

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ВОДНО-ДИСПЕРСИОННЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Д-р техн. наук **Н. М. БОБКОВА**¹ (e-mail: bobkova@belstu.by), канд. техн. наук **Е. Е. ТРУСОВА**¹, канд. техн. наук **В. В. САВЧИН**², канд. техн. наук **Е. Н. САБАДАХА**¹, канд. техн. наук **Ю. Г. ПАВЛЮКЕВИЧ**¹

¹УО «Белорусский государственный технологический университет» (Беларусь, г. Минск)

²ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси» (Беларусь, г. Минск)

Приведены результаты получения полых стеклянных микросфер и их влияния на свойства фасадных водно-дисперсионных лакокрасочных материалов при замене в рецептуре оксида титана и карбоната кальция на эквивалентное объемное количество сфер

Ключевые слова: полые стеклянные микросферы, лаки, краски, оксид титана, карбонат кальция

OBTAINING HOLLOW GLASS MICROSPHERES AND THEIR APPLICATION IN THE PRODUCTION OF WATER-DISPERSION COATINGS

N. M. Bobkova¹, E. E. Trusova¹, V. V. Sauchyn², E. N. Sabadaha¹, Yu. G. Pauliukevich¹

¹Belarusian State Technological University (Minsk, Belarus)

²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Science (Minsk, Belarus)

The results of obtaining hollow glass microspheres and their influence on the properties of facade water-dispersion coatings when replacing titanium oxide and calcium carbonate in the composition with an equivalent volume of spheres

Keywords: hollow glass microspheres, coating materials, titanium oxide, calcium carbonate

Полые стеклянные микросферы (ПСМ) представляют собой мелкодисперсные легкосыпучие порошки, состоящие из тонкостенных (0,5 – 2,0 мкм) стеклянных частиц сферической формы диаметром 10 – 200 мкм и более. В большинстве случаев наиболее важными являются весовые характеристики ПСМ – действительная и кажущаяся (насыпная) плотность, которые изменяются в зависимости от марки ПСМ в пределах 80 – 700 и 70 – 400 кг/м³ соответственно. Влажность порошков, как правило, не превышает 0,5 %. Основные характеристики ПСМ ведущих производителей приведены в табл. 1.

Благодаря уникальному сочетанию сферической формы, контролируемых размеров, низкой плотности относительно высокой прочности на всестороннее сжатие, хороших тепло-, звукоизолиру-

емых и диэлектрических свойств ПСМ является одним из важнейших техногенных наполнителей полимерных материалов [1 – 6]. Использование ПСМ позволяет не только существенно модифицировать теплофизические свойства композитов, но и улучшить технологические условия переработки полимеров – снизить усадку, вязкость наполненных полимерных композиций, обеспечить стабильность размеров формируемых изделий, уменьшить износ формирующего оборудования.

ПСМ зарекомендовали себя высокоэффективным наполнителем лаков и красок, обеспечивая улучшения физико-механических свойств покрытий за счет их способности рассеивать свет в различных средах из-за разницы в показателях преломления воздушного пузырька микросферы и среды, в которой они распределены [7, 8].

Таблица 1. Основные характеристики ПСМ ведущих производителей

Фирма-производитель, торговая марка	Характеристика ПСМ			
	Средний размер, мкм	Кажущаяся плотность, г/см ³	Истинная плотность, г/см ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)
Emerson and Cuming(США)	30 – 80	0,14 – 0,19	0,22 – 0,38	0,08 – 0,10
Minnesota, Mining and Manufacturing Company (3M Company) (США)	30 – 60	0,09 – 0,37	0,15 – 0,38	0,029 – 0,115
Graverbel (Бельгия)	45 – 60	0,14 – 0,19	0,23 – 0,35	–
PQ Corp., Q-Cel (США)	65 – 75	0,11	0,20 – 0,21	0,04
PA Industries (США)	90	–	0,31 – 0,40	0,04
Fillite Ltd (Великобритания)	150	0,18 – 0,45	0,7	0,09

