

# СОДЕРЖАНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	6
<b>1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ</b> .....	7
1.1. Химический состав пигментов .....	8
1.2. Структура пигментов.....	8
1.2.1. Уровни структуры пигментов и пигментированных частиц .....	9
1.3. Свойства пигментов .....	14
1.3.1. Дисперсность .....	14
1.3.2. Укрывистость .....	16
1.3.3. Цвет.....	21
1.3.4. Красящая, разбеливающая способность .....	27
1.3.5. Белизна.....	28
1.3.6. Светостойкость .....	28
1.3.7. Термостойкость.....	30
1.3.8. Стойкость к действию воды, кислот, щелочей и органических растворителей .....	31
1.3.9. Фотохимическая активность .....	32
1.3.10. Маслостойкость .....	34
1.3.11. Абразивность пигментов .....	37
1.3.12. Диспергируемость.....	38
<b>2. ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ПИГМЕНТОВ И ИХ СВОЙСТВА</b> .....	38
2.1. Ахроматические пигменты и наполнители .....	38
2.1.1. Белые пигменты .....	39
Диоксид титана.....	39
Цинковые белила .....	40
Литопон .....	41
Сульфид цинка .....	41
Сфен.....	41
2.1.2. Белые пигменты противокоррозионного назначения .....	41
Фосфат цинка .....	41
Смешанный фосфат алюминия и кальция.....	42
Метаборат бария.....	42
2.1.3. Черные пигменты .....	42
Технический углерод (сажа).....	42
Черни .....	43
Черные железоксидные пигменты.....	43
2.1.4. Наполнители .....	43
Карбонатные наполнители .....	43
Силикатные наполнители.....	44
Глиноземы .....	44
Кремнеземы.....	44
Сульфаты бария.....	45
Гранулированные наполнители .....	45
2.2. Хроматические пигменты .....	45
2.2.1. Красные, оранжевые, желтые пигменты .....	45
Крона .....	45
Железноксидные пигменты .....	47
Свинцовые пигменты.....	48
Кадмиевые пигменты.....	49

2.2.2. Синие и зеленые пигменты.....	49
Железная лазурь .....	49
Ультрамарин.....	50
Кобальтовые пигменты .....	50
Хромовые пигменты.....	51
2.3. Органические пигменты .....	51
Особенности свойств органических пигментов.....	51
Разновидности органических пигментов, классификация, индексация .....	52
2.4. Пигменты — металлические порошки .....	54
2.5. Перламутровые и радужные пигменты .....	56
2.6. Пигменты для полиграфических красок .....	56
2.7. Пигменты специального назначения .....	58
2.7.1. Пигменты для необрастающих и бактерицидных покрытий.....	58
2.7.2. Пигменты для светотехнических составов .....	59
2.7.3. Термостойкие пигменты.....	63
2.7.4. Пигменты-антипирены .....	63
<b>3. СПОСОБЫ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ ПИГМЕНТОВ.....</b>	<b>64</b>
<b>4. ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	<b>67</b>
4.1. Объемное содержание пигментов и его использование в расчетах рецептур красок .....	67
4.2. Термодинамика наполненных полимерных систем.....	70
4.3. Виды взаимодействий в пигментированных лакокрасочных материалах .....	71
4.4. Влияние пигментов на свойства пленкообразующих систем.....	73
4.5. Влияние пигментов на свойства лакокрасочных покрытий.....	76
4.5.1. Влияние пигментов на структуру лакокрасочных покрытий и пленкообразователей.....	76
4.5.2. Влияние пигментов на деформационно-прочностные свойства лакокрасочных покрытий .....	80
4.5.3. Влияние пигментов на защитные свойства покрытий.....	84
4.5.3.1. Изолирующая способность (проницаемость) .....	84
4.5.3.2. Адгезионная прочность .....	86
4.5.3.3. Пассивирующее действие.....	87
4.5.4. Влияние пигментов на свето- и термостарение покрытий .....	88
4.6. Основы технологии производства пигментированных лакокрасочных материалов .....	89
4.6.1. Физико-химические основы процесса диспергирования.....	89
4.6.2. Технология производства пигментированных лакокрасочных материалов .....	96
4.6.3. Типовые случаи астабилизации пигментных суспензий и пигментированных лакокрасочных материалов при производстве и хранении.....	99
4.6.4. Основы автоматизации и компьютеризации производства пигментированных лакокрасочных материалов .....	101
<b>ЛИТЕРАТУРА .....</b>	<b>103</b>

## **ВВЕДЕНИЕ**

Пигменты и наполнители — важнейшие компоненты пигментированных лакокрасочных материалов (ЛКМ), определяющие их потребительские свойства и стоимость, поэтому знания в этой области являются непременным условием создания высококачественной и конкурентоспособной лакокрасочной продукции.

В существующих монографических, учебных и справочных изданиях содержится материал, который дает возможность приобрести такие знания, получить информацию о пигментах и наполнителях, их свойствах и применении в различных ЛКМ.

В отличие от этих источников в данном издании в предельно сжатой форме упор сделан не на информационно-справочную составляющую вопроса, а на развитие представлений о механизме явлений и процессов, происходящих в материалах, физико-химических свойствах наполненных ЛКМ, основах их получения, влиянии различных факторов на свойства пигментов и пигментированных ЛКМ и покрытий, эффективность диспергирования. Это основа для более осознанного выбора пигментов и наполнителей для ЛКМ различного назначения, целенаправленного изменения рецептуры и технологии их производства в направлении повышения качества материалов и оптимизации их получения, более продуктивной работы с научно-технической и патентной литературой.

По структуре и изложению руководство отличается от традиционной (монографической) формы представления материала и скорее относится к разряду учебной литературы с соответствующим оформлением списка использованных источников без внутритекстовых ссылок на них.

# 1. СОСТАВ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

Пигменты (наполнители) — высокодисперсные вещества, преимущественно неорганической природы, нерастворимые в воде и органических жидкостях (растворителях), обладающие определенным набором оптических, химических, механических и адсорбционных свойств.

## **Назначение пигментов и наполнителей:**

— придание лакокрасочным покрытиям (ЛКП) непрозрачности и цвета;

— модификация свойств ЛКМ — реологических (вязкостных) характеристик и стоимости;

— модификация свойств ЛКП:

- повышение деформационно-прочностных свойств (твердость, прочность при растяжении, изгибе, ударе, износостойкость);

- повышение адгезионной прочности;

- уменьшение проницаемости;

- повышение противокоррозионно-защитных свойств;

- повышение свето-, термо- и химической стойкости;

- придание покрытиям специальных свойств (термостойкость, электропроводность, огнестойкость, термочувствительность и др.).

## **Классификация пигментов**

*По значению специфических пигментных свойств* — кроющей и красящей способности:

— собственно пигменты, обладающие высокой кроющей и красящей способностью;

— пигменты-наполнители (далее наполнители), обладающие низкой кроющей способностью и отсутствием цвета.

