



(51) МПК
C09D 5/26 (2006.01)
C09D 5/33 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01F 11/46 (2006.01)
B64G 1/54 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C09D 5/26 (2018.08); *C09C 1/027* (2018.08); *C09C 3/06* (2018.08); *B82B 1/00* (2018.08); *B82Y 30/00* (2018.08); *C01F 11/462* (2018.08); *B64G 1/54* (2018.08); *G02B 1/10* (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2018119056, 23.05.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
23.05.2018Дата регистрации:
15.01.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 23.05.2018

(45) Опубликовано: 15.01.2019 Бюл. № 2

Адрес для переписки:

634050, г. Томск, пр. Ленина, 40, ТУСУР,
патентно-информационный отдел

(72) Автор(ы):

Михайлов Михаил Михайлович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего
образования "Томский государственный
университет систем управления и
радиоэлектроники" (ТУСУР) (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете

о поиске: RU 2421490 C1, 20.06.2011. RU
2574620 C1, 10.02.2016. RU 2395547 C2,
27.07.2010. EP 2348075 B1, 11.11.2015. US
20170204273 A1, 20.07.2017. US 5246687 A1,
21.09.1993.(54) Пигмент на основе порошка $BaSO_4$, модифицированного наночастицами SiO_2

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в космической технике, в строительной индустрии, а также в химической, пищевой, легкой отраслях промышленности для термостатирования устройств или технологических объектов. Пигмент для терморегулирующих покрытий

класса «солнечные оптические отражатели» приготовлен из порошка сульфата бария, который модифицирован наночастицами диоксида кремния в количестве 3 мас.%. Изобретение позволяет повысить радиационную стойкость пигмента. 1 табл., 6 пр.

RUSSIAN FEDERATION



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 677 173**⁽¹³⁾ **C1**

(51) Int. Cl.
C09D 5/26 (2006.01)
C09D 5/33 (2006.01)
C09C 1/02 (2006.01)
C09C 3/06 (2006.01)
B82B 1/00 (2006.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
C01F 11/46 (2006.01)
B64G 1/54 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C09D 5/26 (2018.08); *C09C 1/027* (2018.08); *C09C 3/06* (2018.08); *B82B 1/00* (2018.08); *B82Y 30/00* (2018.08); *C01F 11/462* (2018.08); *B64G 1/54* (2018.08); *G02B 1/10* (2018.08)

(21)(22) Application: **2018119056, 23.05.2018**

(24) Effective date for property rights:
23.05.2018

Registration date:
15.01.2019

Priority:
(22) Date of filing: **23.05.2018**

(45) Date of publication: **15.01.2019** Bull. № 2

Mail address:
**634050, g. Tomsk, pr. Lenina, 40, TUSUR,
patentno-informatsionnyj otdel**

(72) Inventor(s):

Mikhajlov Mikhail Mikhajlovich (RU)

(73) Proprietor(s):

**Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe
obrazovatelnoe uchrezhdenie vysshego
obrazovaniya "Tomskij gosudarstvennyj
universitet sistem upravleniya i radioelektroniki"
(TUSUR) (RU)**

(54) **MODIFIED BY THE SiO₂ NANOPARTICLES BaSO₄ POWDER BASED PIGMENT**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention can be used in the space technology, in the construction industry, as well as in the chemical, food, light industries for the devices or technological objects temperature control. Pigment for the "solar optical reflectors" class thermal control

coatings is prepared from barium sulfate powder, which is modified by the silicon nanoparticles in an amount of 3 wt.%.

EFFECT: invention allows to increase the pigment radiation resistance.

1 cl, 1 tbl, 6 ex

RU 2 677 173 C1

RU 2 677 173 C1

Изобретение относится к терморегулирующим покрытиям, предназначенным для поддержания температуры объектов, на которые они нанесены, в том числе для терморегулирующих покрытий, используемых в области пассивных методов регулирования температуры объектов, а именно для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Изобретение может быть использовано в космической технике, в строительной индустрии, а также в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности для термостатирования устройств или технологических объектов.

Порошки сульфата бария относятся к пигментам, которые перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий, так как обладает большой шириной запрещенной зоны, что обеспечивает малое значение интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения (a_s). В сочетании с большой интегральной полусферической излучательной способностью в инфракрасной области спектра (ϵ) они обеспечивают малое значение отношения a_s/ϵ , что позволяет отнести их к перспективным пигментам для ТРП класса «оптические солнечные отражатели». Кроме того, порошки этого соединения обладают относительно высокой радиационной стойкостью, что позволяет использовать их в качестве пигментов ТРП, работающих в условиях действия заряженных частиц космического пространства (КП).

