

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА КРЕМНЕЗЕМИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ НА СВОЙСТВА СИЛИКАТНОЙ КРАСКИ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ЛЕТУЧИХ СОЕДИНЕНИЙ

Е.Ю. Лебедева, О.В. Казьмина

Елена Юрьевна Лебедева, Ольга Викторовна Казьмина*

Кафедра технологии силикатов и наноматериалов, Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Томск, просп. Ленина, 30. Российская Федерация, 634050

E-mail: kriolanta@mail.ru, kazmina@tpu.ru*

Данная статья посвящена разработке композиционной силикатной краски. Данные краски имеют широкую область применения в качестве защитного и защитно-декоративного покрытия в промышленном и гражданском строительстве, например, для оштукатуренных стен, каменных, стеклянных, керамических, кирпичных, бетонных, и прочих поверхностей, включая дерево и металл. Разработанная одноупаковочная силикатная краска включает жидкое калиевое стекло, кремнеземистый наполнитель, минеральный наполнитель в виде мела и талька, цинковые белила, а также акриловую дисперсию. Отличием разработанной краски от существующих является низкое содержание органических компонентов. Количество акриловой дисперсии составило 5 %. В то время как композиционные силикатные краски имеют высокое содержание органического модификатора (до 25 %). Введение модификатора улучшает технологические свойства, стабильность и жизнеспособность краски. Однако высокое содержание органических компонентов снижает экологические и противопожарные свойства покрытия. Предложенная композиционная силикатная краска лишена данных недостатков. При низком содержании летучих органических соединений краска жизнеспособна и обладает улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками. По стандартным методикам определены укрывистость, вязкость, степень меления, которые соответствуют требованиям ГОСТа. По данным рентгенофазового анализа и электронной микроскопии подтверждено образование в покрытиях из разработанных составов игольчатого волластонита, силикатов цинка и кальция. Это способствует низкому водопоглощению образцов с покрытием. В составе красок опробованы различные кремнеземистые наполнители, отличающиеся по составу и дисперсности, такие как песок, маршалит, перлит, аэросил. Установлено, что покрытия, полученные с добавкой аэросила в количестве 0,25 %, имеют минимальные значения водопоглощения (0,15 %) и максимальную адгезионную прочность (1,7 МПа).

Ключевые слова: силикатное покрытие, кварцевый песок, аэросил, акриловая дисперсия, жизнеспособность, укрывистость, степень меления

NATURE AND QUANTITY OF SILICATE FILLER INFLUENCE ON SILICATE PAINT PROPERTIES WITH LOWERED CONTENT OF VOLATILE COMPOUNDS

E.Yu. Lebedeva, O.V. Kazmina

Elena Yu. Lebedeva, Olga V. Kazmina*

Department of Silicate and Nanomaterials Technology, National Research Tomsk Polytechnic University, Lenina ave., 30, Tomsk, 634050, Russia

E-mail: kriolanta@mail.ru, kazmina@tpu.ru

This article is addressed to the problem of composite silicate paint development. Silicate paints have a large field of application, for example, it can be used as a protective coating or decorative coating with protective properties in industrial and civil construction for many aims: walls plastering, painting of stone, glass, ceramic, brick, concrete, wood, metal and other surfaces. The main difference of developed paint in comparison with the existing analogues is a low organic component content. The mass content of acrylic polymers was 5%, while actual silicate paints have a high content of organic modifiers (up to 25 %). The modifiers additive improves the technological properties, stability and viability of silicate paint. However, a high content of organic components reduces the environmental and fire protection properties of silicate paint coating. In comparison with analogues, proposed silicate paint composition is free from drawbacks listed above. In response to low content of volatile organic compounds, the paint has long spreadable life and improved technological and operational characteristics. Hiding power, viscosity, and degree of chalking were determined by standard methods. All characteristics meet the requirements of GOST. Many silica high dispersion fillers like a sand, marshalite, perlite, aerosil were tested in silicate paint composition. It was found that the coatings obtained with aerosil additive in a quantity of 0.25 % had the minimal water absorption value (0.15 %) and ultimate adhesion strength (1.7 MPa).