*По назначению:*

— пигменты и наполнители общего назначения для пигментирования широкого круга ЛКМ общего назначения (грунтовки, краски, эмали, шпатлевки для покрытий в машиностроении, строительстве и других отраслях);

— противокоррозионные пигменты для пигментирования ЛКМ для противокоррозионной защиты металлов;

— пигменты и наполнители для ЛКМ специального назначения (для термостойких, электропроводных, огнестойких, термочувствительных и т.п. покрытий);

— пигменты для художественных красок.

*По химическому составу:*

— неорганические (минеральные) пигменты и наполнители — оксиды, соли, металлы;

— органические пигменты — производные органических красителей.

*По цвету:*

- ахроматические (не несущие цвета) пигменты и наполнители — белые, серые и черные;
- хроматические — красные, оранжевые, желтые, зеленые, синие, фиолетовые (и все промежуточные цвета).

### **Основы индексации пигментов**

Принята международная индексация пигментов ColorIndex (C.I.).

*C.I. I включает буквенные обозначения:*

- тип красящего вещества: P — пигмент, S — краситель;
- цвет пигмента: B — голубой, Bk — черный, Br — коричневый, G — зеленый, M — металлический, O — оранжевый, R — красный, V — фиолетовый, W — белый, Y — желтый;
- группу из 1–3-х цифр, которые обозначают химический состав пигментов.

**Пример:** красный железоксидный пигмент — C.I. IP.R 101.

C.I. II применяется преимущественно для органических пигментов, включает пятизначный номер, обозначающий химическую природу органического (или неорганического) пигмента:

- от 10 000 до 10 999 — нитрозосоединения;
- от 11 000 до 19 999 — моноазосоединения;
- от 74 000 до 74 999 — фталоцианиновые соединения и др.

## **1.1. ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПИГМЕНТОВ**

### **Оксиды металлов:**

- простые оксиды: ZnO (цинковые белила), TiO<sub>2</sub> (диоксид титана);
- гидроксиды: FeO(OH) (желтый железоксидный пигмент);
- кристаллогидраты оксидов: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nH<sub>2</sub>O (изумрудная зелень);
- смешанные оксиды: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CoO (синий кобальт).

### **Соли металлов:**

- простые соли: Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (фиолетовый кобальт);
  - смеси солей: nZnS + mBaSO<sub>4</sub> (литопон);
  - изоморфные смеси солей: PbCrO<sub>4</sub>·nPbSO<sub>4</sub> (желтый свинцовый крон);
  - твердые растворы солей: CdS·CdSe (красный кадмий);
  - комплексные соли: K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub> (железная лазурь).
- Углерод:** технический углерод (сажа), графит.

**Металлы:** Zn, Al.

**Органические пигменты** — производные органических красителей.

## **1.2. СТРУКТУРА ПИГМЕНТОВ**

Пигменты и наполнители являются кристаллическими веществами, в основе структуры которых лежит кристаллическая решетка различного типа:

- атомная — построена из атомов, связанных ковалентными связями (некоторые виды наполнителей) — энергия связей высокая;
- металлическая — построена из атомов, связанных ковалентными связями, а межузельное пространство заполнено обобществленными электронами (пигменты-металлы) — энергия связей достаточно высокая;
- ионная — построена из ионов, связанных электростатическими силами (большинство пигментов) — энергия связей умеренная;
- молекулярная — построена из молекул, связанных за счет межмолекулярных сил взаимодействия (силы Ван-дер-Ваальса, Лондона) — энергия связи низкая.

### 1.2.1. УРОВНИ СТРУКТУРЫ ПИГМЕНТОВ И ПИГМЕНТИРОВАННЫХ ЧАСТИЦ

#### Микроуровень

*1-й уровень* — элементарная ячейка, представляющая собой параллелепипед, грани которого обозначают связи, а вершины — узлы кристаллической решетки (атомы, ионы, молекулы) (рис. 1).

Степень симметрии элементарной ячейки определяется соотношением углов ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) и сторон параллелепипеда ( $a$ ,  $b$ ,  $c$ ).

В пигментах реализуется 6 основных типов кристаллических элементарных ячеек — сингоний, обладающих различной степенью симметрии:

- кубическая  $a = b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  ;
- тетрагональная  $a \neq b = c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  ;
- гексагональная  $a = b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = 90$  ;  $\gamma = 120$  ;
- ромбическая  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$  ;
- моноклинная  $a \neq b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90$  ;  $\gamma \neq 90$  ;
- триклинная  $a \neq b \neq c$ ;  $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ .

Тип сингонии определяет свойства пигмента. Например, при одном и том же химическом составе желтый свинцовый крон с различной сингонией обладает различным цветовым оттенком:

- ромбическая сингония — лимонный;
- моноклинная сингония — желтый.

*2-й уровень* — кристаллическая система представляет со-

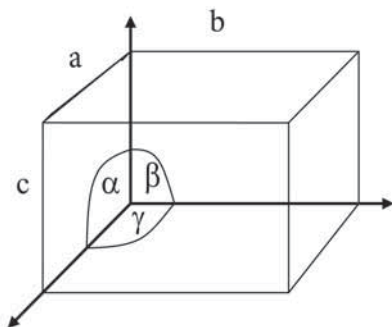
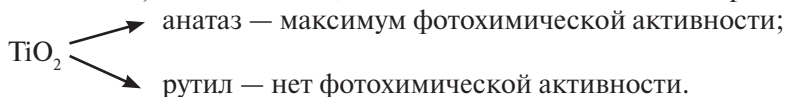


Рис. 1. Элементарная ячейка кристаллического вещества

бой тип конструкции из элементарных ячеек, имеющий специальные названия, также влияющий на свойства пигментов. Например:



*Дефектность кристаллической структуры* на микроуровне — тонкие дефекты.

Реальную ячейку кристаллической структуры более правильно представлять не как застывший параллелепипед, а как конструкцию, в которой ионы или молекулы постоянно находятся в движении (рис. 2); при определенных условиях они могут вырваться из узла, в результате чего образуются дефекты.

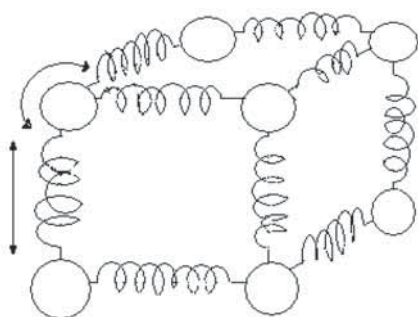


Рис. 2. «Живая» элементарная ячейка кристаллического вещества

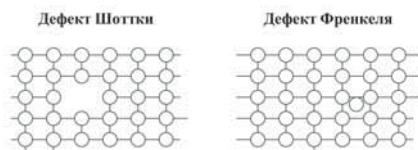


Рис. 3. Тонкие дефекты кристаллических решеток

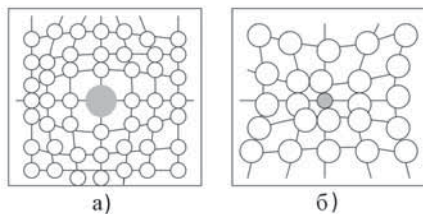


Рис. 4. Внедрение примесей в узлы кристаллической решетки: радиус примесного иона больше (а) и меньше (б) ионов пигмента

*Дефекты Шоттки* — вакансии (дырки) в узлах кристаллической решетки.

