

10. Шишелова, Т. И. Нитевидные кристаллы [Текст] / Т. И. Шишелова, Н. Е. Степанова, Д. А. Плынская, М. А. Беляева // Успехи современного естествознания. — 2009. — № 8. — С. 12–13.
11. Померанцева, Е. А. Нитевидные кристаллы [Текст]: материалы Всероссийской конференции «Исследования и разработки по приоритетному направлению развития науки, технологий и техники «Индустрия наносистем и материалы», 18–19 января 2007 года, г. Москва / Е. А. Померанцева, М. Г. Козлова, Л. С. Леонова, Ю. А. Добровольский, Т. Л. Кулова, А. М. Скундин, Е. А. Гудилин, Ю. Д. Третьяков // Международный научный журнал «Альтернативная энергетика и экология». — 2007. — № 1(45). — С. 126–127.
12. Gyulai, Z. Z. Phys. [Text] / Z. Gyulai. — 1954. — № 138. — P. 317.
13. Gordon, J. E. Brit. Commune and Electronics [Text] / J. E. Gordon. — 1960. — № 7. — P. 182.
14. Gordon, J. E. Endeavour [Text] / J. E. Gordon. — 1964. — № 23. — P. 8.
15. Newkirk, J. B. Growth of potassium halide crystals from aqueous solution [Text] / J. B. Newkirk, G. W. Sears // Acta Metallurgica. — 1955. — Vol. 3, № 1. — P. 110–111. doi:10.1016/0001-6160(55)90031-6
16. Gyulai, Z. Kristallkeimbeobachtungen in Wässrigen KBr- und NaCl-Lösungen [Text] / Z. Gyulai // Acta Physica. — 1959. — Vol. 10, № 4. — P. 371–388. doi:10.1007/bf03159823
17. Yamamoto, S. Science reports of the Research Institutes, Tohoku University, Ser 1 [Text] / S. Yamamoto. — 1960. — № 44. — P. 107.
18. Sears, G. A growth mechanism for mercury whiskers [Text] / G. Sears // Acta Metallurgica. — 1955. — Vol. 3, № 4. — P. 361–366. doi:10.1016/0001-6160(55)90041-9
19. Надгорный, Э. М. УНФ [Текст] / Э. М. Надгорный, Ю. А. Осипьян, М. Д. Перкас, В. М. Розенберг. — М.: Госиздат, 1959. — № 67. — С. 625.
20. Бережкова, Г. В. Диссертация доктора химических наук [Текст] / Г. В. Бережкова. — М., 1964. — 168 с.
21. Amelincks, S. J. Appl. Phys. [Text] / S. Amelincks. — 1958. — № 29. — P. 1610.
22. Matthai, G. O. Z. Naturforsch [Text] / G. O. Matthai, G. Syrbe. — 1957. — № 12a. — P. 174.
23. Sears, G. W. Fibrous Growth of NaClO<sub>3</sub> [Text] / G. W. Sears // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 26, № 6. — P. 1549. doi:10.1063/1.1743578
24. Evans, C. C. Rept. Cambridge [Text] / C. C. Evans, D. M. Marsh. — 1964. — № 55.
25. Westwood, A. R. C. Etch-Tunnels in Lithium Fluoride Crystals [Text] / A. R. C. Westwood, H. Rubin // Journal of Applied Physics. — 1962. — Vol. 33, № 6. — P. 2001. doi:10.1063/1.1728881
26. Есенски, Б. Некоторые замечания о росте и механических свойствах нитевидных кристаллов NaCl [Текст] / Б. Есенски, Э. Хартманн // Кристаллография. — 1962. — Т. 7. — С. 433–436.
27. Бережкова, Г. В. К вопросу о механизмах роста ионных нитевидных кристаллов из растворов. [Текст] / Г. В. Бережкова, В. Н. Рожанский // Кристаллография. — 1963. — Т. 8. — С. 420–426.
28. Sears, G. W. Strength of lithium fluoride whiskers [Text] / G. W. Sears // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1958. — Vol. 6, № 2–3. — P. 300–301. doi:10.1016/0022-3697(58)90109-4
29. Doremus, R. H. Growth and perfection of crystals [Text] / R. H. Doremus, B. W. Roberts, D. Turnbull. — New York: Wiley, 1958. — 609 p.
30. Лидер, В. В. Физика твердого тела [Текст] / В. В. Лидер, Г. В. Бережкова, В. Н. Рожанский. — 1963. — № 5. — С. 1479.

