

Интенсивная эксплуатация металлоконструкций и оборудования различного назначения в современных условиях требует постоянного повышения качества лакокрасочных материалов (ЛКМ). Консервативность в области декоративного оформления материалов уступает место необходимости использования ЛКМ с многочисленными цветовыми оттенками для строительных и промышленных покрытий (Пк) /1/. В этой связи получение битумных лакокрасочных материалов (БЛМ), соответствующих ГОСТ 5631-79, с различной цветовой гаммой является задачей интересной и актуальной.

ПИГМЕНТИРОВАННЫЕ БИТУМНЫЕ ИЗОЛЯЦИОННЫЕ ЛАКОКРАСОЧНЫЕ МАТЕРИАЛЫ: СОСТАВ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

Р.А. КЕМАЛОВ

А.Ф. КЕМАЛОВ

д. т. н., профессор, член-корреспондент РАН, МАХ,
директор НТЦ «Природные битумы» КГТУ
к. т. н., доцент кафедры химической технологии
переработки нефти и газа КГТУ, докторант

г. Казань

Использование битума в качестве пленкообразующей основы гидроизоляционных материалов обосновано, прежде всего, тем фактом, что скорость диффузии воды в битум составляет $0,83 \cdot 10^{-15}$ – $1,66 \cdot 10^{-15}$ кг*м/(сек*н), это обуславливает низкую растворимость воды в битуме.

Известно, что наиболее доступным и эффективным способом повышения физико-механических и оптических свойств БЛМ является их пигментирование органическими, неорганическими пигментами (Пг) и наполнителями /2-4/.

В большинстве случаев введение пигментов в пленкообразователи приводит к повышению изолирующей способности Пк.

Это обусловлено увеличением длины пути диффундирующих через Пк молекул агрессивных газов и жидкостей (рис.1), т. е. уменьшается проницаемость Пк. Наиболее существенное влияние на проницаемость оказывает форма частиц пигмента, выражающаяся отношением:

$$\frac{P_{nn}'}{P_{nn}''} = \frac{\sigma_{nn}}{[1 + (l/2d)]^{\varphi}}, \quad (1)$$

где, P_{nn}' , P_{nn}'' – проницаемость наполненного и ненаполненного пленкообразователя;

σ_{nn} – объемная доля пленкообразователя;

l – длина частиц пигмента;

d – толщина частиц.

Наиболее яркий барьерный эффект создают пигменты, имеющие чешуйчатую форму частиц, которые располагаются в Пк параллельно поверхности.

Отметим, что целесообразность создания пигментированных суспензий связана с глубоким черным цветом битума, который способствует поглощению лучистой энергии /5/. Отсюда становится очевидной необходимость увеличения степени отражения Пк.

Как правило, при введении Пг увеличиваются внутренние напряжения, модуль упругости, прочность при растяжении, изгибе, ударе, истирании и твердость Пк. Это связано с возрастанием жесткости и ориентацией молекул битумного пленкообразователя вблизи поверхности Пг – частиц при их физико-химическом взаимодействии. В результате происходит

ограничение подвижности (релаксационного взаимодействия) молекул пленкообразователя БЛМ – силикагелевых смол. И хотя трансформация пленкообразователя протекает на небольшом расстоянии от поверхности Пг, при высоком значении $\cos \theta$ практически весь концентрируется между частицами Пг.

Таким образом, пигментирование приводит к армированию органодисперсной структуры. Это объясняется протеканием реакций оксиполимеризации при формировании битумполимерной пленки на подложке металла в присутствии различных металлов переменной валентности.

Исследования тугоплавких битумов /6/ показывают, что участие молекул асфальтенов в роли наполнителя БЛМ оказывает каталитическое действие на процесс отверждения битумных Пк. Причиной этому служит как полярность асфальтенов, так и их парамагнетизм, величина которого прямо-пропорциональна содержанию металлов в составе асфальтенов /7/. Особенно это проявляется в наполненных БЛМ-оксидами металлах переменной валентности /6/.

Так Пг, содержащие Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , обладают комплексообразующим действием, т.е. повышение адгезии обусловлено включением функциональных групп пленкообразователя и гидроксильных групп металлической подложки во внутреннюю сферу комплекса, т. е. образованием координационных связей между молекулами пленкообразователя и поверхностью металла.

