



Научная статья

УДК 661.872.224

DOI: 10.52957/2782-1900-2025-6-3-67-74

СИНТЕЗ ЧЕРНОГО МАГНИТНОГО ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО ПИГМЕНТА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Г.Б. Ануфриева, А.А. Комина, А. Е. Терешко

Гера Борисовна Ануфриева, аспирант; Анна Александровна Комина, бакалавр; Анастасия Евгеньевна Терешко, канд. хим. наук, доцент кафедры ХТОП

ФГБОУ ВО «Ярославский государственный технический университет», 150023, Россия, г. Ярославль, Московский пр., д. 88; anufrievagb@ystu.ru, tereshkoe@ystu.ru

Ключевые слова:

магнитный пигмент,
магнитная проницаемость,
свойства, координаты
цвета, твердость

Аннотация. Синтезирована серия магнетитов с различной магнитной проницаемостью. Исследованы технические, оптические и противокоррозионные свойства пигментов. Установлена зависимость твердости лакокрасочных покрытий от магнитной проницаемости пигмента.

Для цитирования:

Ануфриева Г.Б., Комина А.А., Терешко А.Е. Синтез черного магнитного железоксидного пигмента и исследование его свойств // От химии к технологии шаг за шагом. 2025. Т. 6, вып. 3. С. 67-74.
URL: <https://chemintech.ru/ru/nauka/issue/6423/view>

Введение

Черный железоксидный пигмент, получаемый из оксида железа (Fe_3O_4), является ключевым компонентом в различных отраслях промышленности, таких как производство лакокрасочных материалов, полимеров и композитов. Его уникальные физико-химические свойства, такие как высокая укрывистость, диспергируемость и устойчивость к воздействию внешней среды, делают его незаменимым в ряде приложений.

Актуальность исследования черного железоксидного пигмента обусловлена его широким использованием в лакокрасочной промышленности в производстве полимерных материалов. В условиях современного рынка, где требования к качеству и экологичности продукции становятся все более строгими, использование неорганических пигментов, таких как черный железоксидный, приобретает особую значимость. Пигмент не только обеспечивает необходимую цветовую гамму, но и способствует улучшению эксплуатационных характеристик материалов, таких как устойчивость к ультрафиолетовому излучению, химическая стойкость, термостойкость, электропроводность и другие [1-6].

Черный железоксидный пигмент представляет собой высокофункциональный материал, который благодаря своим физико-химическим свойствам довольно



востребован в лакокрасочной отрасли и разработке современных композитов. Преимущества пигмента делают его незаменимым при разработке новых технологий и материалов с заданными характеристиками, обеспечивая стабильный спрос в различных секторах промышленности [7].

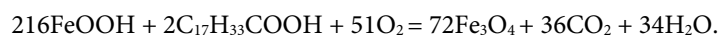
Экспериментальная часть

Прибор У-2 использовался для определения прочности покрытий при ударе (ГОСТ 4765-73); маятниковый прибор ТМЛ – для измерения твердости покрытий (ГОСТ 5233-2021); спектрофотометр СФ-18 – для определения цвета пигмента (ГОСТ Р 52662 – 2006); КФК-2 – для определения размера частиц пигмента; импедансметр Z-1500J – для исследования противокоррозионных свойств покрытий; торсионные весы Waga torsyjna WT250 – для взвешивания магнитного пигмента.

Основная часть

Целью данной работы является синтез магнетитов с различной магнитной проницаемостью и изучение их свойств. В настоящее время черные магнитные железооксидные пигменты остаются недостаточно исследованными.

Для получения черного железооксидного пигмента (ЧЖОП) из желтого железооксидного пигмента (ГОСТ 12.1.007) необходимо восстановление железа из Fe^{3+} . В качестве восстановителя может быть использована олеиновая кислота (ТУ 2634-144-44493179-11). Получение ЧЖОП протекает при температуре 400 °С в течение 1 ч по реакции [3]:



В ходе работы были проведены синтезы ЧЖОП с разным содержанием восстановителя в системе (таблица 1).

Таблица 1. Рецепттура синтеза черного железооксидного пигмента с варьированием содержания восстановителя (олеиновой кислоты).