**ІСНУЮЧІ УЯВЛЕННЯ ПРО НЕТРАДИЦІЙНІ МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ МЕТАЛЕВИХ НИТКОПОДІБНИХ КРИСТАЛІВ. ВИТЯГУВАННЯ ВІСКЕРІВ З РОЗЧИНІВ**

В матеріалі статті розглянуто існуючі уявлення стосовно одного з нетрадиційних методів вирощування металевих ниткоподібних кристалів, вирощування з розчинів, критично проаналізовано процеси витягування віскерів з різних розчинів різними способами. Розглянуто вплив температури процесу на орієнтацію віскерів та роль вагової кількості домішок на підсумковий результат процесу вирощування.

**Ключові слова:** ниткоподібні кристали, методи вирощування, металеві «віскери», вирощування з розчинів, пасивуючі домішки.

*Артемьев Сергей Робленович, кандидат технических наук, доцент, кафедра охраны труда и техногенно-экологической безопасности, Национальный университет гражданской защиты Украины, Харьков, Украина, e-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru.*

*Артем'єв Сергій Робленович, кандидат технічних наук, доцент, кафедра охорони праці та техногенно-екологічної безпеки, Національний університет цивільного захисту України, Харків, Україна.*

*Artemev Sergey, National University of Civil Defense of Ukraine, Kharkiv, Ukraine, e-mail: sergey.artemev.1967@mail.ru*

УДК 666.293.522

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.43291

**Рижова О. П.,  
Хохлов М. А.,  
Кислична Р. І.**

## **БЕЗФТОРИСТІ ЯСКРАВОЗАБАРВЛЕНІ СКЛОПОКРИТТЯ ЗІ ЗНИЖЕНОЮ ТЕМПЕРАТУРОЮ ВИПАЛУ**

*Досліджено вплив Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> і MnO<sub>2</sub> на властивості фрит та оптико-колірні характеристики емалевих покриттів червоного кольору. Встановлено оптимальні концентрації оксидів заліза та марганцю у складі дослідних емалей. Отримано гладкі, щільні, яскравозабарвлені склопокриття червоного кольору з гарним блиском та заданими колірними характеристиками, які можуть бути рекомендовані для нанесення їх на сталеві вироби господарчо-побутового призначення.*

**Ключові слова:** силікатна емаль, яскравозабарвлені покриття, оксид заліза, оксид марганцю.

### **1. Вступ**

Склоемалеві покриття, які володіють комплексом цінних властивостей широко застосовуються для захисту

від корозії металу, а також для покращення декоративних властивостей сталевих виробів. Сучасний рівень розвитку емалювального виробництва включає постійне поліпшення якості виробів, розширення асортименту та

колірної гама скло покриттів [1]. В умовах ринкової економіки, дуже гостро стоїть питання екології та економії енергетичних ресурсів. В емальовальній галузі промисловості одним з найбільш енерговитратних, окрім варки емалей, є етап випалу емалевих покриттів. На сучасних підприємствах температура випалу емальованих виробів становить 840–860 °С. Зниження її на 20–40 °С сприятиме значним економічним заощадженням, а застосування безфтористих емалей безпосередньо вирішить екологічну проблему. Для забезпечення якісних фізико-хімічних властивостей покриттів відсутність фтору необхідно компенсувати зміною складу та структури склоемалей. При виключенні фтористих сполук, пониження температури варки та випалу покриттів досягається переважно за рахунок введення в їх склади більшої кількості лужних сполук або додаткових компонентів (оксидів-модифікаторів). Цим обґрунтовується актуальність даної роботи.

## 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Європейськими дослідниками [2, 3] проводяться роботи по синтезу та впровадженню у виробництво безфтористих титанових емалей. Отримання якісних склопокриттів досягається шляхом варіювання основних компонентів натрій-боро-силікатної системи та заміщення фторидів на лужні оксиди.

Тривалий час на кафедрі хімічної технології кераміки та скла Українського державного хіміко-технологічного університету проводяться дослідження з розробки безфтористих емалей в системі  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  [4, 5]. Результати показали складність отримання саме яскраво-забарвлених склопокриттів, особливо червоного кольору. Це пояснюється декількома причинами: нестабільністю хімічного складу пігментів та здатністю їх окислення при високих температурах, а також поведінкою склооснови в період випалу склошару.