В соответствии с этим положением, одним из наиболее перспективных, по данным физико-механического анализа /6, 8-11/, пигментов-наполнителей является ►

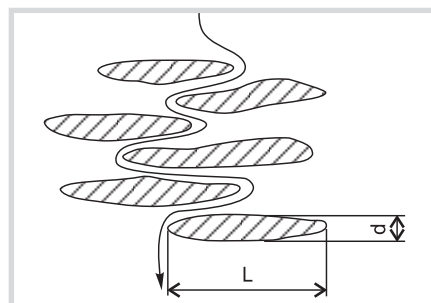


Рис. 1 Увеличение пути диффузии в пигментированном Пк

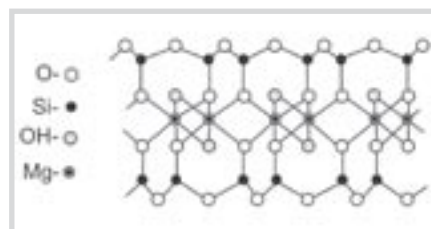
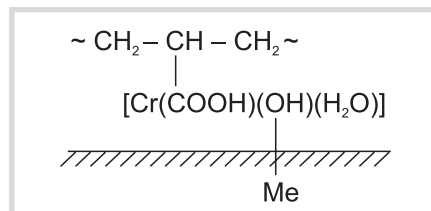


Рис.2 Схематичное строение пакета частицы талька

Компонентный состав	Содержание, % масс
-мальтены	58,44
-асфальтены	40,96
-карбены и карбоиды	0,6

Табл. 2 Компонентный состав спецбитума

Показатели	Значения	
	П*	М**
Содержание водорастворимых веществ, % масс.	0,128	-
РН водной вытяжки	8,25	9,45
Плотность, г/м ³	5,247	2,77
Маслоемкость, г льняного масла/100 г Пг	11,6	46-49

*Порошок окатышей. **Микротальк

Табл. 1 Качественные характеристики пигментов-наполнителей

порошок окатышей – отход металлургии, обладающий сферической структурой зерна.

Гранулометрический и химический состав порошка окатышей, % масс.: остаток на сите 0,14 мм – не более 2, Fe₂O₃ – 90,– 53, Fe₃O₄ (FeO*Fe₂O₃) – 4,90, SiO – 3%, Zn, Pb, Mg, Mn, Cr, Cu, Al, Sn, Si, Fe – 1,57%.

Выбор порошка окатышей, в качестве пигмента БЛМ, обуславливается рядом причин:

1. Наличие металлов переменной валентности, выполняющих роль активаторов процесса окисления нефтяных остатков /6/.
2. Агрегативная устойчивость частиц, способствующая высокой механической прочности Пк.
3. Придание ЛКМ декоративных свойств.

Следует обратить внимание на то обстоятельство, что особый дефицит в дешевых и доступных искусственных неорганических пигментах в лакокрасочной промышленности раскрывает принципиально новые возможности квалифицированного использования порошка окатышей.

С учётом важности того обстоятельства, что порошок окатышей, как в исходном, так и в составе пигментированного материала, неоднороден и характеризуется определенной полидисперсностью, осуществлена дезагрегация частиц Пг до степени дисперсности 30 мкм. Это в первую очередь связано с тем, что чем выше дисперсность, тем больше доля ориентированного пленкообразователя в объеме Пк и тем выше прочность пигментированного ЛКМ.

Прочная связь между битумным связующим и частицам дезагрегированного Пг, а также между битумной пленкой и подложкой – одно из основных требований, предъявляемых к красочной суспензии и образующейся пленке. Для обеспечения этого битумное связующее должно хорошо смачивать поверхность твердых тел, исключая возможность их последующей агрегации.

Теоретические расчеты доли битумного пленкообразователя, ориентированного в поле твердых частиц Пг, от их размера выражаются следующим образом:

- диаметр частиц Пг, мкм 50; 5; 0,5;
- доля ориентированного пленкообразователя, % масс 0,15; 1,56; 17,7.

Ориентация молекул битумного пленкообразователя вблизи поверхности Пг частиц является причиной значительного изменения деформационно-прочностных, защитных и адгезионных свойств БЛМ при введении в них Пг и наполнителей.

Принято считать, что максимально плотная упаковка монодисперсных частиц в пространстве, полученная геометрическим расчётом, зависит только от формы частиц и не зависит от их размера. Сферические частицы при максимально плотной гексагональной упаковке занимают 72% объема пространства, частицы цилиндрической формы – 95% объема, частицы в форме куба или параллелепипеда – до 100% объема.