*Дефекты Френкеля* — смещение атомов, ионов, молекул из узлов в межузельное пространство и их задержка там (рис. 3).

*Внедрение примесей* в узлы кристаллической решетки (рис. 4).

Аналогично можно представить внедрение примесей в межузельное пространство. Влияние любого тонкого дефекта распространяется на 5–10 близлежащих рядов кристаллической решетки, т.е. из нормального, равновесного состояния выводится около 700 атомов или ионов, что заметно сказывается на некоторых свойствах пигментов. В частности, присутствие в диоксиде титана (белый пигмент) 0,1% примесных ионов железа приводит к визуально заметному уменьшению белизны.

К микроуровню кристаллической структуры пигмен-



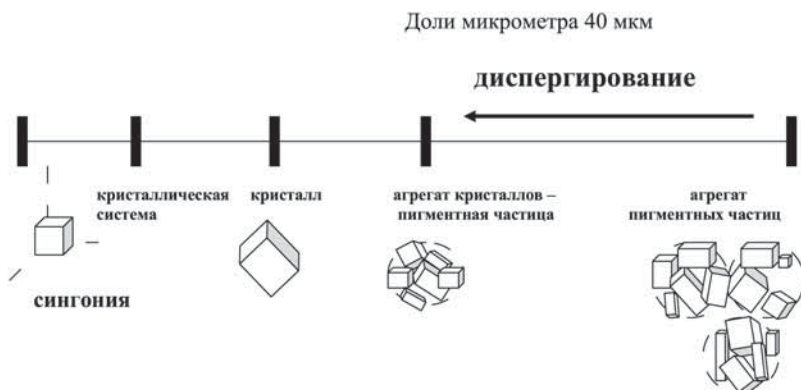


Рис. 6. Шкала структуры пигментных частиц

Общая шкала, характеризующая структуру пигментных частиц, приведена на рис. 6.

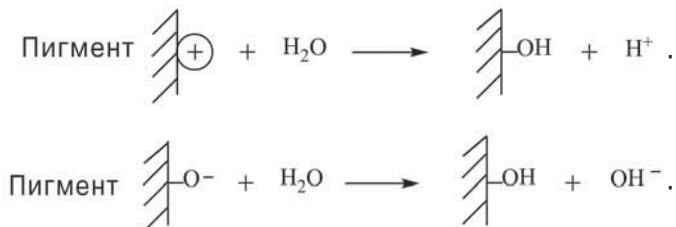
Область шкалы от 40 мкм до долей мкм отвечает технологии получения пигментированных ЛКМ. На производство пигменты поступают с размером агрегатов частиц не более 40 мкм и за счет диспергирования пигментные агрегаты доводят до уровня долей мкм.

### Микро- и макроструктура поверхности пигментных частиц

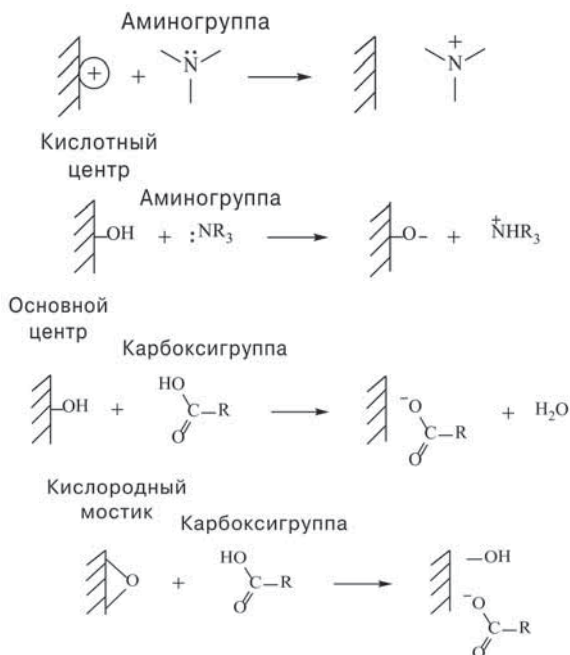
*Микроструктура.* Микродефекты в кристаллической структуре пигментов приводят к появлению на поверхности частиц активных центров различной природы:

- центры Льюиса — координационно-ненасыщенные катионы, атомы с неподеленной парой электронов и свободными орбиталями;
- кислотные и основные центры Бренстеда — гидрофильные группы кислотного и основного характера, перенапряженные кислородные мостики. Активные центры взаимодействуют с молекулами воды и функциональными группами пленкообразователей.

Взаимодействие центров Льюиса с молекулами воды:



Взаимодействие активных центров с функциональными группами пленкообразователей:

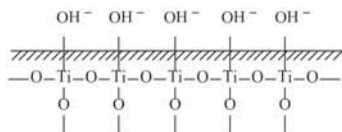


В результате взаимодействия активных центров с молекулами воды имеет место гидроксирование поверхности частиц, а их взаимодействие с функциональными группами пленкообразователей приводит к хемосорбции и образованию адсорбционных оболочек вокруг пигментных частиц.

**Макроструктура.** Под макроструктурой поверхности понимают наличие на поверхности пигментных частиц достаточно протяженных по толщине слоев, имеющих химический состав и кристаллическую структуру, отличающуюся от химического состава и структуры пигмента в объеме частицы. Эти различия возникают в процессе синтеза пигментов, в результате взаимодействия с окружающей средой либо за счет целенаправленной модификации поверхности.

1. Обогащение поверхностного слоя менее растворимым в воде компонентом смеси солей при получении пигментов в водной среде. Например, при синтезе желтого свинцового крона, представляющего собой изоморфную смесь кристаллов  $\text{PbCrO}_4$  и  $\text{PbSO}_4$ , поверхность пигментных частиц будет обогащена менее растворимым  $\text{PbSO}_4$  по сравнению с составом пигмента внутри частицы.

2. Гидроксирование поверхности за счет взаимодействия с парами воды. Это явление характерно для пигментов на основе оксидов металлов:



3. Аморфизация кристаллической структуры при интенсивном механическом воздействии на пигменты в процессе их размола и измельчения.

4. Образования на поверхности частиц металлических пигментов слоя оксидов металла за счет взаимодействия с кислородом воздуха. Например, алюминиевая пудра, цинковая пыль и др.

5. Целенаправленная модификация поверхности частиц при синтезе пигментов и образование ядерных (оболочковых) пигментов, частицы которых имеют структуру типа «ядро—оболочка». Примером ядерного пигмента является силикохромат свинца, имеющий ядро  $\text{SiO}_2$  и оболочку из оксихроматов свинца.

### 1.3. СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ

#### 1.3.1. ДИСПЕРСНОСТЬ

Степень раздробленности вещества, величина, обратная размеру частиц.