На виробництві для отримання червоних покриттів в якості барвників використовують червоні селенокадмієві пігменти, їх додають в емальовий шлікер у кількості 8–10 мас. ч. Ці пігменти являють собою твердий розчин сульфиду і селеніду кадмію  $\text{CdS} \cdot n\text{CdSe}$ , пурпурно-червоний колір яких посилюється зі збільшенням вмісту  $\text{CdSe}$ . Встановлено [6], що зміна колірної тону склошару при використанні червоного селенокадмієвого пігменту пов'язана з різною окислюваністю його складових.  $\text{CdS}$  — жовта частина пігменту, окислюється більш активно і при значно нижчій температурі (600 °С), ніж  $\text{CdSe}$  — червона частина пігменту (740 °С). В результаті випалу емалевих покриттів інтенсивність жовтого кольору зменшується, а червоний стає більш насиченим та забезпечує колір покриттям від червоного до бордового. Особливо вказане відмічається при випалі в конвеєрній печі на ТОВ «Новомосковський посуд». Температурний режим даної печі має свої особливості: піч має 9 зон, в перших трьох зонах відносно низька температура (450–780 °С) для розплавлення склооснови, однак, саме в цей період починає вигоряти пігмент. За даними [6] окислення селенокадмієвого пігменту відбувається в інтервалі температур 520–800 °С. В наступних зонах температура підіймається до 850–860 °С і вже тут склооснова повністю розплавляється, проте, значна частина пігменту на цей момент вигоряє.

## 3. Об'єкт, ціль та задачі дослідження

Об'єктом дослідження є безфтористі яскраво-забарвлені емалеві покриття з використанням в якості забарвлюючої складової селенокадмієвих пігментів.

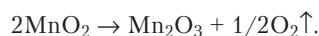
Метою даної роботи була розробка безфтористих яскраво-забарвлених емалевих покриттів червоного кольору із заданими колірними характеристиками та зниженою температурою випалу.

Для отримання яскраво-забарвлених емалевих покриттів червоного кольору зі зниженою температурою випалу та заданими колірними показниками (світлотою ( $L$ ) 18–23 %, чистотою коліру ( $P$ ) 45–55 %, колірним тоном ( $\lambda$ ) — 630–660 нм) в роботі проводились дослідження по коригуванню склооснови № 11 [5].

## 4. Матеріали та методи дослідження впливу співвідношення $\text{Fe}_2\text{O}_3$ та $\text{MnO}_2$ на властивості склофрит

Літературні дані свідчать [7], що для зниження температури варки склооснови та випалу емалевих покриттів може бути раціональним введення у склад вихідної емалі  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  та  $\text{MnO}_2$  в незначній кількості (до 0,5 мол. %). Обидва оксиди є металами перемінної валентності і можуть сильно впливати на колір фрити. Тому, необхідно проводити поетапне заміщення одного оксиду на інший.

Вказане сприятиме фізичному та хімічному знебарвленню фрити [3, 8], що має важливе значення при отриманні яскраво-забарвлених склопокриттів з високою чистотою кольору. Піролюзит ( $\text{MnO}_2$ ) під час варки вже при температурі 550 °С розкладається на окис марганцю та кисень. Окис марганцю надає склу фіолетовий колір, який доповнює жовтий, що утворюється від дії окису заліза, тобто є фізичним освітлювачем. Кисень окислює закис заліза в окис, тобто є хімічним освітлювачем:



В табл. 1 приведений хімічний склад базової та дослідних емалей, а також властивості фрит — температурний коефіцієнт лінійного розширення (ТКЛР), температура початку розм'якшення (ТПР), водостійкість зерновим методом, які визначалися за методиками [9], а також розтічність за стандартом (ГОСТ 24405–80).

Таблиця 1

Хімічний склад (мол.%) та властивості дослідних емалей

Оксиди	Номери склофрит				
	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5
$\text{SiO}_2$	83 мол. %				
$\text{B}_2\text{O}_3$					
$\text{Na}_2\text{O}$					
$\text{TiO}_2$	16,6 мол. %				
$\text{Al}_2\text{O}_3$					
$\text{K}_2\text{O}$					
$\text{CaO}$					
$\text{P}_2\text{O}_5$					
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,4	0,3	0,2	0,1	—
$\text{MnO}_2$	—	0,1	0,2	0,3	0,4

Закінчення табл. 1

Оксиди	Номери склофрит				
	11-1	11-2	11-3	11-4	11-5
Співвідношення Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : MnO <sub>2</sub>	4 : 0	3 : 1	1 : 1	1 : 3	0 : 4
Властивості склофрит					
ТКЛР, 10 <sup>7</sup> град <sup>-1</sup>	91	100	100	100	100
ТПР, °С	580	570	570	570	570
Водостійкість, витрати на титрування 0,01 н НСІ, см <sup>3</sup> · г <sup>-1</sup>	0,12	0,18	0,20	0,20	0,17
Розтічність, мм	29,8	31,3	33,6	32,2	32,5
Колір фрити	зелений	блідозелений	блідожовтий	сіро-рожевий	фіолетовий

### 5. Результати досліджень впливу співвідношення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub> на властивості склофрит та покриттів

Варку емалей проводили в електричній печі з карбід-кремнієвими нагрівачами при температурі 1250 °С, з подальшим фриткуванням розплаву на воду. Результати варки підтвердили припущення щодо змішаного знебарвлення фрити: при співвідношенні фарбувальних оксидів 1:1 (склад № 11-3) на відміну від інших, фрита має блідожовтий колір (табл. 1).