Следует отметить, что в качестве пленкообразующей основы использовался спецбитум с температурой размягчения

Т _{разм} , °С	Содержание структурных групп *, о.е.						
	CH ₂	CH ₃	CH ₂ +CH ₃	Разветвленность	C=C _{аром.}	SO	CO
100	0,13	0,62	0,75	4,77	0,35	0,21	0,24
103	0,22	0,68	0,90	3,09	0,44	0,21	0,31

Табл. 3 Содержание структурных групп в спецбитумах

(Т_{разм}) 100°С, соответствующий ГОСТ 21-822-87 на битумы хрупкие и полученный совместным окислением высокопарафинистого гудрона ЕНПУ с многокомпонентным би-функциональным модификатором /6; 9; 12/. Выбор битумов для создания пленкообразующей основы БЛМ объясняется, прежде всего, наличием в их составе высокомолекулярных n-парафиновых УВ, резко ухудшающих адгезионно-прочностные свойства Пк. В связи с этим проводились исследования /6, 9, 12/, направленные на изомеризацию химическим путем n-парафинов в составе битума с целью создания качественных БЛМ.

Структурно-групповой и компонентный состав спецбитума, выступающего в роли пленкообразующей основы БЛМ, а также его асфальтенов представлены в табл.2-4, а также его асфальтенов представлены в табл.2-4

По содержанию и строению парафиновых структур образец битума характеризуется более низким суммарным содержанием метиленовых и метильных групп и высокой разветвленностью парафиновых структур – выше, чем в традиционном окисленном битуме с Т_{разм} 103°С. Одновременно битум с Т_{разм} 100°С обладает низким содержанием ароматических структур 0,35 о.е. ИК-спектроскопические исследования состава асфальтенов битума с Т_{разм} 100°С показывают их высокую окисленность и конденсированность, т.е. низкое содержание незамещенных С-Н связей.

Нанесенные на подложку асфальтены после испарения растворителя и усадки Пк подвергаются, соответственно, меньшей агрегации и эффективному структурообразованию вследствие большей разветвленности как асфальтенов, так и мальтенов, что в конечном итоге приводит к высокой твердости и прочности Пк /6, 9, 12/. В противном случае в результате агрегирования наблюдается концентрирование частиц дисперсной фазы на отдельных участках Пк, что служит причиной их охрупчивания и разрушения.

Вместе с этим нами установлено, что растворители ароматического основания для БЛМ, в частности фракции ксилолов, бензольно-толуольные смеси, а также различные сольвенты, выкипающие до 150-160°С, оказывают влияние на процесс адсорбции. Так ароматические УВ, кетоны, простые и сложные эфиры, имеющие основной характер, способствуют адсорбции пленкообразователя на кислотных центрах дисперсной фазы (асфальтенов, частиц Пг и наполнителей, в частности полимеров).

Процесс получения высоконаполненных дисперсий БЛМ осложняется тем, что концентрированные суспензии вследствие высокой плотности

частиц кинетически или седиментационно неустойчивы /4/. Это выражается постепенным осаждением Пг в объеме пленкообразующего под действием сил тяжести. При этом Пг частицы самопроизвольно образуют коагуляционные структуры или флоккулы, отличающиеся меньшим запасом свободной энергии, т.е. являются термо-динамически неустойчивыми системами, характеризующимися большим запасом свободной поверхностной энергии.

Наличие явлений ассоциации и последующего структурирования, которое еще больше усугубляется при пигментации системы, приводит к тому, что для начала течения необходимо приложить определенное напряжение для разрушения образовавшейся структуры.

Асфальтены, выделенные, из битумов, Т _{разм} , °С	Конденсированность	Окисленность
100	3,60	0,67
103	1,26	0,71

Табл. 4 Конденсированность и окисленность асфальтенов

Отметим, что повышение вязкости уменьшает скорость осаждения частиц. Вследствие этого, вводя в ЛКМ структурирующие добавки (в количестве 0,5-2,0% или органические загустители), увеличивают вязкость в состоянии покоя, тем самым снижая скорость расслоения, и таким образом придают тиксотропность материалу. Однако полностью устранить расслоение невозможно, поэтому стремятся получить слабо флоккулированные рыхлые осадки, легко редуцируемые при перемешивании.

Известно /4/, что положительное влияние на распределение частиц Пг, структуру, реологические свойства красок, твердость, атмосферостойкость Пк оказывают белые силикатные наполнители.