Так, большинство обычных наполнителей в лакокрасочной промышленности (тальк, карбонат кальция и т.д.) характеризуются высокими значениями теплопроводности по сравнению с ПСМ. Например, теплопроводность микросфер типа S22 составляет 0,07 Вт/(м·К), что в 55 раз меньше, чем теплопроводность CaCO₃ (3,89 Вт/(м·К)). С другой стороны, небольшая замена оксида титана на ПСМ как светоотражающего высокоукрывистого пигмента сократит его количество, что в свою очередь снизит себестоимость изделия. Следует учитывать и тот факт, что ПСМ обладают в 15 – 20 раз меньшей плотностью в сравнении с TiO₂ – 0,22 против 4,1 г/см³.

Несмотря на относительно высокую стоимость ПСМ по сравнению с другими типами наполнителей, применение их тем не менее экономически выгодно, так как уже небольшие добавки (5 – 20 % по объему) в композиционный материал приводят не только к экономии дорогостоящего сырья, но и придают новые свойства изготавливаемым материалам. Устойчивый рост потребления ПСМ в различных отраслях и данные прогнозов говорят о безусловной перспективности применения полых стеклянных микросфер в лакокрасочной промышленности [7, 8].

Выбор состава стекол для получения ПСМ определяется способом получения стеклянных микросфер, а также условиями их дальнейшей переработки и свойствами изделий, изготавливаемых на их основе. Основным обстоятельством является возможность сохранения в расплаве при синтезе стекол определенного количества соединений, способных при термообработке микропорошков стекла разлагаться с выделением газов. С точки зрения возможной растворимости в стекломассе без разложения наибольший интерес представляют суль-

фаты, в частности Na₂SO₄, имеющий температуру плавления без разложения, равную 884 °С, и обладающий способностью смешиваться в определенных количествах с расплавом силикатного стекла при его синтезе. Температура разложения чистого сульфата натрия составляет 1200 – 1220 °С, однако в высоковязкой среде силикатного расплава (особенно в присутствии окислителя, например нитрата калия) может повышаться до 1400 – 1440 °С и выше. Такая особенность поведения сульфата натрия в силикатных расплавах дает возможность получения расплавов силикоборатных стекол при температурах ниже 1400 °С и сохранить в расплаве неразложившийся расплавленный сульфат натрия.

Поведение Na₂SO₄ в силикатных расплавах подробно рассмотрено нами в работах [9, 10]. Составы силикатных стекол для получения ПСМ должны быть достаточно легкоплавкими с температурами синтеза не выше 1350 – 1380 °С. Такую легкоплавкость в силикатных стеклах обеспечивает высокое содержание оксидов щелочных и щелочно-земельных металлов, а также наличие в составе В₂О₃. Поэтому в качестве основы для получения ПСМ выступают в первую очередь стекла щелочно-боросиликатных систем. Диапазон составов стекол, рекомендуемых в литературе для получения ПСМ, обычно чрезвычайно широк (табл. 2).

Нами разработаны и исследованы стекла в стеклообразующей системе Na₂O–K₂O–CaO–ZnO–SiO₂–В₂О₃ [18, 19]. Для изготовления полых стеклянных микросфер использовали тонкомолотые порошки гранулята стекла с размерами частиц, не превышающими 50 мкм. Формование полых стеклянных микросфер осуществляли в лаборатории электродуговой плазмы ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАНБ» с использованием плазменной установки.

