

# ПРОБЛЕМАТИКА ПРАКТИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

к.х.н. С. С. Мальцев ведущий инженер-разработчик, Д. А. Дыбаль заместитель генерального директора по НИОКР

ООО «ОЗ-Коутингс», 121205, г. Москва, ИЦ «Сколково», ул. Нобеля, д. 1  
Dybal@o3.com

**Аннотация.** Рассмотрены различные методы определения сухого остатка по объему или объемной доли нелетучих веществ (ОДНВ). Показаны преимущества и недостатки различных практических методов определения ОДНВ.

**Ключевые слова:** объемная доля нелетучих веществ, сухой остаток по объему, расчет расхода.

## PROBLEMS OF PRACTICAL DETERMINATION OF VOLUME SOLIDS

Candidate of chemical sciences Maltsev S. S., Dybal D. A.

**Abstract.** Various methods for determining the volume solids are considered. The advantages and disadvantages of various practical methods of determining the volume solids are shown.

**Keywords:** volume solids, spreading rate.

### ВВЕДЕНИЕ

Сухой остаток по объему, или объемная доля нелетучих веществ (ОДНВ), является одним из важных показателей лакокрасочного материала (ЛКМ). Ценность ОДНВ прежде всего заключается в том, что с ее помощью может быть рассчитан расход материала. На практике расход обычно рассчитывается в м<sup>2</sup>/л, но в отдельных случаях расход может быть рассчитан в г/м<sup>2</sup> или в мл/м<sup>2</sup>, хотя необходимость в этом возникает довольно редко.

Для определения расхода, помимо ОДНВ, необходимо установить требуемую толщину сухого покрытия (ТСП), которая обычно рекомендуется производителем ЛКМ или выбирается произвольно исходя из поставленных задач.

$$\text{Расход} \left[ \frac{\text{м}^2}{\text{л}} \right] = \frac{\text{ОДНВ} [\%] \cdot 10}{\text{ТСП} [\text{мкм}]}, \quad (1)$$

где ТСП — требуемая толщина сухого покрытия, мкм.

Зная расход, можно рассчитать другую важную составляющую материала — стоимость за 1 м<sup>2</sup> покрытия и, следовательно, экономическую составляющую окрашивания всего объекта. Если располагать этими данными, выбор подходящего ЛКМ по цене и расходу становится несложной задачей. Это можно продемонстрировать на примере.

Допустим, есть два материала, каждый из них должен наноситься с ТСП = 100 мкм. У первого материала ОДНВ = 67,5% и цена 600 руб./л, у второго — ОДНВ = 55,0% и цена 500 руб./л. По стоимости выгоднее второй материал. Однако при расчете через расход с помощью формулы 1 оказывается, что расход первого материала составляет 6,75 м<sup>2</sup>/л, а расход второго — 5,50 м<sup>2</sup>/л. Таким образом, стоимость за 1 м<sup>2</sup> у первого материала ~88,89 руб./м<sup>2</sup>, а у второго дороже — 90,91 руб./м<sup>2</sup>. При прочих равных условиях выбор очевиден. В целом, можно отметить, что расчет через стоимость окрашивания 1 м<sup>2</sup>

гораздо более логичен, чем через стоимость за 1 кг или 1 л ЛКМ, а для оценки расхода без ОДНВ не обойтись.

Самый простой способ определить ОДНВ — практический. Методом распыления или с помощью аппликатора наносят равномерный слой ЛКМ на ровную поверхность. Сразу после нанесения необходимо измерить толщину мокрого слоя покрытия (ТМП) с помощью малярной гребенки (толщиномер мокрого слоя), затем после высыхания измерить ТСП с помощью толщиномера сухого слоя. Отношение ТСП к ТМП и будет равно ОДНВ:

$$\text{ОДНВ [\%]} = \frac{\text{ТСП}}{\text{ТМП}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