Результати досліджень показують, що введення до складу більш легкоплавкого оксиду MnO<sub>2</sub>, сприяє незначному зниженню температури початку розм'якшення (табл. 1) та водостійкості дослідних фрит (рис. 1), розтічність при цьому збільшується з 29,8 до 33,6 мм (рис. 2).

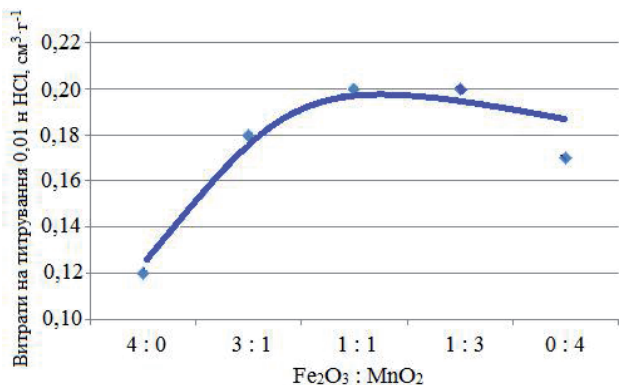


Рис. 1. Залежність водостійкості емалей від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub>

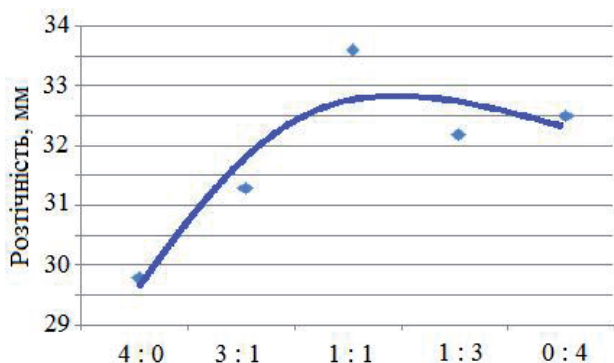


Рис. 2. Залежність розтічності емалей від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub>

При випалі в муфельній печі (780–840 °С, 4 хв.) були отримані базові склопокриття без пігментів та емалеві покриття з вмістом червоного пігменту № 1038 4,0 мас. ч. Інші млинові добавки на 100 мас. ч. фрити: глина часів-ярьська – 4,0; мочеви́на – 0,5; Н<sub>3</sub>ВО<sub>3</sub> – 0,2; Na<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub> – 0,5; NaNO<sub>2</sub> – 0,1 мас. ч. Кращим за візуальною оцінкою є покриття № 11-3, співвідношення Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:MnO<sub>2</sub> у складі цієї емалі складає 1:1. Оптимальна температура випалу дослідних покриттів становить 820 °С, що є нижчою від промислової.

Оптико-колірні характеристики склопокриттів, випалених в лабораторних умовах при оптимальній температурі (820 °С), які визначені на компараторі кольору [10], представлені в табл. 2.

Таблиця 2

Оптико-колірні характеристики дослідних покриттів

Властивості	Номери склофрит (співвідношення Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : MnO <sub>2</sub> )				
	11-1 (4 : 0)	11-2 (3 : 1)	11-3 (1 : 1)	11-4 (1 : 3)	11-5 (0 : 4)
Коефіцієнт дифузного відбиття (КДВ) склошару (без пігменту), %	49	61	59	58	59
Характеристики емалевих покриттів червоного кольору					
Довжина хвилі (λ), нм	660	640	640	647	640
Чистота кольору (P), %	44	50	50	49	50
Світлота (L), %	15,5	21,1	20,9	19,2	20,5
Коефіцієнт дзеркального відбиття (КДЗВ), %	63	67	84	83	62

Коефіцієнт дифузного відбиття покриттів, які не вміщують пігмент, дозволяє оцінити їх ступінь заглушеності. Вказаний показник значно підвищився в порівнянні з вихідним складом (рис. 3). Перша добавка оксиду марганцю суттєво збільшує КДВ та при подальшій заміні Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на MnO<sub>2</sub> залишається практично на постійному рівні.