Key words: silicate cover, quartz sand, aerosil, acrylic dispersion, viability, coverage, degree of chalking

Для цитирования:

Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В. Влияние природы и количества кремнеземистого наполнителя на свойства силикатной краски с пониженным содержанием летучих соединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 3. С. 70–76

For citation:

Lebedeva E.Yu., Kazmina O.V. Nature and quantity of silicate filler influence on silicate paint properties with lowered content of volatile compounds. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 3. P. 70–76

ВВЕДЕНИЕ

В лакокрасочных покрытиях, применяемых в настоящее время, ценятся декоративные и защитные свойства, экологичность, безопасность и долговечность. Их можно получать на основе жидкого стекла и использовать для отделки фасадов и интерьеров при строительстве новых и ремонте старых зданий. Силикатные покрытия обладают также высокой паропроницаемостью, пожаробезопасностью и устойчивостью к действию ультрафиолетовых лучей. Важным фактором является то, что силикатное покрытие не поддерживает развитие микроорганизмов, поэтому в состав краски не требуется вводить специальные добавки [1].

С другой стороны, быстрое отвердевание композиции приводит к необходимости приготовления такой краски на месте применения путем смешивания сухой пигментной части с жидким стеклом. Стандартная двухупаковочная силикатная краска имеет период силикатизации не более 8 ч, что значительно снижает популярность данного материала. Повысить жизнеспособность силикатной краски можно путем введения в ее состав органических добавок [2,3], высокое содержание которых снижает ее экологическую безопасность.

Поэтому практический интерес представляют составы силикатных красок с содержанием летучих соединений не более 10 мас. %

Вопросами разработки модифицированных силикатных красок активно занимаются во всем мире [4-8]. Промышленный выпуск одноупаковочных составов со сроком хранения не менее 6 месяцев освоен такими известными фирмами-производителями, как Histolith, Tikkurila, Derufa, Brite, Basf. Существенный вклад в развитие вопроса модификации водорастворимых силикатов внесли российские ученые В.И. Корнеев, В.В. Данилов, Г.И. Агафонов, изучившие составы и способы получения жидкостекольных композиций с улучшенными свойствами (повышенная адгезия к твердым минеральным поверхностям, сохранение агрегативной устойчивости системы, водостойкость). Модифицирование водорастворимых силикатов введением органических соединений достаточно полно представлено в работах П.Б. Разговорова [9,10]. Имеются данные о введении в растворы силикатов кремнийорганических соединений, мочевины, смеси этилсиликоната и сульфатноспиртовой барды, гидролизованного тетраэтоксисилана, поливинилового спирта [11-13]. При этом недостаточно изученным остается вопрос получения одно-

упаковочных силикатных красок с низким содержанием органических компонентов (до 5 мас. %).

Основное назначение наполнителя заключается в улучшении физико-химических и технологических свойств краски. Введение кремнеземистого сырья увеличивает вязкость и вызывает отверждение жидкостекольной композиции, что сказывается на жизнеспособности краски. Поэтому при разработке новых составов краски необходимо установить влияние природы кремнеземистого наполнителя и определить оптимальное его количество в составе композиции.

В связи с вышеизложенным, целью исследования является разработка состава одноупаковочной силикатной модифицированной краски с кремнеземистым наполнителем и пониженным содержанием органических добавок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве основы, выполняющей роль связующего, использовано промышленное калиевое жидкое стекло. Важной характеристикой жидкого стекла является силикатный модуль, представляющий собой соотношение молей оксидов SiO_2 и K_2O . Водо- и атмосферостойкие силикатные покрытия получают на основе калиевого жидкого стекла с силикатным модулем не ниже 2,8. Высокомодульное стекло (модуль более 3,5) обладает большой вязкостью, что требует введения в состав силикатной краски дополнительного компонента для ее снижения. Поэтому в работе использовали калиевое жидкое стекло с модулем 3,0 и плотностью 1,3 г/см³ (ГОСТ 13078-81). Отвердителем выбраны цинковые белила, при взаимодействии которых с жидким стеклом образуются нерастворимые силикаты. В качестве неактивных наполнителей выбраны углекислый кальций, тальк Алгуйского месторождения и диоксид титана. Кремнеземистый наполнитель вводили в композицию с компонентами различной природы, отличающихся по составу (табл. 1) и дисперсности (табл. 2). Для сравнительного анализа в работе использованы кварцевый песок (ОАО «Ильменит», Томская обл.), маршалит (Елбашенское месторождение Новосибирской обл.), перлит (Хасынское месторождение, Магаданской обл.), а также коллоидный кремнезем марки Аэросил-175. В качестве органической добавки использована акриловая дисперсия марки ENCOR 2100, оптимальное количество которой в составе краски составило 5 мас. % [14]. Песок предварительно активировали на планетарной мельнице Pulverisette-6 в течение 10 мин [15].