#### Способы выражения дисперсности

*С помощью линейных размеров.* Для частиц, по форме близких к сферическим, — это диаметр или радиус, для игольчатых частиц — длина и толщина иглы, для частиц чешуйчатой формы приходится использовать три линейных размера. Часто для характеристики дисперсности частиц неправильной формы пользуются одним линейным размером — диаметром условной сферической частицы, рассчитываемым из условия равнообъемности сферической частицы и частицы неправильной формы.

*С помощью кривых распределения частиц по размерам* (рис. 7).

Преимущество данного способа выражения дисперсности — полная информация о полидисперсности порошка пигмента. На рис. 7 пигмент, имеющий дифференциальную кривую распределения (1), более монодисперсен по сравнению с пигментом (2), в котором примерно в равном количестве присутствуют частицы с радиусом от  $r_{\min}$  до  $r_{\max}$ .

*С помощью удельной поверхности* —  $S_{\text{уд}}$ .

Удельная поверхность характеризует величину поверхности единицы массы порошка, обычно выражается в  $\text{м}^2/\text{г}$ . Чем выше дисперсность, тем выше удельная поверхность вещества. В качестве примера рассчитаем удельную поверхность 1 г пигмента с плотностью  $2 \text{ г}/\text{см}^3$  и радиусами частиц 0,2 и 2 мкм.

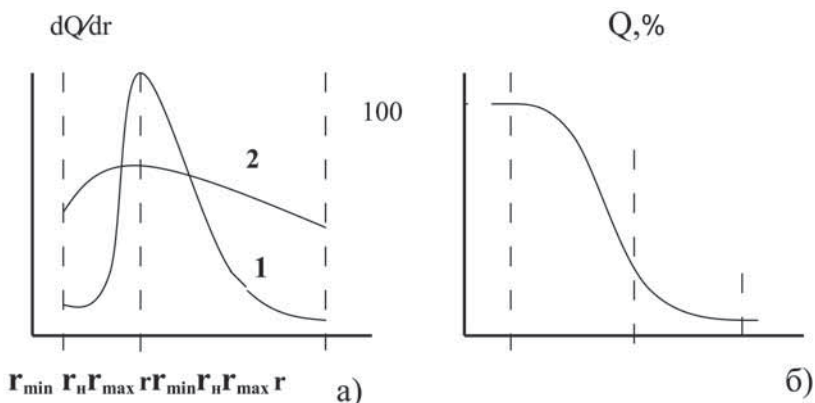


Рис. 7. Дифференциальная (а) и интегральная (б) кривые распределения частиц по размерам, где  $dQ/dr$  — отношение приращения массы фракций к приращению размера частиц этой фракции,  $Q$  — суммарное массовое содержание частиц с различным радиусом,  $r_n$ ,  $r_{min}$ ,  $r_{max}$  — наивероятнейший, минимальный и максимальный радиус частиц

Объем одной частицы —  $V = 4/3 (\pi \times r^3)$ ,  
 для радиуса 0,2 мкм —  $0,034 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3$ ;  
 для радиуса 2 мкм —  $33,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3$ .

Количество частиц в 1 г ( $0,5 \text{ см}^3$ ) пигмента:  
 для радиуса 0,2 мкм —  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 0,034 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 = 14,7 \cdot 10^{12}$ ;  
 для радиуса 2 мкм —  $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 / 33,5 \cdot 10^{-18} \text{ м}^3 = 0,01 \cdot 10^{12}$ .

Поверхность одной частицы:  
 для радиуса 0,2 мкм —  $(\pi d^2)/4 = 0,126 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ ;  
 для радиуса 2 мкм —  $12,6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ .

Суммарная поверхность:  
 для радиуса 0,2 мкм —  $1,85 \text{ м}^2$ ;  
 для радиуса 2 мкм —  $0,13 \text{ м}^2$ .

Недостаток данного способа — зависимость показателя  $S_{\text{вн}}$  от развитости внутренней структуры пигментной частицы, представляющей собой относительно рыхлый агрегат кристаллов.

### Методы определения дисперсности

*Ситовой анализ* — просеивание порошка или водной суспензии пигмента через набор сит с различными отверстиями и определение массы, не прошедшей через сито с определенным размером отверстий, выражаемой обычно в процентах от всей массы образца. Показатель ГОСТ — остаток на сите (указывается номер сита) — характеризует количество частиц с размером более 40 мкм; это значение должно быть не более долей процента.

*Седиментационный метод* основан на седиментации пигмента в суспензии, определении скорости седиментации ( $V_c$ ) и последующего расчета радиуса частиц в соответствии с уравнением Стокса:

$$V_c = [2r^2 (\rho_{пз} - \rho_{ж}) g] / 9\eta,$$

где:  $r$  — радиус частиц;  $\rho_{пз}, \rho_{ж}$  — плотность пигмента и среды;  $g$  — ускорение свободного падения;  $\eta$  — вязкость среды.

Недостаток метода — длительность определения при низкой плотности и высокой дисперсности. В этом случае седиментацию проводят в поле центрифуги, т.е. при  $g > 1$ . укп п3014

*Оптическая и электронная микроскопия.* В отличие от других методов позволяет определить форму частиц. Для надежной статистической обработки необходимо измерить около 2000 частиц, что делает необходимым автоматизацию и компьютеризацию метода.

*Оптический нефелометрический метод* основан на количественных зависимостях размера частиц и интенсивности светорассеяния. В современных приборах измеряют светорассеяние лазерного луча.

*Кондуктометрический метод* основан на количественной зависимости размера частиц и электропроводимости водной суспензии пигмента.

### **Методы определения удельной поверхности**

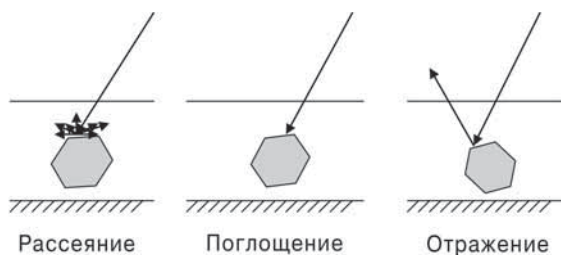
*Адсорбционный метод (БЭТ)* основан на определении объема или массы газа (обычно гелия) на измеряемой поверхности в виде мономолекулярного слоя. С этой целью порошок пигмента предварительно вакуумируют при повышенной температуре.

*Кинетический метод* основан на измерении сопротивления прохождению воздуха через слой порошка. Применяется для пигментов с  $S_{уд} < 1$  м<sup>2</sup>/г.

#### **1.3.2. УКРЫВИСТОСТЬ**

Укрывистость (кроющая способность) — способность пигмента в смеси с пленкообразующей системой делать невидимым цвет окрашиваемой поверхности. В соответствии с ГОСТ, укрывистость — количество пигмента, которое надо нанести на поверхность 1 м<sup>2</sup>, чтобы при нанесении его тонким равномерным слоем в смеси с пленкообразующей системой сделать невидимым цвет окрашиваемой поверхности. Размерность показателя — г/м<sup>2</sup>. Во многих других странах используют показатель укрывистости, имеющий размерность м<sup>2</sup>/кг или м<sup>2</sup>/л.