Таблица 2. Химические составы стекол для производства ПСМ

Фирма-производитель	Массовое содержание состава стекла, %								Источник
	SiO ₂	B ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	ZnO	P ₂ O ₅ / Al ₂ O ₃ *	F	S	
3M Company (США)	60 – 90	1 – 30	2 – 20	0 – 25	–	0 – 10	0 – 5	0,005	[11]
	72,2	–	14,2 + 0,2 K ₂ O	8,8 + 3,3 MgO	–	1,2*	–	–	[12]
Saint-Gobain Vitrage (Франция)	68	5,9	13,85	6,8	0,95	2,5	–	0,77	[13]
	55 – 80	5 – 15	11 – 16	0,1 – 3,0	1 – 5	3 – 8*	0 – 5	0,3 – 0,8	[14]
	72	7	18,8	–	–	1,0*	–	1,2	[15]
Nippon Sheet Glass Co (Япония)	68,4	10,3	19,4	–	0,94	–	–	0,82	[16]
Tokai Kogyo Co (Япония)	60 – 80	6 – 15	2,0 – 12,5 0 – 3 K ₂ O	5 – 15 0 – 3 MgO	0 – 3	0 – 3 0 – 3*	–	0,05 – 1,00	[17]

* Содержание Al₂O₃.

Полые микросферы отделяли от дефектных частиц методом флотации в воде. Получены микросферы с размерами 20 – 100 мкм, средним диаметром 75 мкм и толщиной стенки 1 – 2 мкм (рис. 1). Насыпная плотность высушенных микросфер составляет 0,107 – 0,252 г/см³, коэффициент теплопроводности 0,05 – 0,07 Вт/(м·К). Полые стеклянные микросферы являются светоотражающим высокоукрывистым пигментом, что позволяет использовать его при изготовлении водно-дисперсионного лакокрасочного материала.

В настоящей работе в рецептуре фасадных водно-дисперсионных красок состава, массовое содержание, %: 24,91 вода; 24,0 карбонат кальция; 15,0 мел высокодисперсный; 12,0 диоксид титана; 20,0 дисперсия; 1,5 этиленгликоль; 0,55 загуститель; раствор аммиака, диспергатор, пеногаситель, коалесцент и консервант в сумме 1,06, такие компоненты, как TiO₂ (1-я серия) и CaCO₃ (2-я серия) в количествах 3,0; 6,0; 9,0 % замещались на эквивалентный объем полученных полых стеклянных микросфер.

Определение количества ПСМ, вводимых в состав рецептуры краски, осуществляли по формулам:

$$\varphi(\text{TiO}_2) = \omega(\text{TiO}_2) / \rho(\text{TiO}_2);$$

$$\varphi(\text{CaCO}_3) = \omega(\text{CaCO}_3) / \rho(\text{CaCO}_3);$$

$$\omega(\text{ПСМ}) = \varphi(\text{TiO}_2) \rho(\text{ПСМ});$$

$$\omega(\text{ПСМ}) = \varphi(\text{CaCO}_3) \rho(\text{ПСМ}),$$

где φ – объемная доля компонентов;

ω – массовая доля компонентов;

ρ – плотность соответствующего вещества, г/см³.

Изготовление водно-дисперсионного лакокрасочного материала осуществляли по стандартной методике. Соблюдение скоростных режимов работы, временных интервалов и последовательности введения компонентов является строго обязательным во избежание производства бракованной лакокрасочной продукции и разрушения полых стеклянных микросфер. Свойства лакокрасочных покрытий, полученных при замене диоксида титана и карбоната кальция на ПСМ (измерения проводили в соответствии с требованиями ГОСТ для каждого показателя) представлены в табл. 3.

Установлено, что при замене как диоксида титана, так и карбоната кальция на ПСМ не ухудшаются такие показатели, как адгезия и стойкость к статическому воздействию воды. Кроме того, отмечается снижение сухого остатка и плотности краски (рис. 2, а), что положительно сказывается на расходе лакокрасочного материала и его стоимости. Покрытия, содержащие микросферы, более гидрофобны, чем соответствующая стандартная краска.