Но под действием излучений космического пространства в сульфате бария образуются радиационные дефекты, что приводит к появлению полос поглощения, обусловленных этими дефектами, уменьшению коэффициента отражения, увеличению коэффициента поглощения a_s , увеличению доли поглощаемой энергии. Температура космических аппаратов при этом будет повышаться, будет нарушаться тепловые режимы работы приборов и устройств и сокращаются сроки их активного существования. Для повышения устойчивости порошков сульфата бария к действию излучений космического пространства могут быть применены различные способы, разработанные для оксидных пигментов.

Порошки сульфата бария, как и порошки оксидов цинка и алюминия, диоксидов титана и циркония не стехиометричны по кислороду, и в них под действием излучений образуются центры окраски на биографических анионных вакансиях. Такие пигменты, помимо отражающих покрытий космических аппаратов и люминофоров, где они подвержены действию потоков заряженных частиц, широко применяются в бытовых условиях (краски, бумага, резины), в которых из ионизирующих факторов действует только солнечное электромагнитное излучение.

Выполненные ранее исследования спектров диффузного отражения (ρ_λ) и разностных спектров диффузного отражения ($\Delta\rho_\lambda$) терморегулирующих покрытий на основе порошков-пигментов после облучения электронами с энергией 30 кэВ показали, что изменения спектров происходят, в основном, в тех областях спектра, в которой расположены полосы поглощения дефектов анионной подрешетки-полосы F^- и F^+ -центров.

Этими исследованиями показано, что образование фото- или радиационных дефектов происходит по ионизационному механизму. Первичные процессы взаимодействия различных видов излучения с порошками - пигментами ТРП ZnO , TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3 , и др. качественно одинаковы: образуются электроно-дырочные пары, дырки движутся к отрицательно заряженной поверхности, нейтрализуют кислород решетки, который покидает поверхность с образованием анионных вакансий сначала в поверхностных слоях, затем в объеме зерен порошков [Нещименко В.В. Исследование структуры,

свойств и радиационной стойкости оксидных порошков, модифицированных наночастицами // Автореферат диссертации доктора физ.-мат. Наук, Томск, ТУСУР, 2017, 34 с.].

5 При малых дозах облучения вклад анионных вакансий в общую концентрацию образованных электронных центров окраски может быть определяющим и даже основным. Поэтому представляются важными исследования, направленные на разработку способов увеличения фото- и радиационной стойкости таких пигментов.

10 Ранее были получены положительные результаты по повышению стабильности спектров диффузного отражения к облучению электронами с энергией 30 кэВ вследствие изменения гранулометрического состава и удельной поверхности другого пигмента-порошка рутила [Михайлов М.М., Власов В.А. О размерном эффекте оптических свойств порошков TiO_2 // Изв. вузов. Физика, 1998, №12, с. 52-58], [Михайлов М.М. Зависимость оптических свойств от удельной поверхности и размеров зерен порошков диоксида титана. // Журнал прикладной спектроскопии, 2006, т. 73, №1, с. 73-77].

15 Способ №1

Изобретение относится к химической промышленности и может быть использовано при изготовлении красок, т.е. таких же покрытий, как и в способах №1-№3. Пигментный композит содержит основу из диоксида титана и слою оксидов циркония и алюминия, полученную суспензию нагревают до 46,11-50°C [Патент РФ №2135536: Частицы TiO_2 диспергируют в воде, добавляют диспергатор (гексаметафосфат натрия)]. Добавляют 20 раствор H_2SO_4 для поддержания pH от 7 до 9. Вводят раствор сульфата циркония. Осаждают 0,1-2,5% гидроксида циркония от массы TiO_2 в пересчете на ZrO_2 . Добавляют водный раствор NaOH для поддержания pH от 7 до 9. Вводят водный раствор алюмината натрия. Осаждают 3,5-4% гидроксида алюминия от массы TiO_2 в пересчете на Al_2O_3 . 25 Полученный продукт отфильтровывают, промывают водой и сушат при 110°C. Измельчают. Пигментный композит имеет улучшенные оптические свойства, такие, как рассеяние, блеск, яркость и цвет, а также стойкость.

30 Недостатком данной композиции является то, что пигмент имеет большое число компонентов и большое количество технологических операций по нанесению слоев различных оксидов металла на поверхность частиц диоксида титана - основной составляющей пигмента, иных размеров.