Кроющий эффект обусловлен в общем случае тремя оптическими явлениями в пигментированном покрытии:



В любом случае падающий свет не доходит до субстрата и не отражается, поэтому субстрат становится невидим. Рассеяние света характерно для белых пигментов, поглощение для черных и хроматических, а отражение — для специальных белых и металлических пигментов.

### Факторы, влияющие на кроющую способность

*Разность между коэффициентами преломления пигмента и пленкообразователя.* Количественную зависимость укрывистости от этого фактора установил Френель исходя из схемы, изображенной на рис. 8.

Световой поток при прохождении через пигментированное покрытие ослабляется за счет отражения и рассеяния света при преломлении на границах раздела фаз: воздух–пленкообразователь, пигмент–пленкообразователь:

$$I_{np} = I_0 [1 - ((n_1 - n_2) / (n_1 + n_2))^2]^a,$$
 где  $I_{np}$ ,  $I_0$  — интенсивность прошедшего и падающего света;  $n_1$ ,  $n_2$  — коэффициенты преломления пигмента и пленкообразователя;  $a$  — количество границ раздела в покрытии.

Исходя из уравнения Френеля, чем больше разница коэффициентов преломления, тем меньше  $I_{np}$  и при определенном значении  $a$   $I_{np} \rightarrow 0$ , т.е. достигается кроющий эффект. В зависимости от значения  $\Delta n$  различают 3 группы пигментов:

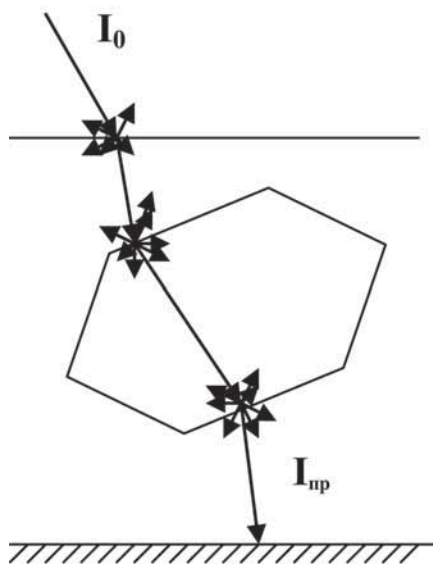


Рис. 8. Схема прохождения светового потока через покрытие, содержащее частицы пигмента

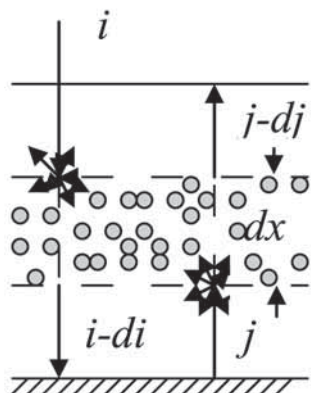


Рис. 9. Схема прохождения световых потоков через пигментированное покрытие

(ГКМ) лежит представление о прохождении световых лучей от поверхности через пигментированное покрытие и обратно, от субстрата к поверхности (рис. 9).

Световой поток  $i$ , проходя через элементарный слой пигментированного покрытия  $dx$ , ослабляется на величину  $di$ . Ослабление происходит за счет поглощения в слое  $kidx$ , где  $k$  — коэффициент поглощения и рассеяния —  $sidx$ , где  $s$  — коэффициент рассеяния. Одновременно происходит усиление потока  $i$  за счет рассеяния светового потока  $j$ , так как свет рассеивается во всех направлениях, в том числе в направлении, совпадающем с направлением потока  $i$ . Аналогичным образом формируются ослабление и усиление светового потока, идущего от субстрата —  $j$ . Таким образом, изменение световых потоков, проходящих через элементарный слой в покрытии, можно записать в виде системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned} di &= -kidx - sidx + sjdx; \\ dj &= -kjdx - sjdx + sidx. \end{aligned}$$

Решение дифференциальных уравнений с привлечением различных граничных условий дало известное уравнение ГКМ:

$$k/s = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty,$$

где  $R_\infty$  — коэффициент отражения от бесконечно толстого покрытия, увеличение толщины которого не влияет на коэффициент отражения, так как при этом достигается крошечный эффект.

- 0,4–0,5 — высококроющие пигменты;
- 0,2–0,4 — пигменты с умеренной кроющей способностью;
- <0,2 — пигменты с низкой кроющей способностью (полупрозрачные, лессирующие, транспарентные).

#### Коэффициенты рассеяния и поглощения света

Очевидно, чем выше интенсивность этих процессов, тем выше кроющая способность пигментов. Количественную зависимость укрывистости от этих факторов установили Гуревич, Кубелка и Мунк. В основе их теории

### Увеличение толщины покрытия

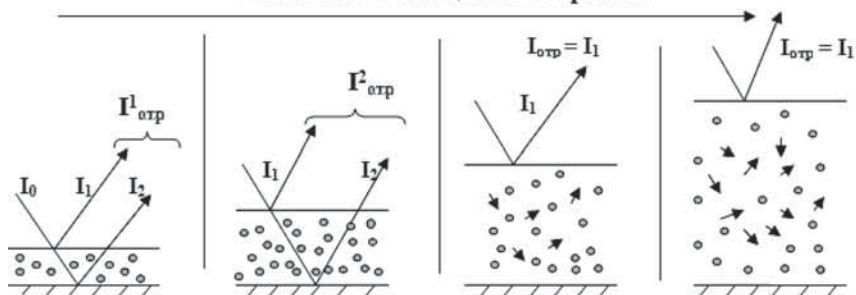


Рис. 10. Схема, иллюстрирующая понятие «бесконечно толстое покрытие»

Понятие «бесконечно толстое покрытие» иллюстрирует схема, изображенная на рис. 10, на котором показано уменьшение суммарной интенсивности отраженного света ( $I_{отр}$ ) от поверхности покрытия ( $I_1$ ) и субстрата ( $I_2$ ) при увеличении толщины покрытия до момента, когда  $I_2$  становится равной нулю (достижение укрывистости), после чего  $I_{отр}$  становится равной  $I_1$  и не изменяется при увеличении толщины покрытия.

### Дисперсность

Зависимость кроющей способности от дисперсности имеет экстремальный характер, как видно из рис. 11.

В области 1 возрастание кроющей способности обусловлено возрастанием удельной поверхности (стр. 14) и, соответственно, интенсивности рассеяния или поглощения света. При достижении определенной дисперсности имеет место максимум рассеяния света и максимум на кривой. Значение диаметра частиц, отвечающего этому, может быть рассчитано в соответствии с теорией Г. Майе:

$$d_{max} = 2\lambda / (n_1 - n_2)\pi,$$

где  $\lambda$  — длина волны света;  $n_1$ ,  $n_2$  — коэффициенты преломления пигмента и пленкообразователя.