Данным способом широко пользуются на производственных площадках из-за его доступности и простоты, но он недостаточно точный. В первых, гребенки неточно определяют ТМП. В зависимости от толщины слоя шаг значений может варьировать от 10 до 50 мкм. При этом даже новые гребенки разных производителей на одном и том же материале могут показывать разные значения. Во-вторых, гребенки желательно как можно чаще менять из-за их быстрого износа, особенно при окрашивании стальных конструкций. Подготовка поверхности таких объектов обычно заключается в дробе- или пескоструйной обработке. После такой обработки поверхность металла становится абразивом, подобно наждачной бумаге. При частом измерении ТМП на такой поверхности гребенки могут стачиваться и показывать завышенные значения ТМП. Следовательно, согласно формуле 2, значение ОДНВ в результате будет занижено.

Разработчики ЛКМ могут теоретически рассчитать ОДНВ своего материала. Зная массовое содержание компонентов и плотность каждого компонента в рецептуре, можно посчитать объем каждого компонента, а затем, суммировав их, получить общий объем материала. Отношение объема нелетучей части (полимер, пигменты, наполнители) к общему объему материала определяет ОДНВ:

$$\text{ОДНВ [\%]} = \frac{V_{\text{(нелет.)}}}{V_{\text{(общий)}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

Расчетная ОДНВ является хорошим ориентиром и довольно часто соответствует

практическим методам определения ОДНВ. Особенно это касается однокомпонентных материалов, формирование покрытия у которых происходит за счет физического испарения растворителей. У двухкомпонентных материалов, в которых покрытие формируется за счет химического взаимодействия молекул смолы и отвердителя, практическая ОДНВ будет отличаться от расчетного значения. Одна из причин этого может быть связана с эффектом усадки, который свойственен таким системам.

При смешивании компонентов отдельные молекулы смолы и отвердителя вступают в реакцию присоединения. Расстояние между молекулами сокращается до длины химической связи: тысячи отдельных молекул соединяются в одну макромолекулу. При этом происходит уменьшение объема и увеличение плотности покрытия. Этот эффект можно легко продемонстрировать на примере.

Для этого органоразбавляемый двухкомпонентный эпоксидный материал необходимо нанести аппликатором на горизонтальную поверхность с ТСП = 200–300 мкм. В качестве подложки необходимо использовать эластичный материал, например алюминиевую фольгу или лощеную бумагу.

Со временем, по мере полимеризации эпоксидной смолы и аминного отвердителя покрытие начнет стягиваться, и подложка примет U-образную форму. Особенно этот эффект заметен при применении низкомолекулярных отвердителей, таких как основания Манниха. Следовательно, ОДНВ, которая получится по факту, будет меньше, чем теоретически расчетное значение. Интересно отметить, что для безрастворительных двухкомпонентных систем (например, на эпоксидной основе) расчетная ОДНВ по формуле 3 будет равна 100% — объем нелетучих веществ равен общему объему, в материале нет растворителя. Однако на практике ОДНВ оказывается несколько меньше, как раз из-за эффекта усадки.

## УТОЧНЕННЫЙ СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ НЕЛЕТУЧИХ ВЕЩЕСТВ

Более точный практический способ определения ОДНВ заключается в экспериментальном определении объема сухого покрытия. Для этого необходимы точные весы (0,1 мг) с возможностью подвешивания образца за крючок.

По принципу Архимеда образец взвешивают сначала в воздухе, а затем в объеме жидкости с точно известной плотностью. В результате определяют массу образца, а затем, зная плотность растворителя, вычисляют объем данного образца. С помощью массовой доли нелетучих (МДН) и плотности жидкого ЛКМ исходя из объема сухого покрытия может быть рассчитан объем мокрой пленки. Зная объемы сухого и мокрого покрытия, можно воспользоваться формулой 3 и рассчитать ОДНВ.