Способ №2

35 Изобретение относится к пигментному рутильному диоксиду титана, к способу его получения и может быть использовано в производстве красок, пластмасс и слоистых пластинок на бумажной основе. Сущность изобретения заключается в пигменте, состоящем из частиц диоксида титана с осажденными на них оксидом церия в количестве 0,01-1 мас. % и плотным аморфным диоксидом кремния в количестве 1-8 мас. % от количества диоксида титана [Патент РФ №2099372].

40 Пигмент может быть дополнительно покрыт гидроксидом алюминия в количестве 2-4 мас. % от количества диоксида титана. Далее добавляют водорастворимый силикат в количестве 1-6 мас. % и минеральную кислоту для осаждения, по крайней мере, при pH 8 плотного аморфного диоксида кремния, при этом шлам непрерывно перемешивают и поддерживают температуру 60-100°C на протяжении всего процесса осаждения. 45 Дополнительно к шламу добавляют водный раствор алюмината натрия и серную кислоту для осаждения гидроксида алюминия. Пигмент по изобретению обладает улучшенной прочностью, улучшенной устойчивостью к фотохимическому разложению.

Недостатком данной композиции является то, что на поверхность основной

составляющей пигмента - диоксида титана наносят слои диоксида церия, диоксида кремния и гидроксида алюминия. Большое число наносимых компонентов требует большого количества технологических операций и соответственно, увеличивает время их выполнения и стоимость получаемого продукта.

5 Способ №3

Разработана композиция [Reflective Coating Composition. Application: 2008150546/15, 19.12.2008. Effective date for property rights: 19.12.2008. Inventor(s): Zhabrev V.A., Kuznetsova L.A., Efimenko L.P. et. al. Proprietor(s): Uchrezhdenie Rossijskoj akademii nauk Institut khimiisilikatov imeni I.V. Grebenshchikova (IKhS RAN)] для получения светостойкого отражающего покрытия, включающая в качестве наполнителя механическую смесь оксидов металла ZrO_2 (30-55 мас. %) и MgO (25-35 мас. %) с размером частиц 80-120 нм, в качестве связующего - жидкое стекло (20-25 мас. %).

Недостатком данной композиции является то, что пигмент полностью на 100% состоит из наночастиц, стоимость которых во много раз превышает стоимость этих же соединений с частицами микронных размеров. Нанопорошки используются не эффективно с точки зрения повышения светостойкости, поскольку для этих целей достаточно несколько процентов наночастиц от массы пигмента, который они обволакивают, создавая слои, выступающие в качестве центров релаксации первичных дефектов, образованных облучением.

20 Способ №4

Известен способ получения пигмента на основе микро- и нанопорошков оксида алюминия [Пигмент на основе микро- и нанопорошков оксида алюминия // Патент РФ №2533723 от 20.09.2014]. Изобретение относится к составам пигментов для белых красок и покрытий, в том числе для терморегулирующих покрытий, используемых в области пассивных методов терморегулирования объектов, а именно для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Изобретение может быть использовано в космической технике, в строительной индустрии, а также в химической, пищевой, легкой и других отраслях промышленности для термостатирования устройств или технологических объектов.

30 Оксид алюминия относится к пигментам, которые особенно перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий, так как имеет большую ширину запрещенной зоны ($E_g > 6$ эВ), поэтому не поглощает значительную часть ультрафиолетового излучения и обладает низким коэффициентом поглощения солнечного излучения α_s и большой излучательной способностью в инфракрасной области спектра ϵ .

40 Пигмент получают путем перемешивания смеси, содержащей 4,0 мас. % нанопорошка Al_2O_3 и 96,0 масс. % микропорошка оксида алюминия в магнитной мешалке с добавлением дистиллированной воды, выпаривания полученного раствора в сушильном шкафу при $150^\circ C$ в течение 6 часов, перетираания в агатовой ступке и прогревания при температуре $800^\circ C$ в течение 2 часов, повторного перетираания в агатовой ступке.

