition and a water base paint composition containing a mica-containing pigment(s), as well as a method of manufacturing the same: pat. US5378275; filed 15.11.93; publ.03.01.95.
27. Лакокрасочная композиция: пат. 2027729 Рос. Федерация; заявл. 17.04.92; опубл. 27.01.95.
28. Deya C., Romagnoli R., del Amo B. A new pigment for smart anticorrosive coatings // Journal of Coatings Technology and Research. 2007. №4 (2). P. 167–175.
29. Anti-corrosive coating including a filler with a hollow cellular structure: pat. US 6383271; filed 27.01.00; publ. 07.05.02.
30. Калинин Т.В., Дринберг А.С., Ицко Э.Ф. Нанотехнологии. Применение в лакокрасочной промышленности. М.: ЛКМ-пресс, 2011. 184 с.
31. Волкова Т.С., Бейдер Э.Я. Наносиликаты и полимерсиликатные нанокompозиты // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2010. №2. С. 2–11.
32. Nanoclay modified waterborne composition for coating plastic and methods for making the same: pat. US2473626; filed 07.12.04; publ.03.11.09.
33. Готлиб Е.М., Галимов Э.Р., Хасанова А.Р., Ямалеева Е.С. Антифрикционные эпоксидные материалы, наполненные активированным воластонитом // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. 2017. Т.19. №3. С. 7–18. DOI: 10.15593/2224-9877/2017.3.01.
34. Jackson M.A. An evaluation of anti-corrosive pigments // Journal of Protective Coatings & Linings. 1990. April. P. 37–45.
35. Полуэктова Е.А. Воластонит – уникальный наполнитель ЛКМ // Лакокрасочные материалы и их применение. 2012. №6. С. 24–26.
36. Антикоррозионная композиция: пат. 2405012 Рос. Федерация; заявл. 03.03.09; опубл. 27.11.10.
37. Кузнецова О.П., Степин С.Н., Светлаков А.П. Исследование противокоррозионных свойств полимерных композиционных покрытий // Вестник Казанского технологического университета. 2010. №10. С. 141–145.
38. Хасанова А.Р. Влияние модификации эпоксидных композиций воластонитом на твердость материалов для машиностроения // Междунар. молодеж. науч. конф. «XXIII Туполевские чтения (школа молодых ученых)». Казань, 2017. С. 373–376.
39. Коробщикова Т.С., Орлова Н.А. Моделирование механических свойств лакокрасочного материала, наполненного воластонитом // Лакокрасочные материалы и их применение. 2011. №1–2. С. 62–64.