Оценку технологических свойств краски (укрывистость, вязкость, степень меления) проводили по ГОСТ 28196-89. Среди эксплуатационных

характеристик оценивали адгезионную прочность и водопоглощение. О физико-химических процессах, протекающих на стадии приготовления краски и в процессе эксплуатации покрытия, судили по данным рентгеноструктурного анализа (дифрактометр ДРОН-3М), дифференциально-термического анализа (совмещенный ТГА/ДСК/ДТА анализатор SDTQ600), инфракрасной спектроскопии (ИК-Фурье спектрометр Nicolet 5700). Микроструктуру образцов исследовали с помощью растрового электронного микроскопа (JCM-6000).

Таблица 1

Состав кремнеземистого компонента
Table 1. The composition of the silica component

Компонент	Содержание оксидов, мас. %			
	песок	маршалит	перлит	аэросил
SiO_2	98,15	95,7	72,23	99,8
Al_2O_3	0,67	2,1	14,3	0,05
Fe_xO_y	0,09	0,27	1,6	0,003
CaO	0,07	1,0	1,5	-
Na_2O	-	-	6,3	-
TiO_2	0,06	-	-	0,03
SO_3	-	-	0,07	-
$\Delta m_{\text{пр.}}$	0,94	0,53	4	0,12

Таблица 2

Свойства кремнеземистого компонента
Table 2. Properties of silica component

Кремнеземистый компонент	Удельная поверхность, м ² /кг	Средний размер частиц, мкм	Насыпная плотность, кг/м ³
Песок	53	100,00	1389
Маршалит	169	30,00	1053
Перлит	150	18,00	1100
Аэросил	$175 \cdot 10^3$	0,04	130 (г/л)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение в жидкостекольную композицию кремнеземистого компонента повышает ее агрегативную устойчивость, а также эластичность, химическую устойчивость и морозостойкость покрытия. Кремнезем относится к активным наполнителям, участвующим в реакциях силикатообразования при нанесении краски на поверхность. При этом повышается модуль жидкого стекла, что способствует росту прочности силикатного покрытия. Жидкое стекло с модулем 3,0 способно растворять дополнительные порции диоксида кремния без потери гомогенности. Как правило, модифицированная силикатная краска дополнительно содержит до 8% чистого акрила, который уменьшает диффузионную способность краски. Независимо от природы кремнеземистого компонента и размера частиц процесс его взаимодействия с раствором щелочных силикатов складывается из следующих

стадий. На первой стадии в водной среде происходит гидролиз силоксановых связей. Возникают силанольные группы, и кремнезем оводняется. Взаимодействие с водой первоначально идет на поверхности частиц, причем имеет место поверхностная диссоциация. Чем более оводнен кремнезем (чем больше в нем разорвано силоксановых связей), тем легче он растворяется. На второй стадии образуется орто- и метакремниевая кислоты, которые переходят в раствор, причем ортокремниевая кислота склонна к цепной поликонденсации. Цепная конденсация приводит к образованию молекул различных по составу и строению поликремниевых кислот (общей формулы $n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $n > 1$), являющихся типичными неорганическими полимерами. Наряду с конденсацией возможно образование незначительного количества разветвленных цепей и появление сетчатых молекул. Степень полимеризации определяется силикатным модулем и концентрацией раствора. На третьем этапе из-за плохой растворимости поликремниевых кислот в коллоидной системе образуются гели. При гелеобразовании композиция теряет текучесть и становится непригодной к использованию. Микрогели возникают задолго до потери текучести, обуславливая гетерогенность реакционной среды и способствуя формированию неоднородной структуры в отвержденной системе.

Процесс приготовления жидкостекольной композиции и ее хранение не должны сопровождаться гелеобразованием, что сокращает жизнеспособность краски. Поэтому содержание кремнезема должно быть оптимальным как с точки зрения эксплуатационных характеристик краски, так и сохранения ее вязкости и текучести. На основании анализа литературных данных можно считать, что твердение композиций на основе жидкого стекла является коллоидно-химическим процессом; в качестве отвердителей выступают соединения, которые образуют нерастворимые силикаты при взаимодействии с жидким стеклом. Распространенными отвердителями при получении силикатных систем являются оксид цинка, соединения кальция и других двухвалентных металлов. При взаимодействии жидкого стекла с мелом возможно образование гидросиликата кальция и силиката кальция.