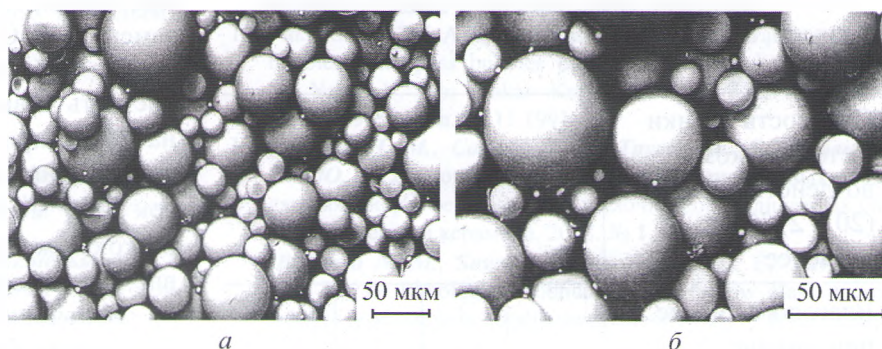
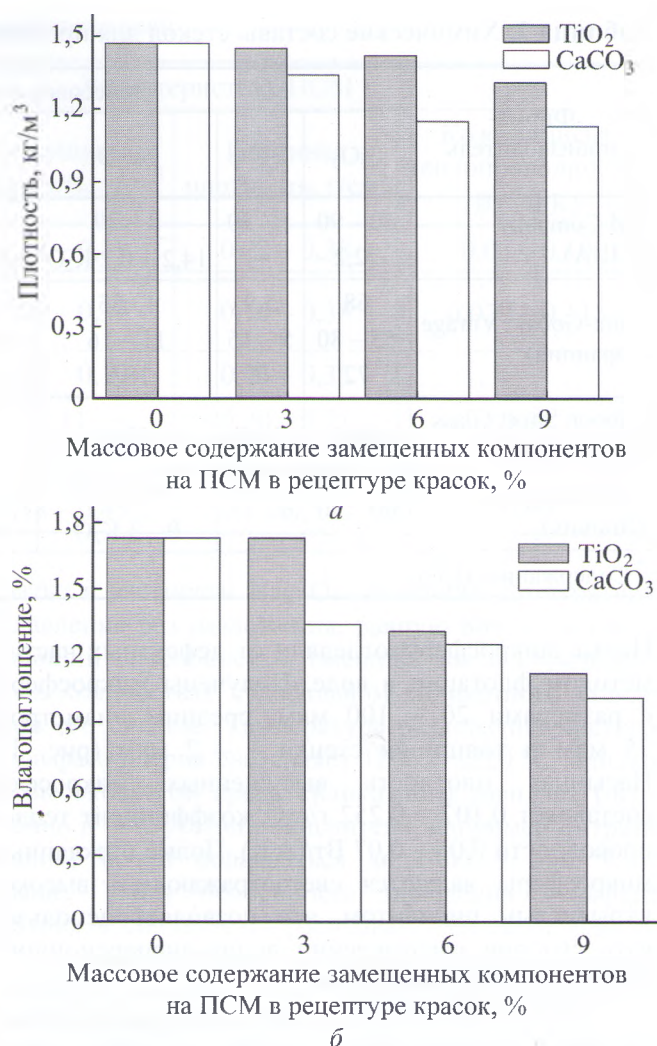


Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки экспериментально полученных полых стеклянных микросфер при увеличении $\times 300$ (а); $\times 500$ (б)

Таблица 3. Свойства водно-дисперсионных лакокрасочных покрытий, содержащих полые стеклянные микросферы

Показатель	Массовое содержание микросфер в рецептуре краски, %			
	0,00	0,14	0,28	0,43
Цвет и внешний вид покрытия	Белая пленка с ровной, однородной, матовой поверхностью			
Массовая доля нелетучих веществ, %, не менее, при замене:	61,12			
TiO ₂		56,14	54,95	51,89
CaCO ₃		53,47	47,12	38,62
Плотность, г/см ³ , при замене:	1,47			
TiO ₂		1,45	1,42	1,31
CaCO ₃		1,34	1,15	1,13
pH краски	8 – 9			
Время высыхания до степени 3 при температуре (20 ± 2) °С, ч, не более	1,0			
Степень перетира, мкм, не более	60,0			
Укрывистость высушенной пленки, г/м ² , не более, при замене:	180			
TiO ₂		115	165	100
CaCO ₃		134	105	104
Адгезия, МПа, не менее	1,0			
Стойкость пленки к статическому воздействию воды (20 ± 2) °С, ч, не менее	24,0			
Влагопоглощение, %, при замене:	1,73			
TiO ₂		1,73	1,31	1,12
CaCO ₃		1,34	1,25	1,01