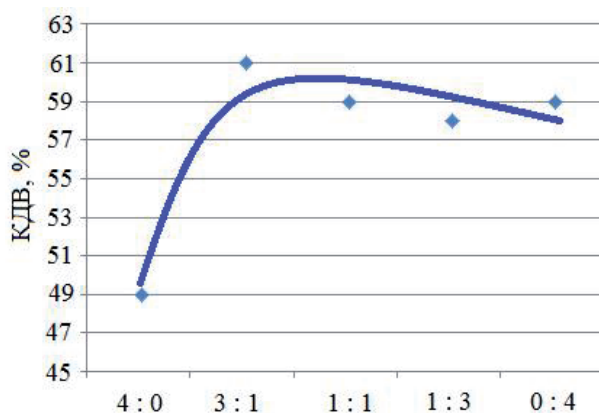


Рис. 3. Залежність КДВ (%) від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub>

Більша заглушеність безпігментних склопокриттів вплинула і на значення колірного тону червоного склошару (рис. 4). Він змістився в короткохвильову спектральну область світлх червоних кольорів (λ = 640–650 нм). Останнє свідчить про наявність більш яскравого та стабільного червоного кольору з вмістом у складі емалі MnO<sub>2</sub>.

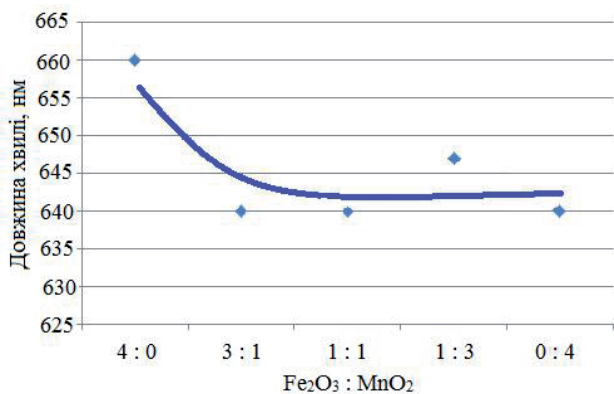


Рис. 4. Залежність колірного тону (нм) від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub>

Слід відмітити і про зміну чистоти червоного склошару, яка покращилась на 4–6 %. Цьому сприяв MnO<sub>2</sub>, так як він є освітлювачем склооснови (рис. 5) [7]. Чистота кольору покращується відповідно збільшенню концентрацій MnO<sub>2</sub> (табл. 2) у складі дослідних емалей.

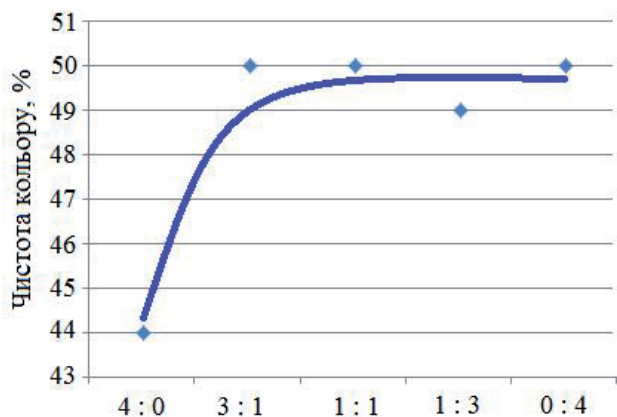


Рис. 5. Залежність чистоти кольору (%) від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub>

Таким чином, дослідні емалеві склопокриття червоного кольору, випалені в лабораторних умовах мають щільний гладкий склошар з визначеними оптико-колірними показниками.

Для порівняння властивостей вказані склопокриття випалювались і у виробничих умовах за температурним режимом печі для випалу покривних емалей на ТОВ «Новомосковський посуд» з найвищою температурою в зонах випалу 850–860 °С. За візуальною оцінкою, покриття при лабораторному випалі мають яскравий червоний колір та добрий блиск (62–84 %), а при виробничому – червоно-бордовий з дещо меншим блиском (44–76 %). Значення колірного тону відповідають пурпурній області спектру ( $\lambda \geq 700$  нм). Тобто температура випалу у виробничих умовах занадто висока для дослідних покриттів, що приводить до окислення червоного кадмієвого пігменту.

Підвищення значень КДВ безпігментних емалей сприяло збільшенню показника світлоти (рис. 6) червоних покриттів на 5–6 % при лабораторному випалі, проте, при виробничому цей показник є значно нижчим і практично незмінним в залежності від склооснови.

КДЗВ в залежності від складу склооснови підвищується на 20–21 %, особливо при співвідношенні оксидів заліза та марганцю 1:1 та 1:3 (табл. 2). Криві КДЗВ

лабораторного та виробничого випалів майже ідентичні, з тією різницею, що при виробничому випалі значення блиску значно менші (рис. 7).