За основу выбран базовый состав композиции, включающий в качестве неактивного наполнителя тальк и мел (10 и 5 мас. % соответственно). Количество силикатизатора, в роли которого выбран оксид цинка, изменяли в пределах от 5 до 9 мас. %. Количество введенного в состав кремнеземсодержащего компонента изменяли от 0,10 до 0,25 мас. %

(аэросил) и от 5 до 15% (кварцевый песок, маршалит и перлит). Предварительные исследования вязкости композиции и ее жизнеспособности показали, что оптимальным является содержание в композиции 0,25% аэросила и 15% природных кремнеземистых компонентов. Количество акриловой дисперсии во всех составах оставалось постоянным 5%. На этих составах и проводились последующие эксперименты по определению технологических свойств композиций.

В табл. 3 приведены экспериментально полученные данные по укрывистости и степени меления, а также эксплуатационным характеристикам краски, включая адгезию покрытия к керамической подложке, его водопоглощение. Согласно этим данным, оптимальными являются составы с кварцевым песком и аэросилом. Композиции этих составов имеют относительно низкую укрывистость, что обеспечивает меньший расход краски и экономически целесообразно. Кроме того, данные составы дают покрытия с низким баллом меления (не более 1), в то время как композиции с маршалитом и перлитом образуют покрытия с двумя баллами по степени меления. По эксплуатационным характеристикам эти составы имеют улучшенную адгезию к минеральной поверхности.

Таблица 3

Свойства композиций и покрытий

Table 3. The properties of compositions and coatings

Кремнеземистый наполнитель	Свойства композиции		Характеристики покрытия	
	укрывистость, г/мм ²	степень меления, балл	адгезионная прочность, МПа	водопоглощение, мас. %
песок	240	1,5	1,5	0,24
маршалит	300	2,5	1,2	0,70
перлит	270	2,0	1,3	0,30
аэросил	220	1,0	1,7	0,15

Достаточно высокая адгезионная прочность (более 1,5 МПа), определенная с помощью прибора ПСО–МГ4, обусловлена процессами силикатизации силикатной краски с минеральной подложкой. Они наиболее активно протекают при использовании жидкостекольной композиции с аэросилом и активированным песком. Данные составы соответствуют требованиям государственного стандарта по морозостойкости: при перепаде температур от минус 30 °С до плюс 40 °С пять циклов заморозки и разморозки образцов не приводят к появлению дефектов на поверхности покрытия. Краска, в принципе, считается морозостойкой, если после пяти циклов замораживания-оттаивания в тонком слое краски не появились твердые комочки.

Жидкостекольные композиции с наполнителем в виде активированного песка и аэросила рассмотрены на предмет фазового состава и микроструктуры. Рентгенофазовый анализ высушенных пленок исследуемых композиций показал наличие в них нерастворимых силикатов цинка и кальция. Наблюдаются некоторые отличия в составах с применением кристаллического и аморфного кремнезема. В составе с кристаллическим кремнеземом присутствуют силикаты цинка и кальция в форме ранкинита, в то время как с аморфным аэросилом на рентгенограммах присутствуют рефлексы, отвечающие за силикаты цинка, кальция и волластонита (рис. 1).