Компонент, % масс.	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
Олеиновая кислота	37,82	36,62	35,37	34,08	32,73	31,32	29,86
Содержание желтого железооксидного пигмента, %	62,18	63,38	64,63	65,92	67,27	68,68	70,14
Итого	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Для анализа магнитных свойств пигмента применялся метод торсионного взвешивания, позволяющий количественно оценивать силу магнитного взаимодействия. На высокочувствительных торсионных весах измеряли массу исследуемого пигмента в отсутствие внешнего магнитного поля. Далее под весы помещали сильный магнит, создавая внешнее магнитное поле. Проводили повторное измерение массы пигмента в присутствии сильного магнитного поля. Рассчитывали разницу между полученными значениями массы Δm (с магнитом и без него), которая



обусловлена взаимодействием материала с магнитным полем (например, парамагнитными, диамагнитными или ферромагнитными свойствами образца).

$$\mu = \frac{m_1 - m_0}{m_1} \cdot 100$$

μ – относительная магнитная проницаемость, %.

m_1 – масса пигмента в присутствии сильного магнитного поля, г;

m_0 – масса пигмента в отсутствии магнитного поля, г.

Для полученных образцов ЧЖОП проведены исследования технических свойств. Зависимость свойств пигмента от содержания восстановителя представлена в таблице 2.

Таблица 2. Технические свойства пигментов.

Показатель	Пигмент						
	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
Маслоемкость, г/100 г	52	53	48	45	47	47	51
КОСП, %	27	27	29	30	30	30	28
Укрывистость, г/м ²	7,6	7,7	7,6	7,7	7,7	7,9	8
Кислотное число, мгКОН/г	6,28	4,56	5,02	5,54	3,94	3,53	4,31
Размер частиц, мкм	2,4	3,5	3,7	2,3	3,2	2,9	3,5
Относительная магнитная проницаемость, %	3,85	3,51	3,7	13,82	3,27	3,09	3,57
Содержание соединений Fe ³⁺ , %	79,52	82,66	73,95	76,00	74,46	83,77	87,35

Результаты измерений определения дисперсности пигментов методом седиментационной турбидиметрии представлены на рис. 1.

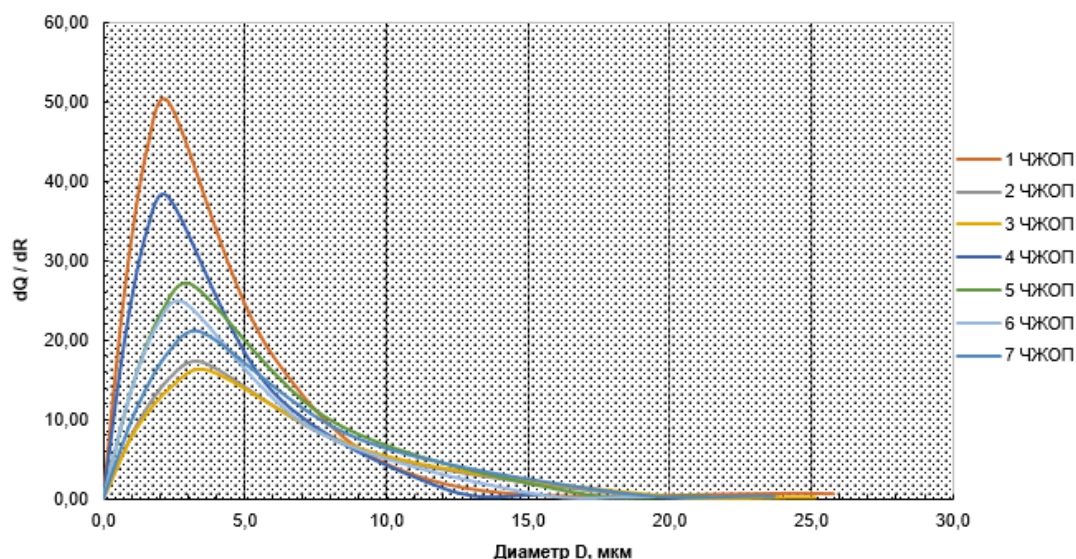


Рис. 1. Дифференциальная кривая распределения по размерам частиц пигмента.