Способ №5

45 Разработан способ повышения радиационной стойкости порошков диоксида циркония, модифицированных собственными наночастицами ZrO_2 [Пигмент на основе микро- и нанопорошков диоксида циркония // Патент РФ №2532434 от 08.09.2014]. Способ заключается в приготовлении смеси микропорошка диоксида циркония и нанопорошка диоксида циркония, содержащей 5-7 масс. % нанопорошка ZrO_2 и 93-95 масс. % микропорошка ZrO_2 , которую перемешивают в магнитной мешалке с

добавлением дистиллированной воды, полученный раствор выпаривают в сушильном шкафу при 150°C в течение 6 часов, перетирают в агатовой ступке и прогревают при температуре 800°C в течение 2 час. После прогрева полученную смесь повторно перетирают в агатовой ступке, добавляют поливиниловый спирт, наносят на

5 металлические подложки для исследования радиационной стойкости.

Результаты расчетов интегрального коэффициента поглощения по экспериментально полученным спектрам диффузного отражения до облучения ускоренными электронами не модифицированного и модифицированного порошков показывают что концентрации наночастиц 5-7 масс. % является оптимальной. Интегральный коэффициент поглощения образцов уменьшается с увеличением концентрации наночастиц ZrO_2 от нуля до 5-7

10 мас. % уменьшается, а в диапазоне концентрации 10-20 мас. % увеличивается.

После облучения Δa_s модифицированных порошков существенно меньше по сравнению с немодифицированным микропорошком диоксида циркония. Наибольшее увеличение радиационной стойкости происходит при концентрации нанопорошка 5-7

15 мас. %, максимальное увеличение, определяемое порошком.

Полученное уменьшение значения коэффициента поглощения до облучения при $C = (1 \div 5 \text{ масс. \%})$ определяются тем, что добавка наночастиц к микропорошку приводит к увеличению коэффициента диффузного отражения смеси из-за увеличения коэффициента рассеяния на более мелких наночастицах по сравнению с микрочастицам. При

20 дальнейшем увеличении концентрации наночастицы не осаждаются на поверхности зерен и гранул из-за ее заполнения, поэтому катионы алюминия диффундируют в решетку диоксида циркония и создают центры поглощения, что приводит к увеличению интегрального коэффициента поглощения a_{s0} .

Полученное повышение радиационной стойкости определяются тем, что с

25 увеличением концентрации наночастиц от 1 до 5-7 мас. % увеличивается число центров релаксации на поверхности зерен и гранул порошка диоксида циркония. И такого количества наночастиц (5-7 мас. %) на поверхности достаточно для образования необходимой плотности этих центров. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц от 7 до 20 мас. % приводит к диффузии катионов циркония в решетку диоксида циркония,

30 к созданию междоузельных атомов, которые при облучении превращаются в центры поглощения и увеличивают значения интегрального коэффициента поглощения a_s и его изменений Δa_s .

Способ №6

35 Описан способ получения пигмента диоксида титана, модифицированного наночастицами [Пигмент на основе порошка диоксида титана, модифицированного наночастицами // Патент РФ №2555484 от 08.07.2015]. Изобретение относится к составам пигментов для белых красок и покрытий, в том числе для терморегулирующих покрытий, используемых в области пассивных методов терморегулирования объектов, а именно

40 для терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Изобретение может быть использовано в космической технике, в строительной индустрии и в других отраслях промышленности.

Диоксид титана относится к пигментам, которые особенно перспективны для приготовления терморегулирующих покрытий, так как обладает низким коэффициентом

45 поглощения солнечного излучения a_s и большой излучательной способностью в инфракрасной области спектра ϵ .

Технология получения пигмента заключается в приготовлении смеси микропорошка диоксида титана и нанопорошка SiO_2 при концентрации 7 мас. %, которую

перемешивают в магнитной мешалке с добавлением дистиллированной воды, полученный раствор выпаривают в сушильном шкафу при 150°C в течение 6 часов, перетирают в агатовой ступке и прогревают при температуре 800°C в течение 2 час. После прогрева полученную смесь измельчают, добавляют поливиниловый спирт, наносят на металлические подложки для исследования радиационной стойкости.

Результаты расчетов изменений коэффициента поглощения $\Delta\mu_{as}$ по экспериментально полученным спектрам диффузного отражения до и после облучения флюенсом электронов $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ с энергией 30 кэВ. Увеличение радиационной стойкости, определяемое по изменению интегрального коэффициента поглощения не модифицированного и модифицированного пигментов составляет 37%.

В предлагаемом изобретении с целью увеличения радиационной стойкости осуществлено модифицирование пигмента BaSO_4 наночастицами SiO_2 различной концентрации и произведен выбор оптимального значения концентрации по величине изменения интегрального коэффициента поглощения солнечного излучения после облучения электронами с энергией 30 кэВ.