В частности, расчет для диоксида титана при  $\lambda$  белого света 400–750 нм дает  $d_{max} = 200$ –400 нм. В области 2, когда радиус частиц соизмерим с дли-

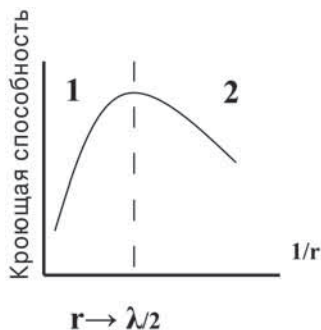


Рис. 11. Зависимость кроющей способности пигментов от дисперсности

нами полуволн белого света, имеет место явление дифракции — огибание световым лучом частиц и снижение кроющей способности пигмента.

### Методы определения укрывистости

*Визуально-инструментальный метод* основан на определении массы краски и, соответственно, пигмента, отвечающей достижению полной непрозрачности слоя краски. Краска наносится на стеклянную пластинку, которая помещается на черно-белый контрастный фон, а достижение полной непрозрачности регистрируется визуально.

*Метод контрастных отношений* также основан на определении массы краски и, соответственно, пигмента, отвечающего достижению непрозрачности слоя краски, нанесенной на стеклянную пластинку. В этом случае достижение непрозрачности определяется инструментально, с помощью оценки коэффициента отражения от белого ( $K_b$ ) и черного ( $K_c$ ) фона. Далее рассчитывается коэффициент

контрастности  $K = K_c/K_b$  и строится графическая зависимость, изображенная на рис. 12.

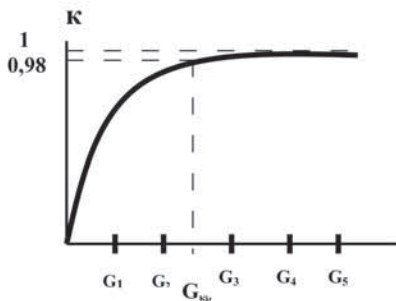


Рис. 12. Зависимость коэффициента контрастности от массы краски

Масса краски, отвечающая достижению кроющего эффекта  $G_{кр}$ , определяется на пересечении кривой со значением  $K=0,98$ , так как человеческий глаз при этом значении не отличает интенсивность отражения от черного и белого фона, а погрешность при  $K > 0,98$  значительно возрастает: небольшим изменениям  $K$  отвечают большие изменения массы.

*Инструментально-расчетный метод* основан на уравнении, связывающем коэффициенты отражения покрытия с толщиной кроющего слоя:

$$X_{кр} = X \left[ \ln(R_b - R_\infty) / 1 - (R_b/R_\infty) \right] / \ln(R_c - R_\infty) / 1 - (R_c/R_\infty),$$

где  $X_{кр}$ ,  $X$  — толщина кроющего и произвольного слоев покрытия;  $R_b$ ,  $R_c$  — коэффициенты отражения от белого и черного фона под покрытием толщиной  $x$ ;  $R_\infty$  — коэффициент отражения от покрытия толщиной  $X_{кр}$ .

## Факторы, определяющие кроющую способность покрытий

### Укрывистость пигментов

Содержание пигментов в покрытии эквивалентно показателю степени  $a$  в уравнении Френеля (стр. 17).

*Равномерность распределения пигментных частиц в покрытии.*

Максимальную укрывистость имеют покрытия с равномерным распределением пигментных частиц, когда каждая частица является индивидуальной оптической частицей, рассеивающей свет. В случае флокуляции — неравномерном распределении пигментных частиц в покрытии при определенной

толщине прослоек между первичными пигментными частицами ( $\delta$ ) — они теряют свою индивидуальность, и оптической частицей, рассеивающей свет, становится флоккула. Так как суммарная поверхность флоккул меньше суммарной поверхности индивидуальных частиц, интенсивность светорассеяния уменьшается, что приводит к уменьшению укрывистости покрытий (рис. 13).

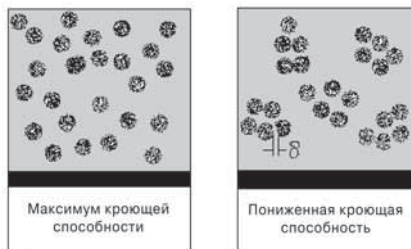


Рис. 13. Влияние распределения пигментных частиц на укрывистость покрытия

### 1.3.3. ЦВЕТ

#### Общий механизм цветообразования

Цвет любого окрашенного тела возникает за счет взаимодействия белого света, представляющую собой сумму электромагнитных колебаний с длинами волн от 380 до 720 нм с телом, в результате которого из белого света вычитается часть колебаний и отраженный свет воспринимается глазом как цвет (рис. 14).

Формирование цвета по вычитательному принципу называют субтрактивным. Оно реализуется при смешении окрашенных тел, в том числе пигментов и красок, в результате чего можно сформировать все многообразие цветов. Основными при субтрактивном смешении принято считать красный (к), желтый (ж) и синий (с) цвета, в результате



Рис. 14. Схема цветообразования пигментов

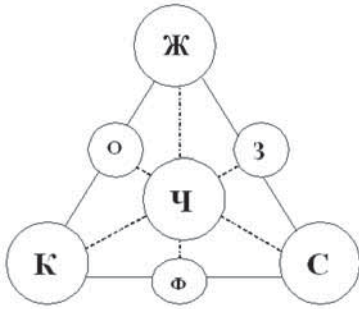


Рис. 15. Цветовой треугольник, полученный по субтрактивному принципу

смешения которых получают дополнительные цвета — оранжевый (ор), зеленый (з), фиолетовый (ф) и другие (рис. 15).

При смешении основных или дополнительных цветов из белого цвета вычтутся все колебания, в результате чего отраженный цвет будет восприниматься как черный (ч).

### Формирование цветоощущений в глазу человека

В глазу человека присутствуют 3 типа нервных центров, чувствительных к действию красного, зеленого и синего цветов. Кривые чувствительности этих центров во всем диапазоне длин волн белого света приведены на рис. 16. Д2015Х03

Формирование цветоощущений в глазу человека осуществляется по аддитивному принципу, в соответствии с которым основными цветами приняты красный (к), зеленый (з) и синий (с) и соответствующими им дополнительные цвета — желтый (ж), голубой (г), фиолетовый (ф) и другие (рис. 17).