Как следует из таблицы 2, все пигменты обладают удовлетворительной маслоемкостью, при этом наименьшая характерна для ЧЖОП 4 и равна 45г/100г. Укрывистость пигментов находится в диапазоне от 7,6 до 8 мм²/г, т.е. образцы обладают высоким значением этого показателя. Наилучшей укрывистостью исследуемых



пигментов обладает образец ЧЖОП 1, что обусловлено более узким распределением частиц по размеру. Все пигменты обладают удовлетворительным содержанием Fe^{3+} в перерасчете на оксид железа, что соответствует показателям для железоксидных пигментов.

Следует отметить, что при содержании олеиновой кислоты в реакционной массе 34%, получается пигмент с наилучшими магнитными свойствами. Его относительная магнитная проницаемость более чем два раза превышает этот показатель для других синтезированных пигментов. Кроме того, для ЧЖОП 4 наблюдается самое узкое распределение частиц по размеру.

В ходе синтеза, несмотря на высокую температуру процесса (400 °C), в составе пигмента могут находиться следы олеиновой кислоты. Для оценки этого параметра были проведены исследования кислотных чисел полученных образцов пигмента. Установлено, что все полученные образцы ЧЖОП обладают невысоким значением КЧ, что свидетельствует о незначительном остаточном содержании олеиновой кислоты. Причем значение КЧ образцов коррелирует с содержанием кислоты в реакционной массе согласно рецептурам синтеза (таблица 1).

Проведены исследования оптических свойств ЧЖОП, полученных при различных концентрациях олеиновой кислоты в реакционной массе во время синтеза. Исследовались координаты цвета в системе CIELab [8, 9] и светостойкость пигментов в полном цвете и в разбеле с цинковыми белилами в соотношении 1:5. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Оптические свойства пигментов

Показатели	Пигмент						
	ЧЖОП 1	ЧЖОП 2	ЧЖОП 3	ЧЖОП 4	ЧЖОП 5	ЧЖОП 6	ЧЖОП 7
В полном цвете							
Координаты цвета до облучения	$L^*=27,09$ $a^*=0,93$ $b^*=3,70$	$L^*=26,38$ $a^*=1,27$ $b^*=4,13$	$L^*=27,63$ $a^*=1,03$ $b^*=3,3$	$L^*=28,91$ $a^*=1,21$ $b^*=2,18$	$L^*=26,36$ $a^*=0,84$ $b^*=2,77$	$L^*=25,64$ $a^*=1,04$ $b^*=3,33$	$L^*=28,85$ $a^*=1,10$ $b^*=3,34$
Координаты цвета после облучения	$L^*=27,97$ $a^*=0,80$ $b^*=3,54$	$L^*=27,52$ $a^*=1,31$ $b^*=4,03$	$L^*=29,36$ $a^*=1,09$ $b^*=3,51$	$L^*=27,91$ $a^*=0,98$ $b^*=4,03$	$L^*=26,20$ $a^*=0,75$ $b^*=3,59$	$L^*=26,52$ $a^*=0,94$ $b^*=3,29$	$L^*=30,31$ $a^*=1,28$ $b^*=3,59$
Светостойкость пигмента, ΔE	0,90	1,15	1,74	2,12	0,84	1,97	1,80
Различие по светлоте, ΔL	0,88	1,14	1,73	- 1,00	- 0,16	- 0,88	1,78
В разбеле							
Координаты цвета до облучения	$L^*=41,99$ $a^*=0,96$ $b^*=0,18$	$L^*=43,43$ $a^*=2,05$ $b^*=-0,23$	$L^*=43,22$ $a^*=1,52$ $b^*=-0,65$	$L^*=41,41$ $a^*=1,88$ $b^*=0,46$	$L^*=46,63$ $a^*=0,92$ $b^*=-1,36$	$L^*=43,17$ $a^*=1,28$ $b^*=-0,73$	$L^*=44,34$ $a^*=1,81$ $b^*=-0,01$
Координаты цвета после облучения	$L^*=41,33$ $a^*=1,16$ $b^*=-0,61$	$L^*=43,20$ $a^*=2,02$ $b^*=-0,44$	$L^*=42,89$ $a^*=1,45$ $b^*=-0,72$	$L^*=41,59$ $a^*=1,97$ $b^*=-0,29$	$L^*=46,60$ $a^*=0,95$ $b^*=-1,41$	$L^*=43,29$ $a^*=1,29$ $b^*=-1,04$	$L^*=44,14$ $a^*=1,81$ $b^*=-0,32$
Светостойкость пигмента, ΔE	1,05	0,31	0,34	0,26	0,07	0,33	0,37
Различие по светлоте, ΔL	- 0,66	- 0,23	- 0,33	0,18	- 0,03	0,12	- 0,2