Силикаты представляют собой по разнообразию видов самую обширную группу наполнителей, причем многие из них имеют очень большое значение. Аналогично другим группам наполнителей, силикаты встречаются в природе или могут быть получены искусственно.

Особо ценными свойствами отличаются наполнители с пластинчатой (чешуйчатой) формой частиц: тальк, слюда, вермикулит и др. являются микронизированными, которые значительно увеличивают вязкость и тиксотропность за счет того, что они способны легко раскалываться вдоль листочков-пакетов и с большим трудом – поперек. Это обусловлено строением их кристаллов, состоящих из двойных кремнекислородных слоев, образующих пакеты, связанные атомами алюминия или магния. Внутри пакетов ►

связи ковалентные, а между пакетами действуют слабые силы Ван-дер-Ваальса. Схематично строение пакета талька показано на рис.2. Внешние плоскости пакетов состоят из атомов кислорода, и это придает жирность на ощупь, способность к скольжению и укладке параллельно друг другу. Такая упаковка частиц в Пк является наиболее плотной и создает черепичное перекрытие зазоров между слоями, а это, в свою очередь, понижает газо-, водо- и светопроницаемость Пк, повышает твердость и атмосферостойкость, препятствует образованию сквозных трещин.

При этом тальк, слюда и кварц снижают электрическую проводимость Пк. Микро-тальк- $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (табл.1), отличается тем, что почти целиком состоит из силиката магния и содержит лишь незначительные количества окислов других металлов.

Характерная волокнистость структуры микро-талька способствует его использованию в эмалях для наружных Пк с целью увеличения срока службы; благодаря специфической форме частиц, наполнитель оказывает упрочняющее действие, препятствуя пространственным изменениям, происходящим в нанесенном Пк. Очень важным свойством талька является его способность повышать атмосферостойкость Пк.

Таким образом, как показано на рис.3-8 (стр.26), происходит изменение основных физико-механических свойств пигментированных БЛМ при введении талька. Вместе с этим время диспергирования порошка окатышей сокращается в среднем на 30% масс., седиментация смеси пигментов-наполнителей заметно увеличивается.

Для обработки результатов экспериментальных данных, представленных графическими треугольными диаграммами, выполненными пакетом программ «STATISTIKA», осуществлялся подбор эмпирических формул, необходимых для математического моделирования исследуемых процессов таким образом, чтобы характеристическая зависимость по возможности проходила ближе ко всем экспериментальным точкам. Проведение математического моделирования процесса получения красочных суспензий БЛМ позволяет интенсифицировать и

исключить таким образом многостадийность операций производства, так как получаем выражения функций, описывающие результаты исследований с учетом основных погрешностей.

Следует отметить некоторые примечания к описанию диаграмм:

- ввиду отсутствия системы русификации программы, вершины треугольных диаграмм англоязычны. Однако для рис.3-8 (стр. 26) примем: «Metallurgical powder» – металлургический порошок или порошок окатышей; «Talk» – тальк; «Bitumen» – битум;
- в верхней части рисунков программа «STATISTIKA» указывает математические уравнения, описывающие зависимости физико-механических свойств ЛКП от их состава.

Значения исследуемых свойств описываются уравнениями:

1. твердости пигментированных Пк (рис.3, стр.26):

$$a - y = 0.45x + 0.046y + 0.045z + 0.107xy - 0.101xz + 0.096yz + 2.296xyz;$$

$$b - y = 0.052x + 0.034y + 0.057z + 0.112xy - 0.13xz + 0.073yz + 26.12xyz;$$

2. адгезии: а – по ГОСТ 15140-78, б – по ISO 4626 (рис.4, стр. 26):

$$a - y = 1.332x + 0.308y + 1.653z + 0.997xy - 3.129xz + 0.841yz + 56.643xyz;$$

$$b - y = 0.435x + 19.62y - 1.436z + 0.369xy + 4.582xz + 28.323yz - 74.722xyz;$$

3. прочности ЛКП (рис.6, стр. 26):

$$y = 3.856x - 0.3y + 2.122z + 2.007xy - 5.06xz - 1.36yz + 77.65xyz;$$

4. блеска ЛКП (рис.7, стр. 26):

$$y = 0.023x + 0.43y - 0.008z - 0.349xy - 0.001xz - 0.089yz - 1.069xyz;$$

5. изменения массы ЛКП после водонасыщения (рис.8, стр. 26):

$$y = 40.158x + 128.568y + 28.74z + 11.101xy - 85.159xz + 129.855yz + 1486.174xyz;$$

Изучение результатов исследований физико-механических свойств пигментированных БЛМ, наполненных тальком, показывает, что с одновременным увеличением седиментационной устойчивости суспензии происходит некоторое пластифицирование Пк, выражающееся в уменьшении механической прочности пленок, как показано в табл.5.