**Рис. 2.** Изменение плотности (а) и влагопоглощения (б) лакокрасочных покрытий при замене диоксида титана и карбоната кальция полыми стеклянными микросферами

Добавление микросфер приводит к снижению влагопоглощения (рис. 2, б) и тем самым замедляет скорость разрушения краски. Однако использование полых стеклянных микросфер не позволяет заменить TiO₂ в больших количествах. Так, при замене 3 % (по массе) TiO₂ на микросферы укрывистость высушенной пленки увеличивается на 35 %, при 6 % TiO₂ – на 8 %. При массовом содержании в рецептуре водно-дисперсионных красок TiO₂ менее 3 % кроющая способность краски резко снижается, однако при замене CaCO₃ на ПСМ вне зависимости от количества – увеличивается.

Большинство используемых в лакокрасочных материалах пигментов и наполнителей имеет высокое значение теплопроводности по сравнению с ПСМ. Так, теплопроводность диоксида титана 6,7 Вт/(м·К), карбоната кальция 3,8 Вт/(м·К).

Данные, полученные при испытании покрытий на теплопроводность, изменялись в рамках погрешности измерений 0,207 – 0,225 Вт/(м·К). Это обусловлено тем, что в данном случае толщина подложки в 100 раз превышает толщину покрытия, поэтому вклад в измерение теплопроводности окрашенного образца, вносимый лакокрасочным покрытием, был незначительным.

Для производства теплоизоляционных красок и шпатлевок рекомендуется использовать стеклянные полые микросферы. Объемная доля стеклянных микросфер в рецептуре теплосберегающих красок должна быть достаточно велика – до 50 % по объему.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать вывод, что использование полых стеклянных микросфер в производстве водно-дисперсионных красок представляет практический интерес.

Частичная замена TiO_2 на стеклянные микросферы снижает себестоимость лакокрасочного материала при улучшении отдельных характеристик покрытия, в частности увеличения кроющей способности покрытия и снижения плотности краски.

Замена карбоната кальция на ПСМ значительно увеличивает кроющую способность лакокрасочного материала, снижает плотность, что позволяет уменьшить расход краски на 1 м^2 .

Введение полых стеклянных микросфер в рецептуру водно-дисперсионных красок увеличивает гидрофобность покрытия, что снижает влагопоглощение и замедляет скорость разрушения краски.

Если используется карбонат кальция в качестве наполнителя в теплоизоляционных лакокрасочных материалах, рекомендуется заменить его весь по объему на стеклянные микросферы, так как большинство обычных наполнителей, используемых в лакокрасочных материалах, имеют высокое значение теплопроводности по сравнению с полыми стеклянными микросферами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hollow glass microspheres for plastics, elastomers, and adhesives compounds* / ed. by S. E. Amos, B. Yalcin. Elsevier, USA, 2015.
2. *Трофимов А. И., Зарубина А. Ю., Семенов-Емельянов И. Д.* Структура, обобщенные параметры и реологические свойства эпоксидных сферопластиков // Пластические массы. 2014. № 11–12. С. 3 – 8.
3. *Zhu B., Ma J., Wang J., Peng D.* Thermal dielectric and compressive properties of hollow glass microsphere filled epoxy-matrix composite // J. Reinf. Plast. Comp. 2012. V. 31. P. 1311 – 1326.