Цветовые координаты всех образцов пигментов близки по своему значению, но образец ЧЖОП 7 обладает более высоким значением светлоты. Кроме того, наблюдается отличие оттенков образцов ЧЖОП: при увеличении содержания восстановителя при синтезе пигмента увеличивается краснота и снижается желтизна.

Исследована светостойкость пигментов по оценке полного различия в цвете ΔE (таблица 3). Образец ЧЖОП 5 продемонстрировал наилучшую светостойкость по результатам испытаний. Для остальных образцов под воздействием УФ-излучения изменение цвета составило от 0,9 до 2,12 ΔE . Этот факт, вероятно, связан с окислительно-восстановительными процессами в пигменте под действием УФ-излучения. Причем для покрытий, выполненных в разбеле (с оксидом цинка), отличие оттенков видно невооруженным глазом. Здесь также отмечается снижение значения светлоты при УФ-облучении, что также может быть связано с высокой фотоактивностью оксида цинка и его хорошей способностью поглощать УФ-лучи.

Полученные образцы магнитных пигментов были введены в эпоксидную смолу ЭД-20. В качестве отвердителя использовался полиэтиленполиамин. Из наполненных эпоксидных композиций были сформированы покрытия с содержанием пигмента 7,14 % масс. и изучены их свойства.

Противокоррозионные свойства наполненных эпоксидных покрытий оценивали с помощью импедансометрии [10]. Результаты измерения значения импеданса эпоксидных покрытий, содержащих ЧЖОП, представлены на рис. 2.

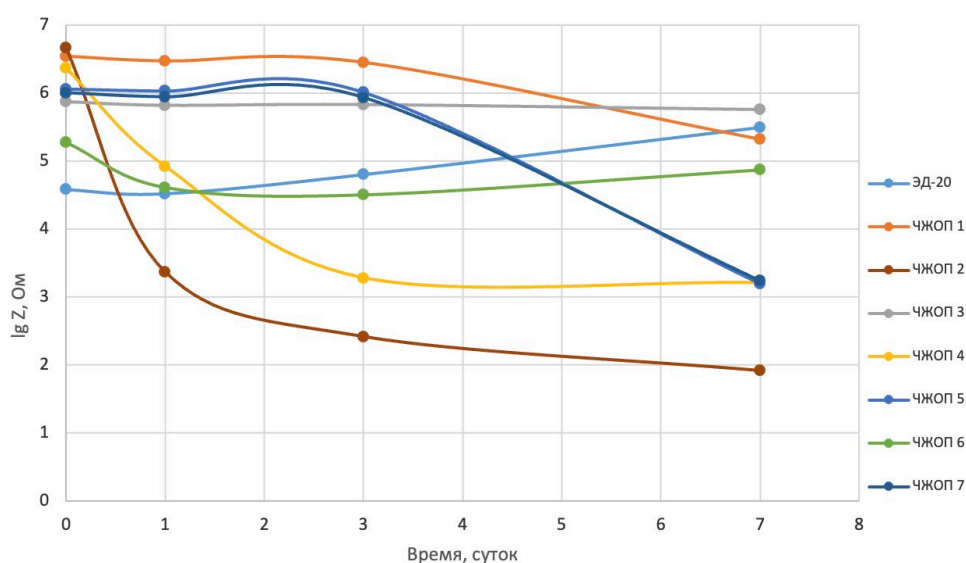


Рис. 2. Изменение значения импеданса при выдержке покрытий в растворе электролита при частоте 56 Гц.