Таким образом, в ходе проводимых исследований выявлена взаимосвязь между степенью седиментационной устойчивости битумных суспензий, выражающейся в скорости агрегирования частиц в виде устойчивого к перемешиванию осадка, и физико-механических свойств. Однако низкие значения твердости пигментированных ЛКП в течение последующих 10 суток достигают значений ГОСТ 5631. Это объясняется специфической химической структурой дисперсной системы применяемого в качестве пленкообразователя битума. При необходимости увеличения значений механической прочности пигментированных БЛМ возможно использование в качестве

отвердителей различных термопластичных пленкообразователей /13/.

Так как ранее использование наполнителей имело целью только удешевление ЛКМ или придание Пк необходимой толщины, то по мере выявления и изучения особых свойств наполнителей, способствующих улучшению технологических свойств красок и увеличению срока службы Пк, значение наполнителей как функциональных пигментов непрерывно возрастает. ■

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Лакокрасочные материалы / Под ред. Четфилда Х.В. – М.: Химия, 1968. – 640с.
2. Кемалов Р.А., Степин С.Н., Кемалов А.Ф. и др. Улучшение качества битумных лаков модифицированием исходного битума // Нефтепереработка и нефтехимия. 2001. – №2. – с.22-25.
3. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Дияров И.Н., Ганиева Т.Ф. Использование битумных лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлических конструкций и оборудования // Материалы IV международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия 2002», Нижнекамск, 2002. – с.55-56.
4. Ермилов П.И., Индейкин Е.Р., Толмачев И.А. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы. Л.: Химия, 1987. 200 с.
5. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Степин С.Н., Дияров И.Н. Пигментирование битум-полимерного лакокрасочного материала порошком окатышей // Наука и технология углеводородов. – 2003. – №4. – с.65-67.
6. Унгер Ф.Г., Андреева Л.Н. Парамагнетизм НДС и природа асфальтенов. –М., 1986. – 29с. – (Предпринт ТФ СО АН СССР).
7. Кемалов Р.А. Модифицированные специальные битумы и лакокрасочные материалы на их основе – Дисс.канд.техн.наук. К.: КГТУ, 2003. 186с.
8. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Степин С.Н., Дияров И.Н. Пигментирование битум-полимерного лакокрасочного материала порошком окатышей // Наука и технология углеводородов. – 2003. – №2. – с.65-67.
9. Патент РФ № 2206589 «Краска и способ получения битума для краски» / Кемалов А.Ф., Кемалов Р.А., Ганиева Т.Ф. и др. // Бюлл.изобр. – 2003. – №17.
10. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Дияров И.Н., Ганиева Т.Ф. Использование битумных лакокрасочных материалов для антикоррозионной защиты металлических конструкций и оборудования // В материалах IV международной конференции по интенсификации нефтехимических процессов «Нефтехимия 2002», Нижнекамск, 2002. – с.55-56.
11. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Степин С.Н., Дияров И.Н. Армирование органодисперсной структуры тугоплавкого битума порошком окатышей // В материалах XVII Менделеевского съезда, Казань, 2003. – с.406.
12. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф. и др. Улучшение свойств лакового специального битума на стадии его получения // Химия технологии топлив и масел. – 2003 – №5. – с.35-36.
13. Кемалов Р.А., Кемалов А.Ф., Дияров И.Н. Разработка основ физико-химических технологий модифицирования битумных изоляционных материалов полимерными наполнителями // В материалах юбилейной и практической конференции «Состояние и перспективы развития ОАО «КазаньОргсинтез», Казань, 2003. – с.324.

№ п/п	Показатели	Значения	
		Р*	П**
1	Адгезия по ГОСТ 15140-78, баллы	1-1,539	-
2	Твердость, усл.ед.	0,065-0,1	0,1
3	Блеск, mА	0,272-0,311	-
4	Прочность при изгибе, мм	1-2,002	1
5	Адгезия по ISO 4626, кгс/см²	16,364-18,182	-
6	Твердость после водонасыщения, усл.ед.	0,081-0,104	-

*Разработанный состав БЛМ

**По ГОСТ 312-79 на лак БТ 5100

Табл. 5 Физико-механические свойства БЛМ