При смешении основных или дополнительных цветов по аддитивному принципу получится белый цвет. Аддитивный принцип ре-

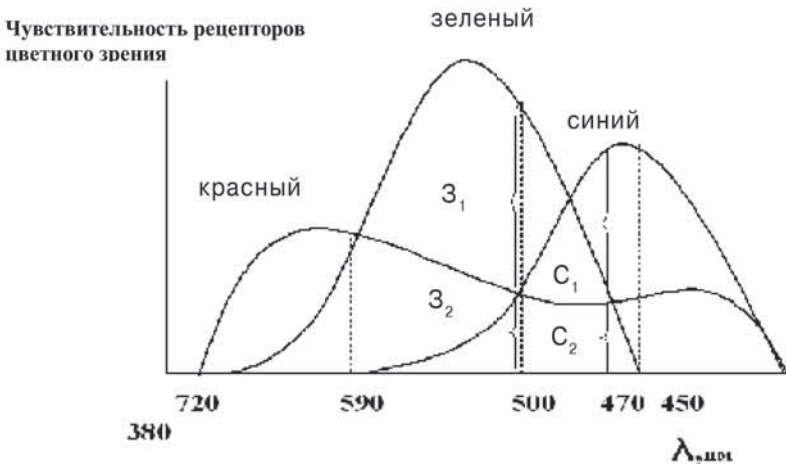


Рис. 16. Кривые чувствительности рецепторов цветного зрения в диапазоне длин волн белого света

ализуется при смешении световых потоков с различным спектральным составом в глазу человека, обеспечивая все многообразие цветов при работе трех цветовых рецепторов (рис. 17):

– 450–380 нм — работают красный и синий рецепторы, давая фиолетовое и близкое к ним цветоощущение —  $K+C=\Phi$ ;

– 470 нм — работают все три рецептора —  $K+3+C_1+C_2=B+C_2$  — чисто синее цветоощущение;

– 500 нм — работают все три рецептора —  $K+C+3_1+3_2=B+3_2$  — чисто зеленое цветоощущение;

– 590 нм — работают два рецептора —  $K+3=Ж$ ;

– 720 нм — работает один рецептор —  $K$ .

При освещении промежуточными длинами волн возникают промежуточные цветоощущения.

Физиология цветоощущений легла в основу количественных методов оценки цвета пигментов.

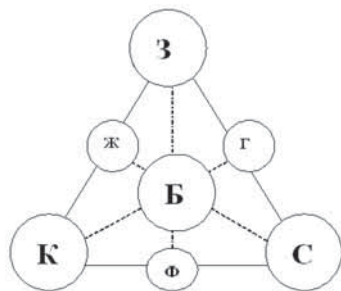


Рис. 17. Цветовой треугольник, полученный по аддитивному принципу

### Цветовые характеристики пигментов

Цветовой тон — цвет.

Насыщенность — степень разбавления цветового тона белым.

Яркость (светлота) — степень разбавления цветового тона черным.

### Факторы, влияющие на цвет пигментов

*Химический состав.* Цвет пигментов обусловлен их способностью поглощать часть спектра белого света, если энергия излучения с этой длиной волны вызывает переход электронов на более высокий энергетический уровень, что зависит от химического состава пигментов. В пигментах реализуются три типа электронных переходов:

*d-d — переход* за счет трансформации *d*-орбиталей в электростатическом и кристаллическом поле в пигментах, имеющих атомы с незавершенными электронными оболочками (хромовые, кобальтовые пигменты);

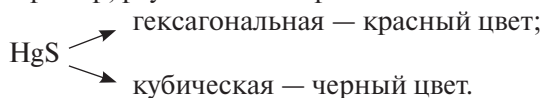
*ПЗ — переход* с переносом заряда с орбитали одного атома на орбиталь другого атома, реализуется в пигментах, содержащих сильно поляризующие катионы и анионы (крона, железооксидные пигменты);

*перенос электрона* с катиона более низкой валентности на катион более высокой валентности (черный железооксидный пигмент, железная лазурь, свинцовый сурик).

### *Кристаллическая структура*

Потенциал электронных переходов сильно зависит от межатомных и межионных расстояний, в связи с чем тип кристаллической ячейки, структуры влияет на цвет пигментов.

Например, ртутная киноварь:



По этой же причине на цвет пигментов влияют дефектность кристаллических решеток и наличие примесей.

### *Дисперсность*

Наиболее сильно дисперсность начинает влиять на цвет пигментов, когда диаметр частиц становится меньше длин волн белого света (<300 нм) — за счет изменения интенсивности светорассеяния и различных смещений диапазона длин волн в отраженных от пигмента лучах. Например, эффект бронзирования синей железной лазури, переход от красного к оранжевому цвету в свинцовых кронах при их измельчении, изменение оттенков железооксидного пигмента при изменении дисперсности.

## **Способы выражения и измерения цветовых характеристик пигментов**

### *Визуально-геометрические способы*

В основе этих методов лежит представление о совокупности всех цветов, оттенков и цветовых характеристик в виде цветового конуса, расположенного вдоль ахроматической оси, по окружности основания которого располагаются цветовые тона, а на боковой поверхности конуса и внутри него цветовые тона различной насыщенности (рис. 18).

Разрезав цветовой конус вдоль ахроматической оси, получим цветовой треугольник — для двух цветовых тонов с различной насыщенностью и яркостью, разрезав цветовой конус перпендикулярно ахроматической оси получаем цветовой круг — для всех цветовых тонов с различной насыщенностью.

Наиболее общепринятым визуальным методом выражения цвета пигментов и покрытий являются картотеки или альбомы цветовых эталонов, где каждому цвету присваивается индекс или номер. Наибольшее распространение получила картотека RAL (Германия).

### *Инструментальные методы*

В основе этих методов лежит количественная оценка цвета — спектр отражения — зависимость коэффициента отражения от длины волны видимого света (рис. 19):

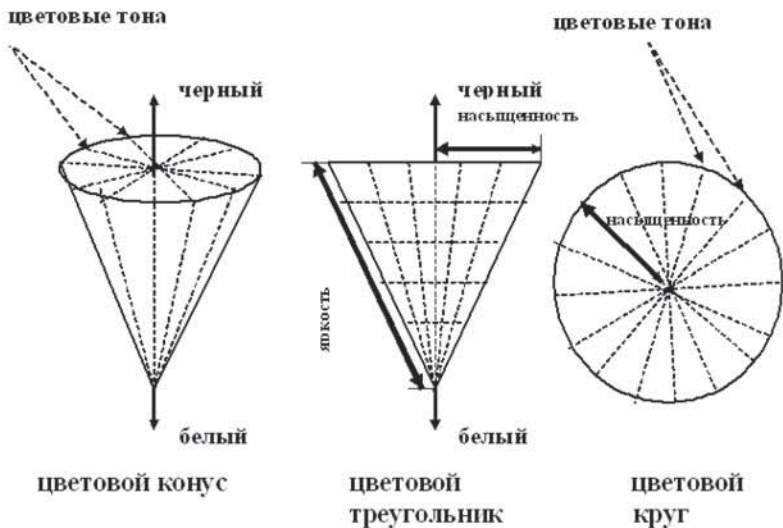


Рис. 18. Геометрическое представление цветовых характеристик

На практике пользоваться такой характеристикой цвета неудобно, поэтому были разработаны другие способы количественного выражения цвета, имеющие в основе спектр отражения.

Стандартизация этих методов была осуществлена в глобальном масштабе Международной комиссией по освещению (МКО). МКО, взяв за основу физиологию человеческого цветного зрения и аддитивный принцип сложения цветов, приняла, что любой цвет можно составить из трех первичных цветов, в качестве которых взяты следующие цвета:

красный — цвет (X), спектр отражения которого соответствует кривой чувствительности красных центров человеческого глаза (рис. 16);

зеленый — цвет (Y), спектр отражения которого соответствует кривой чувствительности зеленых центров человеческого глаза;

синий — цвет (Z), спектр отражения которого соответствует кривой чувствительности синих центров человеческого глаза.