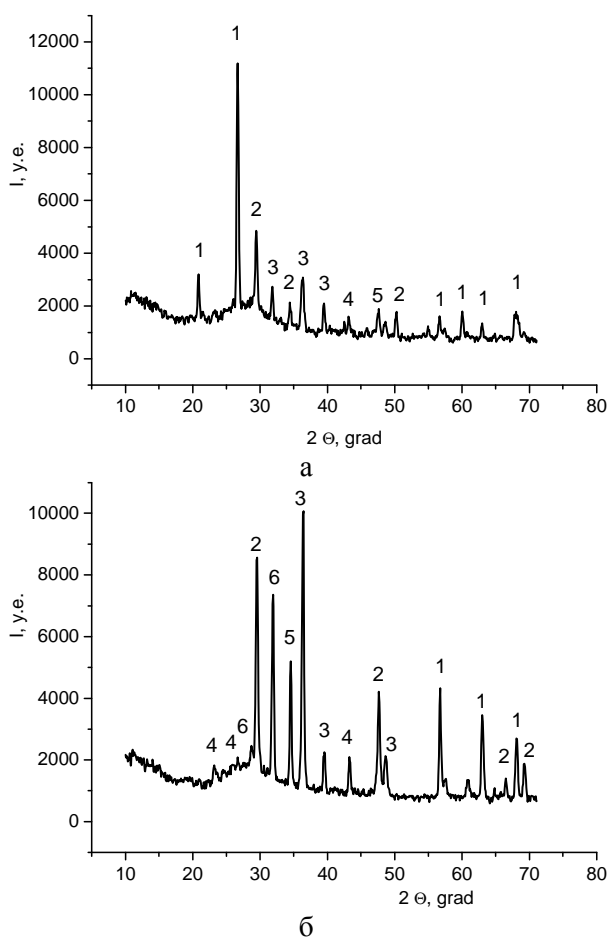


Рис. 1. Рентгенограммы композиций с наполнителем: а – с кварцевым песком; б – с аэросилом; 1 – SiO_2 ; 2 – CaCO_3 ; 3 – Zn_2SiO_4 ; 4 – CaSiO_3 ; 5 – $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; 6 – K_2SiO_3
 Fig. 1. X-ray patterns of compositions with filler: а – with quartz sand; б – with aerosil; 1 – SiO_2 ; 2 – CaCO_3 ; 3 – Zn_2SiO_4 ; 4 – CaSiO_3 ; 5 – $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$; 6 – K_2SiO_3

На электронных микроснимках покрытий видно, что для состава с песком образуются глобулярные частицы округлой неправильной формы, а с аэросилом – иглообразные включения, отвечающие за волластонит, что подтверждается данными

РФА (рис. 2). Проведенный комплексный термический анализ показал, что поведение двух составов исследуемых композиций при нагревании является однотипным и складывается из эндоэффектов в области до $200\text{ }^\circ\text{C}$ и в интервале $600\text{--}700\text{ }^\circ\text{C}$. На первом этапе происходит удаление свободной и адсорбированной воды, а на втором этапе – химически связанной воды, при этом полностью обезвоживаются гидросиликаты калия. Потери массы составляют 23% и прекращаются при $750\text{ }^\circ\text{C}$, что указывает на завершение процессов силикатообразования.

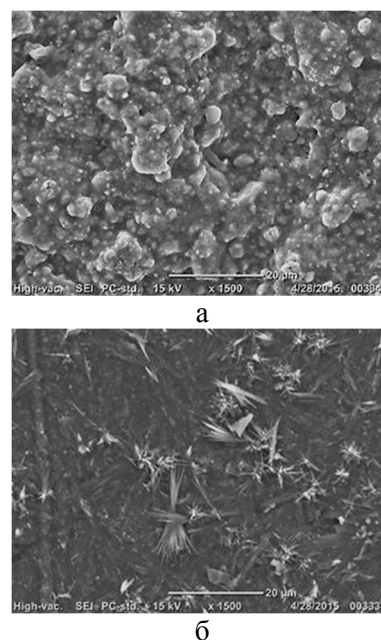


Рис. 2. Электронные микроснимки покрытий с наполнителем: а – с кварцевым песком; б – с аэросилом
 Fig. 2. Electron micrographs of coatings with filler: а – with quartz sand; б – with aerosil

Методом ИК спектрального анализа установлено, что в полученной жидкостекольной композиции появляется гидросиликат кальция, который изначально отсутствует в составе. Это подтверждается присутствием в спектрах полосы поглощения $3717\text{--}3125\text{ см}^{-1}$, отвечающей валентным колебаниям гидроксильных групп. Также можно наблюдать интенсивные полосы поглощения 3720 и 3620 см^{-1} , принадлежащие гидросиликатам кальция и магния.

Жизнеспособность краски оценивалась согласно ISO 9514:2005, путем измерения условной вязкости по воронке ВЗ-4 сразу после смешивания компонентов и после выдержки пробы в закрытой емкости в течение года. Время истечения свежеприготовленных композиций при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$ составило 14 с для состава с песком и 16 с для состава с аэросилом; по истечении года оно увеличилось до