Данный способ повышения стойкости к действию излучений порошков диоксида титана отличается простотой исполнения, не требует сложного и дорогостоящего оборудования, малыми материальными затратами при исполнении и высокой эффективностью. Он выбран в качестве прототипа.

Пример 1

К порошку BaSO_4 добавляют дистиллированную воду, перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре 150°C, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 2

К порошку BaSO_4 добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 1 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре 150°C, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 3

К порошку BaSO_4 добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 3 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре 150°C, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 4

К порошку BaSO_4 добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 5 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре 150°C, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 5

К порошку BaSO_4 добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 7 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре 150°C, охлаждают

до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Пример 6

К порошку $BaSO_4$ добавляют наночастицы SiO_2 в количестве 10 масс. % и дистиллированную воду. Приготовленную смесь перемешивают в магнитной мешалке в течение 10-12 час, выпаривают в сушильном шкафу при температуре $150^\circ C$, охлаждают до комнатной температуры, перетирают в фарфоровой чашке, запрессовывают ручным прессом в металлические подложки при малом давлении, $P=1$ МПа.

Полученные в примерах 1-6 образцы устанавливают на предметном столике установки-имитатора условий КП «Спектр», в установке получают вакуум $P \leq 10^{-6}$ тор, измеряют спектры диффузного отражения в солнечном диапазоне - от 0,25 до 2,5 мкм в исходном состоянии ($\rho_{\lambda 0}$). Затем все образцы последовательно облучают электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ и после облучения измеряют спектры облученных образцов ($\rho_{\lambda t}$) в вакууме на месте облучения (in situ). По полученным спектрам $\rho_{\lambda 0}$ рассчитывают интегральный коэффициент поглощения солнечного излучения до облучения (a_{s0}) и после облучения (a_{st}) каждого порошка. Коэффициент поглощения a_s рассчитывают по формуле (1):

$$a_s = 1 - R_s = 1 - \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} \rho_{\lambda} d\lambda / \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_{\lambda} d\lambda = 1 - \sum_{i=1}^n R_i \quad (1)$$

где R_s - среднеарифметическое значение коэффициента диффузного отражения, рассчитанное по 24 точкам на длинах волн, соответствующих равноэнергетическим участкам спектра излучения Солнца; I_{λ} - спектральная интенсивность излучения солнца; $(\lambda_1-\lambda_2)$ - спектральный диапазон излучения Солнца; n -число точек на шкале длин волн, в которых рассчитывали значения коэффициента диффузного отражения.

Изменение коэффициент поглощения a_s после облучения определяют по разности его значений до (a_{s0}) и после (a_{sf}) облучения: $\Delta a_s = a_{s0} - a_{sf}$. Получают зависимость значений Δa_s от времени облучения, что является мерой радиационной стойкости порошков.

Результаты расчетов изменений коэффициента поглощения Δa_s по экспериментально полученным спектрам диффузного отражения до и после облучения ускоренными электронами с энергией 30 кэВ флюенсом $1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$ при температуре $25^\circ C$ порошков №1-№6 приведены в таблице.

Таблица

Зависимость изменений интегрального коэффициента поглощения Δa_s при облучении электронами ($E=30$ кэВ, $\Phi=1 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$) порошков $BaSO_4$, модифицированных наночастицами SiO_2

№ порошка	1	2	3	4	5	6
C, масс. %	0	1	3	5	7	10
Δa_s	0,034	0,011	0,010	0,0135	0,0153	0,0164

Из таблицы следует, что значения Δa_s различных порошков-пигментов $BaSO_4$ при

одинаковых значениях флюенса электронов существенно отличаются. Наименьшей радиационной стойкостью обладают не модифицированный порошок №1 и порошок №6 с концентрацией наночастиц 10 масс. %. Наибольшей радиационной стойкостью обладает порошок, модифицированный наночастицами SiO₂ с концентрацией 3 масс. %.

Таким образом, предлагаемый в качестве пигмента терморегулирующих покрытий порошок BaSO₄, модифицированный наночастицами SiO₂ при концентрации 3 масс. %, обладает большей радиационной стойкостью по сравнению с не модифицированным порошком.

(57) Формула изобретения

Пигмент для терморегулирующих покрытий класса «солнечные оптические отражатели», приготовленный из порошка сульфата бария, отличающийся тем, что с целью увеличения радиационной стойкости порошок модифицируют наночастицами диоксида кремния в количестве трех массовых процентов.