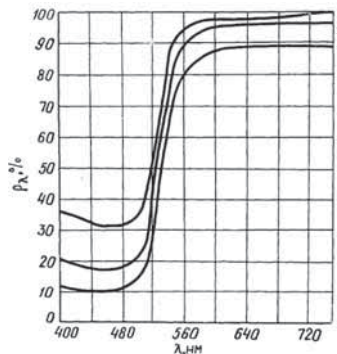


Рис. 19. Спектр отражения свинцового крона в полном тоне (1) и в смеси с ZnO (2, 3)

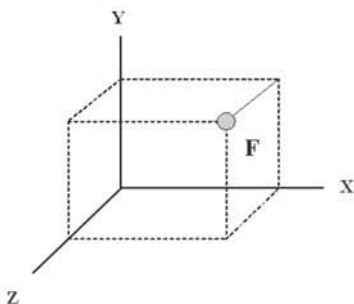


Рис. 20. Трехкоординатная система выражения цвета

Тогда любой цвет, получаемый путем сложения цветов  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  (рис. 20), можно выразить в виде векторной суммы:

$$F = X\bar{x} + Y\bar{y} + Z\bar{z},$$

где  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  — модули цветов, пропорциональные количеству первичных цветов в суммарном цвете  $F$ ;  $\bar{x}$ ,  $\bar{y}$ ,  $\bar{z}$  — единичные векторы.

Модули цветов называются координатами цвета, так как они однозначно характеризуют цвет.

МКО разработала методику обьсчета спектров отражения для получения координат цвета, стандартизовала условия освещения, так как цвет зависит от спектрального состава источника света. В результате было разработано несколько вариантов количественного выражения цветовых характеристик:

- а) координаты цвета  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ;
- б) координаты цветности — удельные координаты цвета:

$$x = X/(X + Y + Z), \quad y = Y/(X + Y + Z).$$

Преимуществом этого варианта является возможность изображения всей совокупности цветов на плоскостной диаграмме, общий вид которой показан на рис. 21. По линии, ограничивающей диаграмму, располагаются цветовые тона, точка  $C$  соответствует белому свету, соответственно на линиях, соединяющих точку  $C$  с цветовыми тонами, располагаются тона пониженной насыщенности. Количественной мерой яркости при данном варианте является координата цвета  $Y$ ;

- в) производные спектра отражения и координат цветности:

- цветовой тон  $\lambda$  — длина волны, отвечающая максимуму на спектре отражения;

- чистота тона  $P = y_{\lambda}/y_{\alpha} \times [(x_{\alpha} - x_{\lambda})/x_{\lambda} - x_c]$ ;

- яркость — координата цвета  $Y$ ;

- г) координаты цвета  $L$ ,  $A$ ,  $B$ ;

- д) производные координат цвета LAB:

$$T \text{ (цветовой тон)} = \text{arctg}(B/A),$$

$$S \text{ (насыщенность)} = \sqrt{A^2 + B^2},$$

$L$  — светлота.

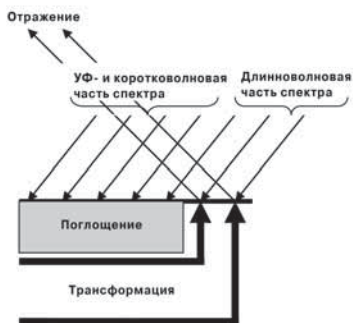
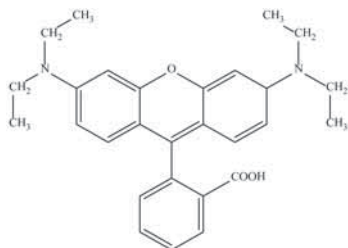


Рис. 35. **Схема отражения света флуоресцирующим пигментом**

энергетические уровни, как во время облучения, так и некоторое время после него. Возбужденные электроны, возвращаясь на свой нормальный уровень, выделяют кванты световой энергии, несколько меньшей, чем ранее поглощенной, что и обуславливает увеличение длины волны, т.е. сдвиг яркости в оранжево-красную длинноволновую часть спектра.

В качестве флуоресцирующих пигментов чаще всего используют органические пигменты трифенилметанового ряда, молекулы которых имеют дополнительную связь через кислородный мостик, что придает ей большую жесткость:



Флуоресцирующие пигменты применяются для пигментирования ЛКМ, предназначенных для получения покрытий сигнального назначения на всех видах транспорта (дорожные знаки, маркировка локомотивов, навигационные знаки и т.д.).

### **Фосфоресцирующие пигменты временного действия**

Фосфоресценция — способность вещества излучать свет после прекращения светового воздействия. В качестве пигментов в фосфоресцирующих покрытиях временного действия используют химически чистый сульфид цинка с добавкой металла-активатора (висмут, медь, марганец, серебро).

При действии света на фосфоресцирующий пигмент имеет место усиленный переход электронов на орбиты, отвечающие повышенному энергетическому состоянию. После прекращения светового воздействия идет обратный процесс, сопровождающийся выделением квантов света.

Фосфоресцирующие пигменты временного действия используют в ЛКМ, предназначенных для получения маркировочных, индикаторных покрытий приборов и оборудования, светящихся надписей.

### **Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия**

Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия способны излучать свет в отсутствие светового воздействия за счет внутреннего источника энергии. Они представляют собой химически чистый сульфид цинка, смешанный с небольшим (сотые доли процента) количеством радиоактивной соли радия, радиотория, мезотория и их смесей. Радиоактивные элементы являются источниками  $\alpha$ -частиц, которые вылетают из атомов со очень большими скоростями (15 000–20 000 км/с) и при ударе о грани кристалла сульфида цинка за счет сильного механического воздействия вызывают вспышку света — сцинтилляцию. Достаточно большое количество таких вспышек приводит к появлению равномерного свечения всей, подвергающейся излучению поверхности.  $\beta$ - и  $\gamma$ -частицы, выделяющиеся из радиоактивной составляющей фосфоресцирующего пигмента, вызывают в сульфиде цинка усиление электронных переходов и выделение квантов света, воспринимаемых как равномерное свечение.

Фосфоресцирующие пигменты постоянного действия используют для пигментирования ЛКМ, наносимых на шкалы приборов, аппараты и оборудование, эксплуатирующиеся в специальных условиях, исключающих долговременный контакт с человеком.

### **Светоотражающие пигменты**

Применяются для окраски осветительной арматуры.

*Алюминат цинка ( $ZnO \cdot Al_2O_3$ )* — пигмент белого цвета, характеризуется малым селективным поглощением света во всей видимой части спектра и высоким коэффициентом диффузного отражения, приближающимся к 100%.

*Монотитанат магния ( $MgO \cdot TiO_2$ )* — пигмент белого цвета с коэффициентом отражения 98%. Кроме светотехнических составов монотитанат магния используется в качестве пигмента для термостойких и фотоотверждаемых ЛКМ, так как он незначительно поглощает УФ-лучи, не препятствует отверждению пленки по всей толщине покрытия и отличается очень малой склонностью к мелению.