30 с для обоих составов. При этом необходимо учитывать, что жидкостекольные композиции относятся к псевдопластичным жидкостям, вязкость которых снижается после перемешивания. Измерения вязкости с использованием ротационного вискозиметра Брукфильда показали, что с уменьшением количества наполнителей, включающих кремнеземистый компонент, с 50 до 30%, вязкость системы падает с 600 до 300 мПа·с при скорости сдвига 50 об/мин и температуре 30 °С. По прошествии года хранения жидкостекольные композиции оставались жизнеспособными, что указывает на принципиальную возможность использования одноупаковочной силикатной краски с кремнеземистым наполнителем в виде активированного песка (15%) или аэросила (0,25%). Взаимосвязи между дисперсностью рассмотренных кремнеземистых наполнителей и эксплуатационными характеристиками покрытий в работе не установлено. Однако можно отметить, что покрытия, полученные на основе составов с песком и аэросилом, имеют минимальные значения водопоглощения и максимальную адгезионную прочность.

Применение жидкостекольных композиций в виде силикатных красок, при отсутствии токсичных газов и воспламеняемости при пожарах, экологичности, обусловленной низким содержанием органической составляющей (не более 5%) и использованием минеральных наполнителей, гарантирует максимальную устойчивость к негативным воздействиям окружающей среды и долговечность.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Afzal A., Kausar A., Siddiq M.** Review on Polymer Cement Composite with Carbon Nanofiller and Inorganic Filler. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2016. V. 55. N 12. P. 1299-1323. DOI: 10.1080/03602559.2016.1163594.
2. **Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M.** Effect of nanosilica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 101. P. 477-485. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.012.
3. **Loganina V.I.** Polymer silicate paints for interior decorating. *Contemporary Eng. Sci.* 2015. V. 8. N 1-4. P. 171-177. DOI: 10.12988/ces.2015.5111.
4. **Setyowati E., Amalia S.F., Nazriati, Affandi S., Yuwana M., Setyawan H.** Hydrophobic silica coating based on waterglass on copper by electrophoretic depositon. *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 493, P. 749-754. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.493.749.
5. **Vesely D., Kalenda P., Nemeč P.** Nanoparticles of soluble alkaline silicates as corrosion inhibitors in water based polymer dispersions. *Mater. Res. Innovations.* 2009. V. 13. N 3. P. 302-304. DOI: 10.1179/143307509X440596.
6. **Shinkareva E.V., Lazareva T.G., Bychko G.V.** Flow properties of silicate paints for decorating glass. *Glass Ceram.* 2004. V. 61. N 3-4. P. 96-98. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000034057.77703.26.

ВЫВОДЫ

Разработан состав одноупаковочной силикатной краски на основе жидкого стекла с добавлением 5% акриловой дисперсии, дополнительно включающий до 15% неактивного наполнителя в виде талька и мела, силикатизатора – оксида цинка в количестве 5-9% и активного кремнеземистого компонента. Количество последнего при использовании кристаллического кварцевого песка, предварительно активированного на планетарной мельнице до размера частиц 100 мкм, составляет 15 мас. %; при использовании аморфного аэросила с размером частиц 40 нм оно снижается до 0,25%. Полученные жидкостекольные композиции обладают улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками: морозостойкость – не менее пяти циклов, степень меления – не более 2 баллов. Укрывистость жидкостекольных композиций, включающих как аэросил, так и песок, не превышает 250 г/м², что отвечает требованиям стандарта. Опытные образцы с покрытиями из разработанных составов обладают низким значением водопоглощения; минимальное значение имеют покрытия с включением аэросила. Это объясняется образованием в процессе твердения игольчатого волластонита, а также силикатообразованием оксидов цинка и кальция, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Жизнеспособность краски составляет не менее одного года.

REFERENCES

1. **Afzal A., Kausar A., Siddiq M.** Review on Polymer Cement Composite with Carbon Nanofiller and Inorganic Filler. *Polym. Plast. Technol. Eng.* 2016. V. 55. N 12. P. 1299-1323. DOI: 10.1080/03602559.2016.1163594.
2. **Malaki M., Hashemzadeh Y., Karevan M.** Effect of nanosilica on the mechanical properties of acrylic polyurethane coatings. *Prog. Org. Coat.* 2016. V. 101. P. 477-485. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2016.09.012.
3. **Loganina V.I.** Polymer silicate paints for interior decorating. *Contemporary Eng. Sci.* 2015. V. 8. N 1-4. P. 171-177. DOI: 10.12988/ces.2015.5111.
4. **Setyowati E., Amalia S.F., Nazriati, Affandi S., Yuwana M., Setyawan H.** Hydrophobic silica coating based on waterglass on copper by electrophoretic depositon. *Appl. Mech. Mater.* 2014. V. 493, P. 749-754. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.493.749.
5. **Vesely D., Kalenda P., Nemeč P.** Nanoparticles of soluble alkaline silicates as corrosion inhibitors in water based polymer dispersions. *Mater. Res. Innovations.* 2009. V. 13. N 3. P. 302-304. DOI: 10.1179/143307509X440596.
6. **Shinkareva E.V., Lazareva T.G., Bychko G.V.** Flow properties of silicate paints for decorating glass. *Glass Ceram.* 2004. V. 61. N 3-4. P. 96-98. DOI: 10.1023/B:GLAC.0000034057.77703.26.