Как следует из данных, представленных на рис. 2, покрытия, наполненные ЧЖОП, обладают более высокими защитными свойствами в начальный момент времени по сравнению с лаковым покрытием ЭД-20. Однако, для покрытий, наполненных ЧЖОП 4 и ЧЖОП 2, наблюдается снижение противокоррозионных свойств уже после первых суток экспозиции в растворе хлорида натрия. После трех суток экспозиции значение импеданса уже практически не меняется. Покрытия, наполненные ЧЖОП 1, ЧЖОП 3, ЧЖОП 5, ЧЖОП 6, ЧЖОП 7, сохраняют начальный уровень противокоррозионной защиты до трех суток экспозиции, но покрытия с ЧЖОП 5, ЧЖОП 7 после трех суток



экспозиции в растворе электролита снижают защитные свойства. Покрытия, наполненные ЧЖОП 1, ЧЖОП 3, ЧЖОП 6, сохраняют защитные свойства на протяжении всего периода наблюдений.

Результаты исследования влияния магнитной проницаемости на твердость покрытия представлены на рис. 3.

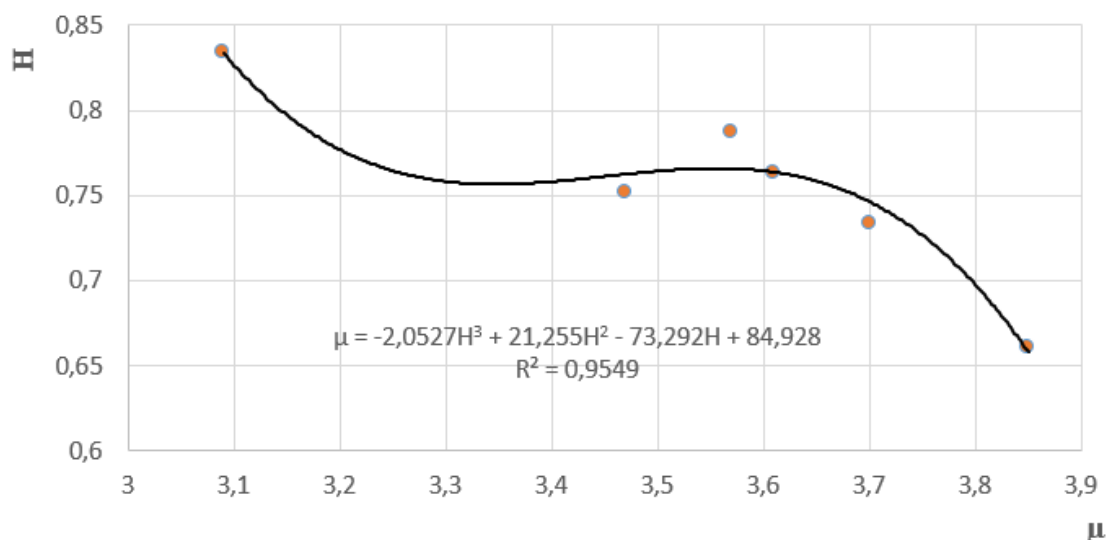


Рис. 3. Зависимость твердости покрытий от относительной магнитной проницаемости.

Как видно на рис. 3 зависимость твердости от магнитной проницаемости пигментов с отличной достоверностью описывается уравнением:

$$\mu = -2,0527H^3 + 21,255H^2 - 73,292H + 84,928.$$

Наблюдается увеличение значения твердости эпоксидных покрытий с увеличением относительной магнитной проницаемости ЧЖОП. Большая магнитная проницаемость, вероятно, приводит к магнитной агломерации частиц. В оптимуме анизодиаметрические частицы магнетита ориентируются по силовым полям магнитного поля (в том числе и Земли), что повышает их армирующую способность.