Наиболее доступно проведение испытания и необходимые расчеты описываются в американском стандарте ASTM D2697-03(2021). Следует заметить, что на практике довольно проблематично получить свободную пленку ЛКМ, поэтому часто анализ проводят на инертной подложке. Взвешивают чистую подложку в воздухе и в жидкости. Затем на подложку наносят материал (например окунанием, распылением или аппликатором). После высыхания взвешивают подложку с покрытием в воздухе и в жидкости, в результате вычисляют объем сухого покрытия (формулы 4 и 5):

$$V_{\text{п}} = \frac{(m_1 - m_2)}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (4)$$

где  $V_{\text{п}}$  — объем подложки без покрытия,  $m_1$  — масса подложки в воздухе,  $m_2$  — масса подложки в жидкости,  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости, в которой взвешивается образец.

$$V_{\text{п+пк}} = \frac{(m_3 - m_4)}{\rho_{\text{ж}}}, \quad (5)$$

где  $V_{\text{п+пк}}$  — объем подложки с сухим покрытием,  $m_3$  — масса подложки с покрытием в воздухе,  $m_4$  — масса подложки с покрытием в жидкости,  $\rho_{\text{ж}}$  — плотность жидкости, в которой взвешивается образец.

Объем сухой пленки представляет собой разность этих двух величин:

$$V_{\text{пк}} = V_{\text{п+пк}} - V_{\text{п}}, \quad (6)$$

где  $V_{\text{пк}}$  — объем сухого покрытия.

Для того чтобы воспользоваться формулой 3, необходимо вычислить объем мокрой пленки:

$$V_{\text{мпк}} = \frac{(m_3 - m_1)}{\frac{\text{МДН} [\%]}{100\%} \cdot \rho_{\text{лкм}}}, \quad (7)$$

где  $V_{\text{мпк}}$  — объем мокрой пленки,  $m_3$  — масса подложки с покрытием в воздухе (из формулы 5),  $m_1$  — масса подложки в воздухе (из формулы 4), МДН — массовая доля нелетучих ЛКМ,  $\rho_{\text{лкм}}$  — плотность жидкого ЛКМ.

В результате отношения  $(m_3 - m_1)/\text{МДН}$  получается масса мокрой пленки, деление которой на плотность ЛКМ приводит к объему мокрого покрытия. Отношение объема сухого покрытия к объему мокрой пленки по формуле 3 приводит к ОДНВ.

На этом принципе строятся процедуры определения ОДНВ в других нормативных документах, например в отечественном ГОСТ Р 50535-93. В документе приводятся два метода: метод А — для вязких материалов, вязкость которых не может быть измерена с помощью вискозиметра ВЗ-246 по ГОСТ 8420-74; метод Б — для низковязких материалов, измерение условной вязкости которых возможно.

Наиболее используемым является метод А, поскольку разработчики современных материалов стараются снижать содержание растворителей в рецептурах и увеличивать ОДНВ, в результате чего получаются довольно вязкие продукты. Подготовка к проведению испытания аналогична ASTM D2697-03(2021) и заключается в определении МДН и плотности материала.

На практике удобнее изменить последовательность подготовки образцов. Сначала ЛКМ наносят на алюминиевую фольгу с помощью аппликатора или распыления. Площадь окрашивания лучше брать заведомо больше для изготовления и отбора образцов с наиболее равномерным покрытием. Если адгезия покрытия к фольге невелика, можно получить свободную пленку и работать с ней, если адгезия присутствует, можно работать с покрытием на подложке, с последующим удалением покрытия специальными средствами — для определения веса подложки без покрытия.

Рекомендуется использовать образцы прямоугольной формы с размерами 20×40 мм, но допускается изготовление образцов других размеров. Одним из требований ГОСТ Р 50535 является то, что материал должен быть нанесен таким образом, чтобы получить свободную пленку или покрытие на подложке с ТСП = 30–60 мкм.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНОЙ ДОЛИ НЕЛЕ- ТУЧИХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ТИКСОТРОПНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Для тонкослойных ЛКМ определение ОДНВ по данному стандарту не вызывает затруднений, но для тиксотропных толстослойных материалов, которые изначально были разработаны для нанесения, например для ТСП более 100 мкм за 1 слой, не все так однозначно.