7. **Greenwood P.** Modified silica sols: Titania dispersants and co-binders for silicate paints. *Pigment and Resin Technology*. 2010. V. 39. N 6. P. 315-321. DOI: 10.1108/03699421011085803.
8. **Kirveslahti A., Korhonen T., Suvanto M., Pakkanen T.A.** Hierarchical micro-nano coatings by paintin. *Surf. Rev. Lett.* 2016. V. 23. N 4. DOI: 10.1142/S0218625X16500220.
9. **Разговоров П.Б.** Модифицирование водорастворимых силикатов введением органических соединений. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 11. С. 3-12.
10. **Разговоров П.Б.** Создание неорганических композиций на основе модифицированных водорастворимых силикатов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 3-12.
11. **Гизатуллина М.Ю., Васильев В.В., Яценко О.Е.** Патент РФ № 2043375. 1992.
12. **Разговоров П.Б., Прокофьев В. Ю., Ильин А. П., Малбиев С.А.** Патент РФ № 2294946 Б.И. № 7. 2007.
13. **Дибров Г.Д., Карпукхина А.К., Дрозд А.П., Мартыненко Ю.А., Рындовский Ю.Н.** Пат. СССР № 1281547.1987.
14. **Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В.** Композиционные многофункциональные покрытия для зданий и строительных конструкций. Сб. тр. международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы современного машиностроения». Томск: ТПУ. 2014. С. 262-265.
15. **Лебедева Е.Ю., Казьмина О.В.** Композиционные силикатные краски с улучшенными технологическими свойствами. Сб. тр. международной конференции с элементами научной школы для молодежи «Материалы и технологии новых поколений в современном материаловедении». Томск: ТПУ. 2015. С. 131-135.
7. **Greenwood P.** Modified silica sols: Titania dispersants and co-binders for silicate paints. *Pigment and Resin Technology*. 2010. V. 39. N 6. P. 315-321. DOI: 10.1108/03699421011085803.
8. **Kirveslahti A., Korhonen T., Suvanto M., Pakkanen T.A.** Hierarchical micro-nano coatings by paintin. *Surf. Rev. Lett.* 2016. V. 23. N 4. DOI: 10.1142/S0218625X16500220.
9. **Razgovorov P.B.** The water-soluble silicates modification with organic compounds additive. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2013. V. 56. N 11. P. 3-12 (in Russian).
10. **Razgovorov P.B.** The synthesis of inorganic compositions based on modified water-soluble silicates. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2012. V. 55. N 10. P. 3-12 (in Russian).
11. **Gizatullina, M.Yu., Vasiliev, V.V., Yacenko O.E.** RF Patent № 2043375. 1992 (in Russian).
12. **Razgovorov P.B., Prokofiev V.Yu., Iliin A.P., Malbiev S.A.** RF Patent №. 2294946. Bull. N. 7. 2007 (in Russian).
13. **Dibrov G.D., Karpukhina A.K., Drozd A.P., Martynenko Yu.A., Ryndovskiy Yu.N.** USSR Patent №.1281547.1987 (in Russian).
14. **Lebedeva E.Yu., Kazmina O.V.** The compositional multifunctional paints for buildings and building constructions Ed. vol. international scientific and practical conference «The current challenge of modern engineering». Tomsk. TPU. 2014. P. 262-265 (in Russian).
15. **Lebedeva E.Yu., Kazmina O.V.** The compositional paints with improved technological properties. Proceedings of international conference with elements of scientific schools for youth «The materials and technologies of the next generation in the modern material engineering». Tomsk: TPU. 2015. P. 131-135 (in Russian).

Поступила в редакцию 27.12.2016

Принята к опубликованию 18.01.2018

Received 27.12.2016

Accepted 18.01.2018