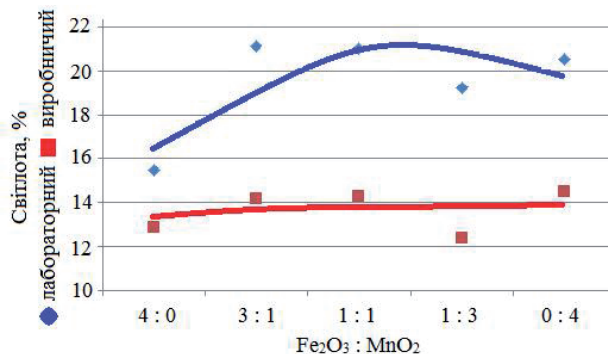


Рис. 6. Залежність показника світлоти (%) від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub> при випалі в лабораторній муфельній печі (820 °С) та виробничій конвеєрній

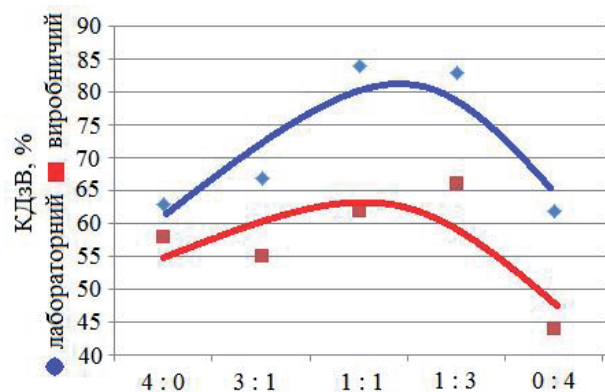


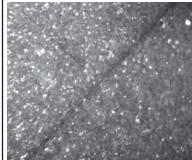
Рис. 7. Залежність КДЗВ (%) від вмісту Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub> при випалі в лабораторній муфельній печі (820 °С) та виробничій конвеєрній

## 6. Обговорення результатів впливу Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> та MnO<sub>2</sub> на легкоплавкість емалевих покриттів

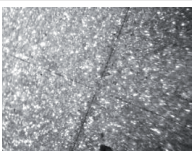
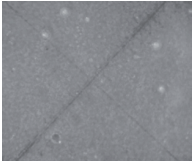
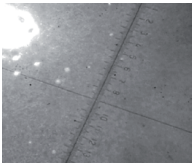
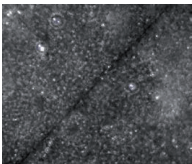
Для підтвердження легкоплавкості емалі були проведені дослідження із використанням стереоскопічного мікроскопу МБС-10 [11] (при 52 кратному збільшенні фотознімку) вихідної № 11-1 і кращої № 11-3 емалей при нагріванні їх до максимальної (за виробничим режимом) температури випалу (850 °С) та витримки при цій температурі протягом хвилини. Результати спостережень занесені до табл. 3.

Таблиця 3

Зміна поверхні склошару при нагріванні склопокриттів червоного кольору

№ покриття	Температура нагріву, °С	Вигляд покриття під час спостереження	Характеристика процесу випалу
11-1	600		Спостерігається виділення газових бульбашок, що свідчить про виділення залишкової вільної вологи шлікеру та конституційної води в результаті дегідратації каолініту і інших мінералів глини

Закінчення табл. 3

№ покриття	Температура нагріву, °C	Вигляд покриття під час спостереження	Характеристика процесу випалу
11-3	600		В порівнянні з 11-1 відмічається активне виділення газових бульбашок, що свідчить про більш інтенсивне зниження в'язкості емалі
11-1	850		Через більшу в'язкість емалі газові бульбашки виділяються і лопаються повільніше, при цьому виспини заплываються не так швидко, в зв'язку з цим поверхня склошару не є щільною, присутні уколи
11-3	850		Виділення газових бульбашок закінчується швидше, якість поверхні склошару більш гладка і щільна
11-1	550		При зниженні температури на покритті ще спостерігається багато газових бульбашок, дрібні тріщинки та пористість емалевого склошару
11-3	550		В порівнянні з 11-1 на покритті незначна кількість газових бульбашок, емаль є більш щільною та краще оплавленою

Отже, дані табл. 3 свідчать, що введення до складу вихідної емалі легкоплавкого оксиду  $MnO_2$  навіть в незначній кількості (0,2 мол. %) замість  $Fe_2O_3$ , підвищує легкоплавкість емалі та надає покриттям гладкого щільного склошару.