С целью изучения совместимости полученных образцов ЧЖОП с неполярными средами (растворители и пленкообразователи) были проведены микроскопические исследования. Показано, что в неполярной среде ксилола (рис. 4) частицы пигментов, полученных при содержании восстановителя в реакционной массе до 32%, распределяются равномерно, размер агломератов в общей массе не превышает 20 мкм, количество крупных агломератов не велико. При повышении содержания восстановителя при получении пигментов до 35% наблюдается несовместимость полученных пигментов с ксилолом: все частицы собраны в крупные агломераты. Дальнейшее увеличение содержания окислителя сказывается положительно на совместимости полученных пигментов в неполярные среды: частицы пигментов ЧЖОП 1 и ЧЖОП 2 образуют равномерные агломераты размером 15-50 мкм, крупные агломераты отсутствуют.

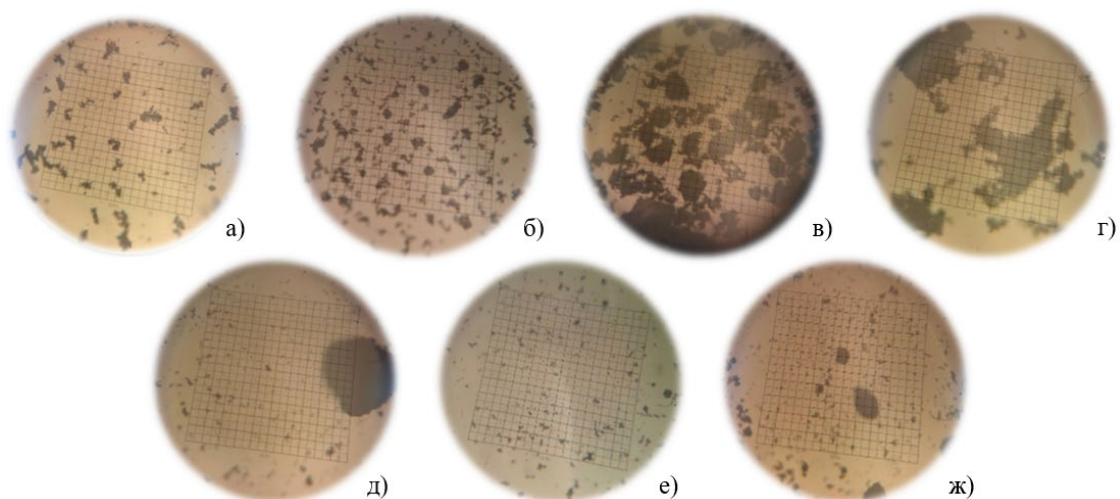


Рис. 4. Микрофотографии суспензий пигментов в ксилоле: а) ЧЖОП 1, б) ЧЖОП 2, в) ЧЖОП 3, г) ЧЖОП 4, д) ЧЖОП 5, е) ЧЖОП 6, ж) ЧЖОП 7. Размер ячеек сетки 30х30 мкм.

При повышении полярности дисперсионной среды (эпоксидный олигомер ЭД-20) наблюдается более равномерное распределение частиц пигментов (рис. 5).