Требование нанесения покрытия ТСП = 30–60 мкм понятно: оно состоит в том, чтобы при высыхании в покрытии не задерживался растворитель и не оставались пузырьки пены. Их присутствие приведет к завышенным значениям ОДНВ. Чем ниже плотность пленки, тем выше ОДНВ. Но насколько целесообразно наносить материалы ТСП = 30–60 мкм, которые разрабатывались для толстослойного нанесения и которые на практике должны наноситься гораздо большими ТСП за один слой?

Такие материалы имеют право содержать в своем составе крупные частицы размерами свыше 60 мкм или быть неукрывистыми при 30–60 мкм, что затруднит получение образцов удовлетворительного качества. Если для испытания наносить материалы с их рабочей ТСП, вразрез с требованием ГОСТ Р 50535-93, то необходимо внимательно относиться к способу нанесения и к сушке покрытия.

Для полного удаления растворителей может потребоваться довольно длительное время. При перемешивании и нанесении материала аппликатором или окунанием необходимо принять во внимание появление микропены. К сожалению, пену нельзя полностью удалить даже с помощью специальных функциональных добавок — пеногасителей.

Дело в том, что для толстослойного нанесения ЛКМ в его составе должны присутствовать реологические добавки, которые отвечают за высокий нестекающий слой. Псевдопластичный реологический профиль, который реализует внутреннюю структуру, в объеме материала будет препятствовать полной деаэрации. Для точного определения ОДНВ в тиксотропных материалах потребуется нанесение с помощью пневматического или безвоздушного распыления. В этом случае пленка будет более однородной. Следует признать, что ГОСТ Р 50535-93 не регламентирует проведение испытаний материалов с подобными специфическими

особенностями.

Более подробную информацию предоставляет европейский стандарт ISO 3233–1:2019. Прежде всего интерес вызывает тот факт, что в нем перечисляются факторы, которые необходимо принять во внимание при определении ОДНВ. Так, например, в стандарте указано, что в составе эпоксидных материалов могут использоваться летучие активные разбавители и летучие амины в составе отвердителя.

При нагревании для определения МДН данные компоненты могут быть потеряны и получен неверный результат. При нормальных условиях эти компоненты сшиваются и встраиваются в состав полимерной матрицы. Поскольку ОДНВ прямо пропорциональна МДН, определение МДН должно быть максимально точным. Следующим ограничением определения ОДНВ являются материалы, наполнение которых находится около или выше критической объемной концентрации пигментов. Это связано с высокой пористостью пленки.

При взвешивании в жидкости пленка не может быть полностью смочена водой или подходящим растворителем. Присутствие воздуха в покрытии приведет к завышенным значениям ОДНВ. Размеры образцов для работы отличаются от таковых по ГОСТ Р 50535 и обладают довольно крупными размерами: диски с диаметром ~60 мм или прямоугольные пластины 75×120 мм. Допускается использовать пластины других размеров, но их площадь должна быть не менее 5600 мм<sup>2</sup> (по ГОСТ Р 50535 рекомендуемые размеры образцов 20×40 мм или 800 мм<sup>2</sup>).

Материал подложки должен быть инертным к ЛКМ, воде или растворителям: алюминированная фольга, пленка из полиэтилентерефталата, стекло и т.п. Диски используют для нанесения низковязких материалов, а пластинки для более вязких тиксотропных материалов. Способы нанесения: предпочтительно окунание, затем — кисть или аппликатор. Наплывы, которые образуются при окунании в нижней части образца, принудительно удаляются стеклянной палочкой. ТСП материала на образце должна приблизительно соответствовать ТСП, используемой на практике!

Для достижения требуемой ТСП допускается повторное нанесение (повторное окунание). Масса покрытия должна быть более 25

мг. Способ проведения анализа и формулы для расчета аналогичны ASTM D2697-03(2021) и ГОСТ Р 50535.