## 7. Висновки

В результаті проведених досліджень можна зробити висновок, що навіть незначна кількість введеного в склад вихідної емалі  $MnO_2$  (0,1–0,4 мол. %) замість  $Fe_2O_3$  сприяє поліпшенню легкоплавкості та знебарвленості фрити, а також покращенню оптико-колірних характеристик яскравозабарвлених склопокриттів червоного кольору.

При виробничому випалі емалі відтворюють оптико-колірні характеристики склошару лабораторного випалу, але з дещо нижчими показниками. Колірний тон зміщується в пурпурну область видимого спектру, що є не бажаним. Це можна пояснити довготривалим випалом покриттів та занадто високою температурою випалу для даного типу емалей, яка сягає в окремих зонах печі до 850–860 °C. Тобто розроблені покриття потребують зниження температури та часу випалу.

Таким чином, встановлена принципова можливість отримання безфтористих яскравозабарвлених емалевих покриттів червоного кольору шляхом введення

в склад дослідної емалі легуючих добавок  $Fe_2O_3$  та  $MnO_2$  у незначних концентраціях. Розроблені емалеві склопокриття із заданими колірними показниками є більш легкоплавкими, відповідають вимогам стандартів до зовнішніх емалевих покриттів та можуть бути рекомендовані до випробувань в промислових умовах з низькотемпературним короткотривалим режимом випалу.

## Література

- Брагина, Л. Л. Технология эмали и защитных покрытий [Текст]: учеб. пособие / под ред. Л. Л. Брагиной, А. П. Зубехина. — Харьков: НТУ «ХПИ»; Новочеркасск: ЮРГТУ (НПИ), 2003. — 484 с.
- Хельмольд, П. Создание новой белой эмали без фтора [Текст] / П. Хельмольд, Б. Рёдикер, К. Хартманн // 19-й международный конгресс по эмалированию. — Венеция, 2001. — С. 122–130.
- Andrews, A. I. Porcelain (Vitreous) Enamels and Industrial Enamelling Processes. The Preparation, Application and Properties of Enamels [Text] / Andrew I. Andrews, Silvano Pagliuca, William D. Faust. — Ed. 3. — Mantova, Italy: Tipografia Commerciale srl Via Vittorio da Feltr, 2011. — 900 p.
- Белый, Я. И. Усовершенствование технологии получения светлоокрашенных эмалевых покрытий [Текст] / Я. И. Белый, Р. И. Кисличная, С. М. Пономарчук и др. // Химическая промышленность. — Санкт-Петербург, 2007. — № 6. — С. 4–10.
- Рижова, О. П. Дослідження впливу хімічного складу склофрит на оптичні характеристики емалевих покриттів, які забарвлені сульфоселенідом кадмію [Текст] / О. П. Рижова, М. А. Хохлов, В. І. Голеус // Вопросы химии и химической технологии. — 2013. — № 5. — С. 162–166.
- Рижова, О. П. Исследование процессов, происходящих при обжиге эмалевых покрытий с селенокадмиевым красным пигментом [Текст] / О. П. Рижова, М. А. Хохлов, А. В. Носенко // Вестник НТУ «ХПИ». — 2014. — № 28. — С. 108–116.
- Петцольд, А. Эмаль [Текст]: учеб. пос. / А. Петцольд. — М.: Государственное научно-техническое из-во литературы по черной и цветной металлургии, 1958. — 512 с.
- Артамонова, М. В. Химическая технология стекла и спиталлов [Текст]: учебник для вузов / М. В. Артамонова, М. С. Асланова, И. М. Бужинский; под ред. Н. М. Павлушкина. — М.: Стройиздат, 1983. — 432 с.
- Павлушкин, Н. М. Практикум по технологии стекла и спиталлов [Текст] / Н. М. Павлушкин, Г. Г. Сентюрин, Р. Я. Ходаковская. — М.: Стройиздат, 1970. — 512 с.
- Компоратор цвета КЦ-3. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. БШ 2.850.212.ТО [Текст]. — ПО ЗОМЗ, 1990. — 68 с.
- Микроскоп стереоскопический МБС-10. Руководство по эксплуатации АЦ3.850.005 РЭ [Текст]. — 2005. — 15 с.

## БЕСФТОРИСТЫЕ ЯРКООКРАШЕННЫЕ СТЕКЛОПОКРЫТИЯ С ПОНИЖЕННОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ОБЖИГА

Исследовано влияние  $Fe_2O_3$  и  $MnO_2$  на свойства фритт и оптико-цветовые характеристики эмалевых покрытий красного цвета. Установлены оптимальные концентрации оксидов железа и марганца в составе исследуемых эмалей. Получены гладкие, плотные, яркоокрашенные стеклопокрытия красного цвета с хорошим блеском и заданными цветовыми характеристиками, которые могут быть рекомендованы для нанесения их на стальные изделия хозяйственно-бытового назначения.