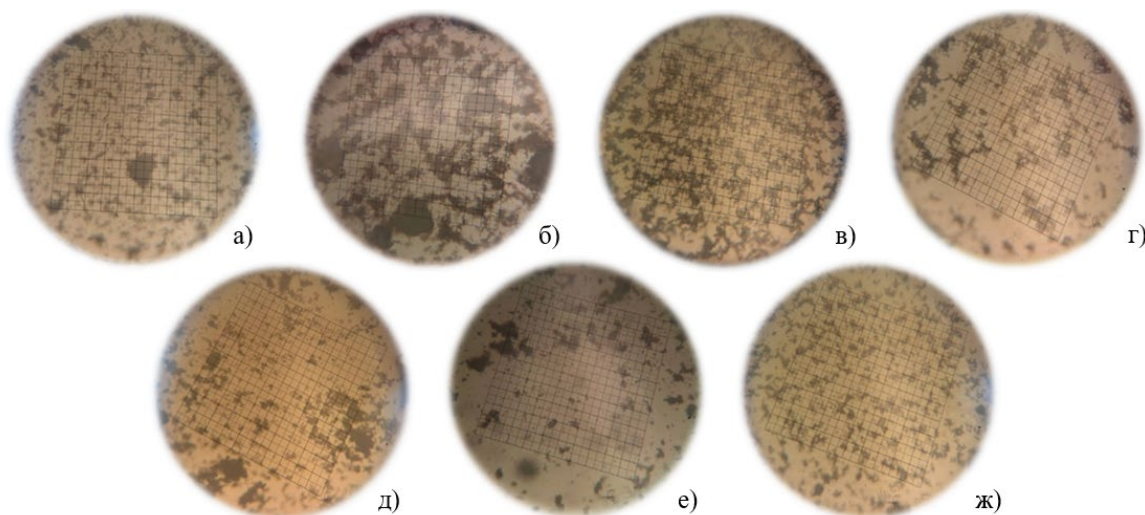


Рис. 5. Микрофотографии пигментированных систем на основе ЭД-20, содержащих: а) ЧЖОП 1, б) ЧЖОП 2, в) ЧЖОП 3, г) ЧЖОП 4, д) ЧЖОП 5, е) ЧЖОП 6, ж) ЧЖОП 7. Размер ячеек сетки 30х30 мкм.

Как видно из микрофотографий наполненных систем, для эпоксидной композиции, наполненной ЧЖОП 1 и ЧЖОП 3, наблюдается наиболее равномерное распределение частиц пигмента в системе, что объясняет лучшие противокоррозионные свойства для покрытий, сформированных из данных систем. Для остальных композиций наблюдается присутствие агломератов частиц пигмента, особенно для систем, содержащих ЧЖОП 2 и ЧЖОП 4.

Таким образом, в результате проведенных исследований:

1) Синтезирована серия магнитных железоксидных пигментов черного цвета. Показана возможность управления цветовыми характеристиками за счет варьирования количества восстановителя.



2) Показано, что синтезированные пигменты по техническим свойствам не уступают традиционным железооксидным пигментам.

3) Установлено влияние магнитной проницаемости черного железооксидного пигмента на твердость сформированного покрытия на основе эпоксидного олигомера.

4) Выявлено, что материал не смачивается полярными жидкостями. Это подчеркивает важность корректного выбора ПАВ и необходимость дальнейшего изучения проблемы.

Список источников

1. Ярославский пигмент. Производство. URL: <https://yarpigment.ru/produkcziya/proizvodstvo.html> (дата обращения: 14.04.2025).
2. ТК ЭкспрессХим. Пигменты. URL: <https://trade-him.ru/catalog/pigmenty.html> (дата обращения: 14.04.2025).
3. Yan K., Bao C., Wang Z. Performance Test and Heat Resistance of Physical and Chemical Coated Iron Oxide Black Pigment. *Surface Review and Letters*, 2022, 29(01), 2250006. DOI: <https://doi.org/10.1142/S0218625X22500068>.
4. Черный железооксидный пигмент: универсальное решение для промышленности. ГК КСК, 2008–2025. URL: <https://ksk-service.ru/jelezooksidnyy-pigment-chernyy> (дата обращения: 14.04.2025).
5. Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И., Жигалова К.А. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. М.: Химия, 1987, 240 с.
6. Горловский И.А., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Лабораторный практикум по пигментам и пигментированным лакокрасочным материалам: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1990, 208 с.
7. Дьячков И.В., Арютина В.П., Насыров Р.М., Гилязов М.А. Пат. РФ № 2143447, 1999.
8. Ермилов П.И., Индейкин Е.А., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: Учебное пособие для вузов. Л.: Химия, 1987, 240 с.
9. Железооксидные пигменты – стойкость и цвет. ВитаХим, 2024. URL: https://vitahim.ru/info/articles/2024/zhelezooksidnye_pigmenty_stoykost_i_tsvet (дата обращения: 14.04.2025).
10. ISO 16773-4:2017. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) on Coated and Uncoated Metallic Specimens – Part 4: Examples of Spectra of Polymer-Coated and Uncoated Specimens. Geneva: International Organization for Standardization, 2017, 10 p. DOI: <https://doi.org/10.3403/30277340>.

Поступила в редакцию 15.08.2025

Одобрена после рецензирования 01.09.2025

Принята к опубликованию 11.09.2025