По сравнению с отечественным стандартом европейский дает гораздо больше информации и описывает больше деталей того, как должен проводиться анализ. Четкие рекомендации и правила, описание особенностей, прописанные в стандарте, обладают значительной ценностью во время практического определения ОДНВ.

Снижается количество ситуаций неопределенности, когда исследователю приходится самостоятельно дополнять стандарт своими правилами и условиями.

## ВЫВОДЫ

Однозначный вывод о том, каким способом пользоваться для определения ОДНВ, сделать довольно сложно. Теоретический расчет ОДНВ доступен только разработчикам, которые знакомы с рецептурой ЛКМ. Для практических задач этот метод можно не рассматривать.

Российский, европейский и американский стандарты дают точную методику практического определения ОДНВ для большинства материалов, но это довольно трудоемкая задача, требующая точного оборудования и аккуратного исполнения всех процедур. Необходим квалифицированный персонал не только для проведения процедур определения ОДНВ, но и для всех подготовительных мероприятий.

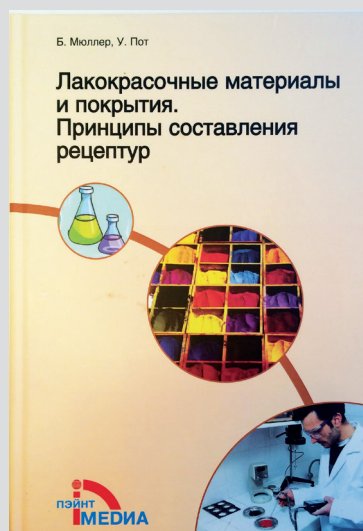
Недостаточно аккуратной исполнительной работы, необходимо глубокое понимание методик стандарта и природы исследуемых материалов. Интересно отметить, что на практике

даже при внимательном осуществлении всех процедур у разных образцов ОДНВ может варьироваться в пределах  $\pm 1,5\%$  (иммерсионная жидкость — н-гексан). А разница измерений в н-гексане и в дистиллированной воде в результирующей ОДНВ может достигать до  $\pm 2,5-3,0\%$ .

Остается метод определения ОДНВ с помощью измерения ТМП и ТСП и расчета их отношения. Это простой и наглядный метод, для которого не требуется специальных навыков или специального инструментария. Результат можно оценить примерно через 1 сут после высыхания пленки до твердого состояния — при измерении ТСП магнитным толщиномером не должно оставаться следа от датчика. И с полученными результатами довольно сложно спорить, особенно при окрашивании объекта простой геометрической формы.

Даны поверхность и материал, окрашивание производится наглядно и открыто. Присутствовать и проводить замеры могут любые заинтересованные стороны. В случае несоответствия заявленной ОДНВ, полученной на практике, например если ОДНВ, полученная из отношения ТСП к ТМП, окажется меньше, чем ОДНВ, которая была определена с помощью одного из стандартов, описанных выше, какой результат будет удовлетворительным для потребителя?

Несоответствие результатов определений ОДНВ разными методами, к сожалению, достаточно распространенное явление. Это еще одна обширная тема для обсуждения. ♦



## ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ. ПРИНЦИПЫ СОСТАВЛЕНИЯ РЕЦЕПТУР

Б.Мюллер, У. Пот

Книга уникальна тем, что наряду с описанием многих перспективных материалов она содержит типовые рецептуры и методы их расчета. Предпочтение отдано продукции промышленного применения, наиболее сложной по составу, к которой предъявляются повышенные требования. В каждом разделе сначала дана характеристика пленкообразователей и применяемого материала, затем описаны сопутствующие компоненты (модификаторы, отвердители, ускорители и др.), далее следуют примеры рецептур, их расчет, указание областей применения материалов. Она предназначена для инженеров-технологов, связанных с производством и применением ЛКМ, преподавателей, научных работников, студентов ВУЗов. 2007 г., 237 стр.

ЦЕНА: 1700 РУБ\*. ЗАКАЗ: [PAINT-MEDIA.COM](http://PAINT-MEDIA.COM)

\* НДС не облагается. Цена не включает стоимость доставки.