4. *Lu X., Gu Y., Huang J.* Mechanical, thermal and rheological properties of hollow glass microsphere filled thermoplastic polyurethane composite blended by normal vane extruder // *Plastics, Rubber and Composites*. 2015. V. 44. P. 306 – 313.
5. *Чухланов В. Ю., Селиванов О. Г.* Теплофизические свойства синтактных пенопластов на основе полидемитилсилоксанового связующего // Пластические массы. 2015. No. 1 – 2. С. 45–46.
6. *Mikk V., Sven O., Mikk A.* Mechanical and thermal properties of epoxy composite thermal insulators filled with silica aerogel and hollow glass microsphere // *Proceeding of the Estonian Academy of Sciences*. 2017. V. 66. P. 339 – 346.
7. *Семенов А. Е., Путилин С. А.* Анализ эффективности теплоизоляционных покрытий на основе микросфер // *Инновационное развитие: потенциал науки современного образования*. Пенза: Наука и просвещение, 2017. С. 115 – 131.
8. *Стекло и керамика*. Микросферы 3М. Руководство к применению. Микросферы как инновационное решение для улучшения свойств лакокрасочного материала [Электронный ресурс]. URL: <https://www.3mrossia.ru>.
9. *Бобкова Н. М., Трусова Е. Е.* Особенности поведения сульфата натрия в силикатных расплавах // *Известия НАНРБ. Сер. хим. наук*. 2016. № 2. С. 122 – 126.
10. *Бобкова Н. М., Трусова Е. Е.* Структура сульфатсодержащих стекол и структурное состояние групп SO_3 в них (обзор) // *Стекло и керамика*. 2017. № 5. С. 77 – 11. [Bobkova N. M., Trusova E. E. Structure of Sulfate-Containing Glasses and the Structural State of SO_3 Groups in Them (Review) // *Glass Ceram*. 2017. V. 74. No. 5–6. P. 153 – 157.]
11. *Pat. US4391646A*. Glass bubbles of increased collapse strength / P. A. Howell, St. Paul; Minnesota Mining and Manufacturing Company. № 352, 1644; заявл. 25.02.1982; опубл. 5.07.1983.
12. *Pat. US3, 365, 315, Int. C04B 31/02; C03C 3046221*. Glass bubbles prepared by reheating sold glass particles; заявл. 23.08.1963; опубл. 23.01.1968.
13. *Pat. US4, 778, 502*. Production of glass microspheres / P. Garnier, D. Abriou, Jean-Jacques Gaudiot; Saint-Gobain Vitrage. № 20800; заявл. 02.09.1987; опубл. 18.10.1988.
14. *Pat. FR2671072B1*. Soda-lime-silica, microspheres obtained from this glass and process for their manufacture / P. Garnier, D. Abriou; Saint-Gobain Vitrage. № FR9014135A; заявл. 03.07.1992; опубл. 03.02.1993.
15. *Pat. FR2671072B1*. Production of high silica glass microspheres / P. Garnier, D. Abriou; Saint-Gobain Vitrage. № FR9014135A; заявл. 03.07.1992; опубл. 03.02.1993.
16. *Pat. US4693739A*. Method for producing glass bubbles / S. Manabe, T. Sawano, T. Saijo; Nippon Sheet Glass Co. № 746,118; заявл. 18.06.1985; опубл. 15.09.1987.
17. *Pat. US5064784*. A Glass frit useful for the preparation of glass bubbles, and glass bubbles prepared by using it / O. Saito, N. Yagi, Y. Ito; Tokai Kogyo Co. № 746,118; заявл. 18.04.1990; опубл. 12.11.1991.
18. *Бобкова Н. М., Савчин В. В., Трусова Е. Е., Павлюкевич Ю. Г.* Реологические основы получения полых стеклянных микросфер на основе щелочно-боросиликатных систем // *Стекло и керамика*. 2018. № 1. С. 3 – 7. [Bobkova N. M., Savchin V. V., Trusova E. E., Pavlyukovich Yu. G. Rheological foundations for hollow glass microspheres production in alkaliborosilicate systems // *Glass Ceram*. 2018. V. 75. P. 1 – 4.]
19. *Бобкова Н. М., Савчин В. В., Павлюкевич Ю. Г., Трусова Е. Е.* Оптимизация составов стекол для получения полых стеклянных микросфер // *Известия НАНРБ. Сер. хим. наук*. 2018. Т. 54. № 2. С. 231 – 237.