**Ключевые слова:** силикатная эмаль, яркоокрашенные покрытия, оксид железа, оксид марганца.

*Рижова Ольга Петрівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна, e-mail: olga\_ryzhova777@mail.ru.*

**Хохлов Максим Андрійович**, аспірант, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна, e-mail: [maksim-hohlov1988@mail.ru](mailto:maksim-hohlov1988@mail.ru).

**Кислична Раїса Іванівна**, кандидат технічних наук, науковий співробітник, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна, e-mail: [Steklopatent@mail.ru](mailto:Steklopatent@mail.ru).

**Рыжова Ольга Петровна**, кандидат технічних наук, доцент, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.

**Хохлов Максим Андреевич**, аспірант, кафедра хімічної технології кераміки та скла, ГВУЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», Дніпропетровськ, Україна.

ственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина.

**Кисличная Раиса Ивановна**, кандидат технических наук, научный сотрудник, кафедра химической технологии керамики и стекла, ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», Днепропетровск, Украина.

**Ryzhova Olga**, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: [olga\\_ryzhova777@mail.ru](mailto:olga_ryzhova777@mail.ru).

**Khokhlov Maksim**, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: [maksim-hohlov1988@mail.ru](mailto:maksim-hohlov1988@mail.ru).

**Kislichnaya Raisa**, Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine, e-mail: [Steklopatent@mail.ru](mailto:Steklopatent@mail.ru).

УДК 66.091.2

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.43664

**Рубан О. В.,  
Кисельова-Логінова К. В.,  
Попов Є. В.**

## ОТРИМАННЯ КОПОЛІМЕРУ АКРИЛОВОЇ КИСЛОТИ І 3-МЕТАКРИЛОКСИПРОПІЛ- ТРИМЕТОКСИСИЛАНУ МЕТОДОМ ЕМУЛЬСІЙНОЇ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

В статті наведені результати досліджень синтезу силіконакрилового кополімеру методом емульсійної кополімеризації акрилової кислоти (АК) і 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилану (ТМОПТМС). Встановлено вплив температурно-часового чинника та концентрації ініціатора (персульфату амонію) на протікання реакції кополімеризації. На підставі експериментальних даних визначено оптимальні умови проведення синтезу для отримання геле- та порошкоподібного продукту. Досліджено та охарактеризовано властивості отриманих силіконакрилових кополімерів.

**Ключові слова:** силіконакриловий полімер, акрилова кислота, 3-метакрилоксипропіл-триметоксисилан, емульсійна кополімеризація.

### 1. Вступ

Кополімери похідних акрилової кислоти використовують у різних галузях промисловості, зокрема в якості поверхнево-активних речовин (ПАР), плівкоутворювачів і загусників при виробництві лакофарбної продукції. З моменту їх появи на лакофарбному ринку склад та технології синтезу акрилових полімерів постійно удосконалюються відповідно до сучасних вимог. В теперішній час вони замінюють інші плівкоутворювачі та модифікатори поверхонь, що традиційно застосовувались для виробництва лакофарбних матеріалів (ЛФМ). Акрилові кополімери різного складу використовують також для отримання екологічно безпечних матеріалів. В останні роки спостерігається інтенсивний розвиток досліджень по створенню полімерних поверхнево-активних речовин на основі похідних акрилової кислоти та силіконів і розробці технологій їх виробництва. Введення в молекулу полімеру мономерів з різними фізичними і хімічними властивостями в різних пропорціях дозволяє створювати кополімери, які відрізняються молекулярною масою, структурою та фізико-хімічними властивостями. Тому представляє інтерес розробка технології гібридної ко-

полімеризації для поєднання переваг полімерів різних видів, компенсуючи їх недоліки для того, щоб створити клас ефективних полімерних ПАР.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Однією з найбільших областей застосування акрилових кополімерів, отриманих полімеризацією, є виробництво органорозчинних ЛФМ.

Такі кополімери повинні відповідати наступним вимогам: можливість тонкошарового розподілу по поверхні, мати здатність до плівкоутворення, утворювати покриття, які володіють комплексом необхідних технічних та технологічних властивостей. Такі властивості забезпечуються присутністю в ЛФМ спеціальних компонентів — мономерів, олігомерів або полімерів різної структури, в якості поверхнево-активних речовин. Одним із шляхів вирішення підвищення якості покриттів є застосування модифікуючих домішок, які при однакових умовах можуть позитивно впливати на експлуатаційні та фізико-механічні властивості покриттів [1]. В теперішній час для досягнення таких цілей використовують силікони та акрилати.